СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 8, 2021

Электронная и зондовая микроскопия и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов

Изучение биогибридных материалов на основе биополимеров и карбоната кальция методами растровой электронной микроскопии

А. А. Мельникова, Р. А. Камышинский, А. В. Комова, А. П. Руденко, З. Б. Намсараев 1070

Различия в кинетических характеристиках зарядки сегнетоэлектриков и диэлектриков при ионном облучении

К. Е. Озерова, А. А. Татаринцев, Э. И. Рау, К. Ф. Миннебаев, С. В. Зайцев 1074

Комбинированная микроскопия сегнетоэластических кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$

Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова 1082

Нанопроволоки из сплавов FeCo и FeNi: получение, микроскопия и свойства

Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко, В. М. Каневский, А. Р. Гилимьянова, В. П. Менушенков, Е. С. Савченко 1090

Агломерация ансамблей серебряных нанопроволок, полученных методом шаблонного синтеза

Н. П. Ковалец, Е. П. Кожина, И. М. Долуденко, И. В. Разумовская, С. А. Бедин, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский 1097

Слоевые нанопроволоки: синтез, микроскопия и применение для генерации ТГц-излучения

Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко, С. Г. Чигарев, Е. А. Вилков, А. Э. Муслимов, Д. А. Черкасов, А. И. Панас 1102

Исследования вакансионной структуры монокристаллов TiS_3

В. И. Бондаренко, И. Н. Трунькин, И. Г. Горлова, Н. Б. Болотина, А. Л. Васильев 1109

Структура и динамика молекулярных систем

Структурная единица для описания некристаллографической симметрии углеводородных цепей – компонентов молекул фосфолипидов

А. Л. Рабинович, А. Л. Талис 1116

Управление агрегацией дифильных спиропиранов в монослоях Ленгмюра

О. А. Райтман, Е. В. Райтман, Н. Л. Зайченко, Г. В. Любимова, А. А. Щербина, А. В. Любимов 1122

Вибрационно-акустическое воздействие на жидкофазную реакцию с кинетической неустойчивостью при ассоциации реагентов

Т. П. Кулагина, Л. П. Смирнов, З. С. Андрианова 1128

Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе

И. В. Третьяков, М. А. Вяткина, А. П. Черевинский, В. И. Солодилов, А. В. Шапагин, Р. А. Корохин, Н. Ю. Будылин, А. В. Кирейнов, Ю. А. Горбаткина 1132

Спиновый обмен как пример обмена тождественных квантовых объектов

Г. Е. Карнаух 1137

О резонансном захвате электронов молекулами вблизи порога ионизации

Р. В. Хатымов, Л. З. Хатымова, М. В. Муфтахов 1142

Оценка коэффициентов диффузии низкомолекулярных ионов в микрофлюидном канале

А. Н. Безруков, Ю. Г. Галяметдинов 1148

Влияние трехспиновых групп на спад свободной индукции и первичное спиновое эхо в линейных полимерах со свободными концами

Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, И. Ю. Голубева 1154

Физика космических лучей

Система отбора событий гамма-телескопа ГАММА-400

А. И. Архангельский, А. М. Гальпер, И. В. Архангельская, А. В. Бакалдин, Ю. В. Гусаков, О. Д. Далькаров, А. Е. Егоров, А. А. Леонов, Н. Ю. Паппе, М. Ф. Рунцо, Ю. И. Стожков, С. И. Сучков, Н. П. Топчиев, М. Д. Хеймиц, И. В. Чернышева, Ю. Т. Юркин 1160

Метод полетной калибровки орбитального телескопа космических лучей ТУС

П. А. Климов, К. Ф. Сигаева, С. А. Шаракин 1165

Исследование характеристик космических лучей предельных энергий радиометодом на частоте 30—35 МГц на Якутской установке

С. П. Кнуренко, И. С. Петров 1169

Некоторые особенности широких атмосферных ливней при регистрации запаздывающих частиц и мюонов, зарегистрированных на установке ШАЛ МГУ

Г. К. Гарипов 1173

Поведение высокоэнергичных магнитосферных электронов в 22—24 циклах солнечной активности

О. Н. Крякунова, А. В. Белов, А. А. Абунин, Н. Ф. Николаевский, М. А. Абунина, У. С. Байдельдинов, С. К. Султангазинов, Б. Б. Сейфуллина, И. Л. Цепакина 1177

Солнечные электроны и протоны во вспышках с выраженной импульсной фазой

А. Б. Струминский, И. Ю. Григорьева, Ю. И. Логачев, А. М. Садовский 1180

Некоторые особенности солнечных протонных событий и длительных гамма-вспышек в 24 цикле солнечной активности

Г. А. Базилевская, Е. И. Дайбог, Ю. И. Логачев, Н. А. Власова, Е. А. Гинзбург, В. Н. Ишков, Л. Л. Лазутин, М. Д. Нгуен, Г. М. Сурова, О. С. Яковчук 1185

Определение момента инжекции протонов в солнечных протонных событиях по их временному ходу

Ю. П. Очелков 1189

Наземное возрастание интенсивности космических лучей на фазе спада 24 солнечного цикла: спектры и анизотропия

М. В. Кравцова, В. Е. Сдобнов 1194

Расчет прохождения солнечных космических лучей через атмосферу Земли для события GLE № 69

Е. А. Маурчев, Ю. В. Балабин, А. В. Германенко, Б. Б. Гвоздевский 1198

Изучение механизма ускорения космических лучей во время солнечных вспышек электрическим полем в токовом слое солнечной короны

А. И. Подгорный, И. М. Подгорный, А. В. Борисенко, Э. В. Вашенюк, Ю. В. Балабин, Н. С. Мешалкина, Б. Б. Гвоздевский 1201

Формирование двухлепестковых световых полей при помощи комбинированных двухсекционных оптических элементов

Д. В. Прокопова, С. П. Котова, С. А. Самагин 1205

Экситонная самоиндуцированная прозрачность в слое полупроводниковых квантовых точек

В. В. Самарцев, Т. Г. Митрофанова, О. Х. Хасанов 1213

Contents

Vol. 85, No. 8, 2021

Electron and probe microscopy, and complementary methods in research of nanostructures and nanomaterials

Scanning electron microscopy study of biohybrid materials based on biopolymers and calcium carbonate

A. A. Melnikova, R. A. Kamyshinsky, A. V. Komova, A. P. Rudenko, Z. B. Namsaraev 1070

Kinetics characteristic differences of the ferroelectrics and dielectric charging under ion irradiation

K. E. Ozerova, A. A. Tatarintsev, E. I. Rau, K. F. Minnebaev, S. V. Zaitsev 1074

Combined microscopy of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ ferroelastic crystals

R. V. Gainutdinov, A. L. Tolstikhina, E. V. Selezneva, I. P. Makarova 1082

FeCo and FeNi alloyed nanowires: obtaining, microscopy and properties

D. L. Zagorskiy, I. M. Doludenko, V. M. Kanevsky, A. R. Gilimyanova, V. P. Menushenkov, E. S. Savchenko 1090

Agglomeration of ensembles of silver nanowires, obtained by the method of template synthesis

N. P. Kovalec, E. P. Kozhina, I. M. Doludenko, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin, Yu. V. Grigoriev, V. M. Kanevsky 1097

Layered nanowires: synthesis, microscopy and application for generation of THz radiation

D. L. Zagorskiy, I. M. Doludenko, S. G. Chigarev, E. A. Vilkov, A. E. Muslimov, D. A. Cherkasov, A. I. Panas 1102

Study of the vacancy structure of TiS_3 single crystals

V. I. Bondarenko, I. N. Trunkin, I. G. Gorlova, N. B. Bolotina, A. L. Vasiliev 1109

Structure and Dynamics of Molecular Systems

Structural unit for characterization of non-crystallographic symmetry of hydrocarbon chains as components of phospholipid molecules

A. L. Rabinovich, A. L. Talis 1116

Control of the aggregation of amphiphilic spiropyrans in Langmuir monolayers

O. A. Raitman, E. V. Raitman, N. L. Zaichenko, G. V. Lyubimova, A. A. Scherbina, A. V. Lyubimov 1122

Vibration-acoustic effect on liquid-phase reaction with kinetic instability in association of reagents

T. P. Kulagina, L. P. Smirnov, Z. S. Andrianova 1128

Effect of polyethersulfone on properties of epoxy resin and wound unidirectional glass fiber reinforced plastics based on it

I. V. Tretjakov, M. A. Vyatkina, A. P. Cherevinskiy, V. I. Solodilov, A. V. Shapagin, R. A. Korokhin, N. Yu. Budylin, A. V. Kireinov, Yu. A. Gorbatkina 1132

Spin exchange as an example of the identical quantum objects exchange

G. E. Karnaukh 1137

On the resonant electron capture by the molecules near the ionization threshold

R. V. Khatymov, L. Z. Khatymova, M. V. Muftakhov 1142

Evaluation of diffusion coefficients of small ions in a microfluidic channel

A. N. Bezrukov, Yu. G. Galyametdinov 1148

Influence of three-spin groups on free induction decay and primary spin echo on linear polymers with free endings

T. P. Kulagina, G. E. Karnaukh, I. Yu. Golubeva 1154

Physics of Cosmic Rays

Event selection system of the GAMMA-400 gamma-ray telescope

A. I. Arkhangelskiy, A. M. Galper, I. V. Arkhangelskaja, A. V. Bakaldin, Yu. V. Gusakov, O. D. Dalkarov, A. E. Egorov, A. A. Leonov, N. Yu. Pappe, M. F. Runtso, Yu. I. Stozhkov, S. I. Suchkov, N. P. Topchiev, M. D. Kheymits, I. V. Chernysheva, Yu. T. Yurkin 1160

Method of the inflight calibration of the orbital telescope TUS

P. A. Klimov, K. F. Sigaeva, S. A. Sharakin 1165

Study of the characteristics of cosmic rays with highest energies by radio method at frequency of 30—35 MHz at the Yakutsk array

S. P. Knurenko, I. S. Petrov 1169

Some features of extensive air showers in the study of muons and delayed particles observed at the MSU EAS array

G. K. Garipov 1173

The behavior of high-energy magnetospheric electrons in 22—24 solar activity cycles

O. N. Kryakunova, A. V. Belov, A. A. Abunin, N. F. Nikolayevskiy, M. A. Abunina, U. S. Baideldinov, S. K. Sultangazinov, B. B. Seifullina, I. L. Tsepakina 1177

Solar electrons and protons in flares with pronounced impulsive phase

A. B. Struminsky, I. Yu. Grigorieva, Yu. I. Logachev, A. M. Sadovskii 1180

Some features of solar proton events and long-duration gamma-ray flares in the 24-th solar cycle

G. A. Bazilevskaya, E. I. Daibog, Yu. I. Logachev, N. A. Vlasova, E. A. Ginzburg, V. N. Ishkov, L. L. Lazutin, M. D. Nguyen, G. M. Surova, O. S. Yakovchouk 1185

Determination of the moment of proton injection in solar proton events by their time profile

Yu. P. Ochelkov 1189

Ground-level enhancement in cosmic ray intensity at the decay phase of 24 solar cycle: spectra and anisotropy

M. V. Kravtsova, V. E. Sdobnov 1194

Calculation of solar cosmic rays propagation through the Earth's atmosphere for the GLE no. 69 event

E. A. Maurchev, Yu. V. Balabin, A. V. Germanenko, B. B. Gvozdevskiy 1198

Investigation of the mechanism of cosmic rays acceleration during the solar flares by the electric field in the current sheet of solar corona

A. I. Podgorny, I. M. Podgorny, A. V. Borisenko, E. V. Vashenyuk, Yu. V. Balabin, N. S. Meshalkina, B. B. Gvozdevskiy 1201

Shaping of two-lobe light fields by means of combined two-section optical elements

D. V. Prokopova, S. P. Kotova, S. A. Samagin 1205

Excitonic self-induced transparency in a layer of semiconductor quantum dots

V. V. Samartsev, T. G. Mitrofanova, O. Kh. Khasanov 1213

Электронная и зондовая микроскопия и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **А. Л. Толстихина**

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1070–1073

УДК 579.6:537.533.35

ИЗУЧЕНИЕ БИОГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2021 г. А. А. Мельникова[1, *], Р. А. Камышинский[1, 2], А. В. Комова[1], А. П. Руденко[1], З. Б. Намсараев[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия*

**E-mail: annfairstar@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Получены новые типы биогибридных материалов, изготовленные с использованием карбонат-образующих бактерий *Sporosarcina pasteurii* и органического матрикса. В качестве органического матрикса использовалась бактериальная целлюлоза, полученная с помощью бактерий *Komagateibacter xylinus*, нити зеленых водорослей *Aegagropila linnaei* и различные виды биополимеров. Морфология полученных материалов охарактеризована методами растровой электронной микроскопии.

DOI: 10.31857/S0367676521080196

ВВЕДЕНИЕ

Биогибридные материалы – композиты, состоящие из различных биологических компонентов, таких как биополимеры, клетки и ткани; а также минералов, керамики, металлов и их оксидов [1]. Примерами природных биогибридных материалов являются известковые и кремниевые образования микроводорослей, раковины моллюсков, зубы и кости животных. Например, зубы морских улиток, представляющие собой сложный композит органического матрикса и гётита, обладают наибольшей прочностью среди всех материалов биологического происхождения [2]. Также в последние годы стала широко использоваться способность микроорганизмов к образованию минералов карбоната кальция для получения таких биогибридных материалов, как биоцемент и самовосстанавливающийся бетон [3].

Изучение природных биогибридных материалов, состоящих из органических соединений и карбоната кальция, показывает, что по своей прочности они превосходят чистый карбонат кальция на 2–3 порядка [4]. Такая прочность достигается благодаря особому расположению органического матрикса относительно минеральной фазы и иерархической организацией биокомпозита от нано- до макроуровня. Материалы подобного уровня организации пока не удается создать искусственно, поэтому разработка таких природоподобных технологий представляет значительный интерес [5, 6].

Одним из способов получения биогибридных материалов является использование комбинаций из различных видов микроорганизмов, способных к образованию минералов и биополимеров. Очевидным, но ранее не использовавшимся способом получения биогибридных материалов, является комбинация бактерий, способных к образованию бактериальной целлюлозы, и бактерий, способных к образованию минералов карбоната кальция. Продукция бактериальной целлюлозы хорошо изучена у бактерий *Komagataebacter xylinus,* ранее известных под устаревшими названиями *Acetobacter xylinum* и *Gluconacetobacter xylinus* [8]. Эта бактерия способна образовывать нити целлюлозы диаметром около 50 нм, при этом в состав нитей не входит лигнин, что обуславливает отличия получающегося материала от лигноцеллюлозы древесного происхождения. Способность к образованию минералов карбоната кальция известна у бактерий *Sporosarcina pasteurii*, которые способны разлагать мочевину при помощи фермента уреазы, при этом в ходе реакции происходит образование углекислоты, реагирующей с присутствующими в среде ионами кальция [3]. Еще одним новым способом получения органического матрикса для образования биогибридных материалов является использование нитчатых водорослей рода *Aegagropila,* ранее известного как

Cladophora. Эти водоросли образуют ветвящиеся нити диаметром 50–200 мкм с высоким содержанием наноцеллюлозы [9].

Целью данной работы являлось получение различных видов биогибридных материалов с использованием карбонат-образующих бактерий *Sporosarcina pasteurii* и различных типов органического матрикса: бактериальной целлюлозы, нитей зеленых водорослей и биополимеров альгината и агара, и их исследование методами растровой электронной микроскопии.

МЕТОДЫ

Используемые организмы и условия их культивирования

Для получения кристаллов карбоната кальция во всех экспериментах использовался штамм бактерии *Sporosarcina pasteurii* ВКПМ-11089, способный разлагать мочевину с использованием уреазы. Клетки *Sporosarcina pasteurii* ВКПМ-11089 культивировали на модифицированной среде ATTC 1376 следующего состава: дрожжевой экстракт – 20 г, трис(гидроксиметил)аминометан – 15.75 г, дистиллированная вода – 1 л, pH 9. Штамм культивировали при температуре 33°C и перемешивании на шейкере Thermo Scientific MaxQ 2000 с частотой колебаний 125 об./мин.

Для получения матрикса биогибридного материала №1 был использован штамм бактерии *Komagataebacter xylinus* ВКПМ B-12431, способный продуцировать бактериальную целлюлозу. *Komagataebacter xylinus* ВКПМ B-12431 культивировали на среде Hestrin-Shramm следующего состава: глюкоза – 20 г, пептон – 5 г, дрожжевой экстракт – 5 г, лимонная кислота – 1.15 г, гидрофосфат натрия – 5 г, дистиллированная вода – 1 л. Штамм культивировали при температуре 33°C и перемешивании на шейкере Thermo Scientific MaxQ 2000 с частотой колебаний 125 об./мин.

Для получения матрикса биогибридного материала № 2 использовалась биомасса нитчатой зеленой водоросли *Aegagropila linnaei*. *Aegagropila linnaei* культивировали на среде следующего состава: $NaNO_3$ – 0.091 г, KH_2PO_4 – 0.0083 г, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0.015 г, NaCl – 0.05 г, $CaCO_3$ – 0.184 г, Na_2CO_3 – 0.02 г, дистиллированная вода – 1 л, pH 8.3. Водоросль культивировали в люминостате при температуре 18°C и постоянном освещении 2000 люкс.

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал № 1

Культуру *Komagataebacter xylinus* высевали на жидкую питательную среду Hestrin-Shramm в чашке Петри и оставляли на 4 дня при температуре 33°C до полного заполнения чашки бактериальной целлюлозой. Далее бактериальную целлюлозу промывали дистиллированной водой, чтобы избавиться от остатков среды Hestrin-Shramm, после чего заливали суспензией культуры *Sporosarcina pasteurii* с концентрацией клеток $6.1 \cdot 10^8$ мл$^{-1}$ и давали клеткам время закрепиться на нитях матрикса. Через 30 мин остатки суспензии сливали, промывали бактериальную целлюлозу дистиллированной водой и заливали цементирующим раствором следующего состава: 3.9 г/л мочевины и 7.215 г/л хлорида кальция. Через час инкубацию с культурой *Sporosarcina pasteurii* и цементирующим раствором повторяли.

Материал получали в течение 3 дней, по 4 цикла каждый день.

Материал № 2

Биомассу водоросли *Aegagropila linnaei* промывали дистиллированной водой, чтобы избавиться от остатков питательной среды. Далее водоросли заливали суспензией культуры *Sporosarcina pasteurii* с концентрацией клеток $6.1 \cdot 10^8$ мл$^{-1}$ и давали клеткам время закрепиться на биомассе. Через полчаса остатки суспензии сливали, промывали биомассу водорослей водой и заливали цементирующим раствором следующего состава: 3.9 г/л мочевины и 7.215 г/л хлорида кальция. Через час повторяли инкубацию с культурой *Sporosarcina pasteurii* и цементирующим раствором.

Материал получали в течение 5 дней, по 4 цикла каждый день.

Материал № 3

1.5% раствором альгината в среде ATTC 1376 разбавляли культуру *Sporosarcina pasteurii* так, чтобы концентрация клеток составила $6.1 \cdot 10^8$ мл$^{-1}$. Тонкий слой промытого дистиллированной водой речного песка (2 мм) заливали приготовленной суспензией клеток и заливали 2% раствором нитрата кальция. Материал на час помещали в цементирующий раствор следующего состава: 18 г/л мочевины и 33.4 г/л хлорида кальция, после чего инкубировали в сушильном шкафу 48 ч при температуре 180°C.

Материал № 4

2.5% раствором агар-агара в среде ATTC 1376 разбавляли культуру *Sporosarcina pasteurii* так, чтобы концентрация клеток составила $6.1 \cdot 10^8$ мл$^{-1}$. В нагретую форму с промытым дистиллированной водой речным песком заливали приготовленную суспензию, хорошо перемешивали и ждали полного застывания агара. Далее материал на час помещали в цементирующий раствор следующего состава: 18 г/л мочевины и 33.4 г/л хлорида каль-

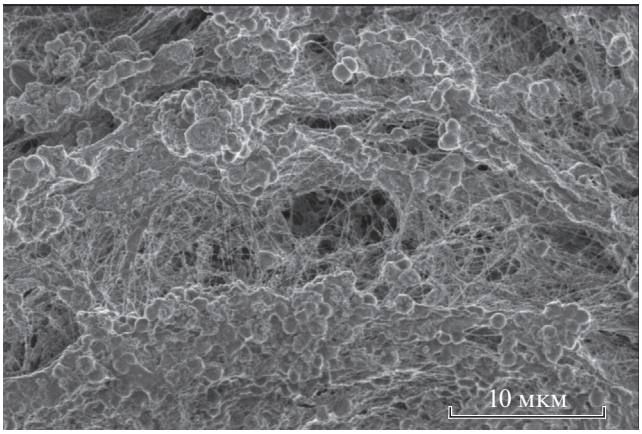

Рис. 1. Биогенные кристаллы карбоната кальция, армированные тонкими нитями бактериальной целлюлозы (материал № 1).

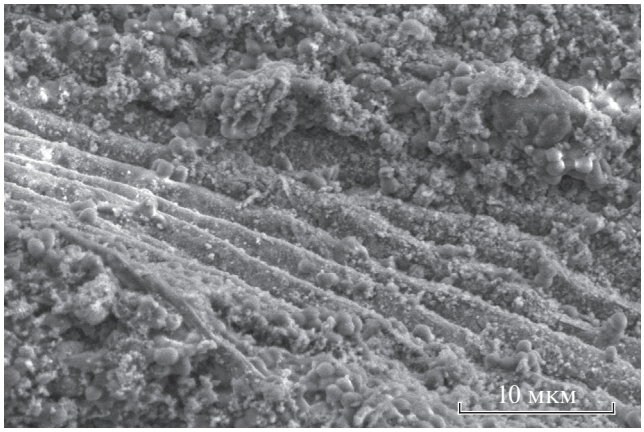

Рис. 2. Кристаллы карбоната кальция на поверхности водоросли *Aegagropila linnaei* (материал № 2).

ция, после чего инкубировали в сушильном шкафу 48 ч при температуре 180°C.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Морфология образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование проводилось с помощью растрового электронно-ионного микроскопа Versa 3D Dual Beam (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDXS (EDAX, США).

Изображения были получены в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных электронов ETD при ускоряющих напряжениях 1 и 10 кВ без напыления дополнительного проводящего слоя. Во избежание накопления заряда на поверхности образца, часть изображений были получены в режиме низкого вакуума с помощью высокочувствительного детектора вторичных электронов LVSED (Low Vacuum Secondary Electron Detector) и детектора вторичных электронов для получения изображений в газообразной среде GSED (Gaseous Secondary Electron Detector) при ускоряющих напряжениях 5 и 10 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В природных условиях бактерии способны инициировать минералообразование посредством смены pH или окислительно-восстановительного потенциала на своей поверхности [3]. Вначале ионы кальция накапливаются на носителе внутри клетки (органический матрикс кокколитов у кокколитофорид или аморфный карбонат кальция у цианобактерий) или вне клетки (белковый S-слой или внеклеточные полисахариды). Формирование сайтов нуклеации минералов карбоната кальция, как правило, обеспечивается наличием отрицательно заряженных групп органических соединений, связывающихся с катионами кальция. После нуклеации образовавшиеся минералы увеличиваются в размерах и срастаются, образуя чехол, или отрываются от поверхности, на которой сформировались. Различные биополимеры могут выступать в роли подложки для формирования кристаллов и служить основой для закрепления клеток, способных инициировать минералообразование.

В ходе работы было получено 4 биогибридных материала. На матриксах материалов находились бактерии *Sporosarcina pasteurii*, которые под воздействием цементирующего раствора образовали вокруг себя кристаллы карбоната кальция.

Материал № 1 был создан с помощью бактерий *Komagataebacter xylinus* и представлял собой матрикс из нитей бактериальной целлюлозы и клеток бактерий. На рис. 1 показаны биогенные минералы карбоната кальция, армированные нитями бактериальной целлюлозы толщиной 30–100 нм. Нити целлюлозы образовали сетку, в которой часть ячеек превышала по размеру клетки бактерий *Sporosarcina pasteurii*. Таким образом, клетки бактерий могут проникать внутрь целлюлозного матрикса и закрепляться внутри него.

Материал № 2 представлял собой матрикс из биомассы зеленых водорослей *Aegagropila linnaei*. На рис. 2 продемонстрировано формирование карбоната кальция на поверхности нитей водорослей в материале № 2, а также визуализированы клетки бактерий *Sporosarcina pasteurii*, инкрустированные минералами карбоната кальция.

Материалы №№ 3 и 4 представляли собой биоцемент на основе речного песка с иммобилизованными клетками *Sporosarcina pasteurii* с кристаллами карбоната кальция на них. В материале № 3 иммобилизующим материалом являлся альгинатный гель, в материале № 4 – агаровый гель.

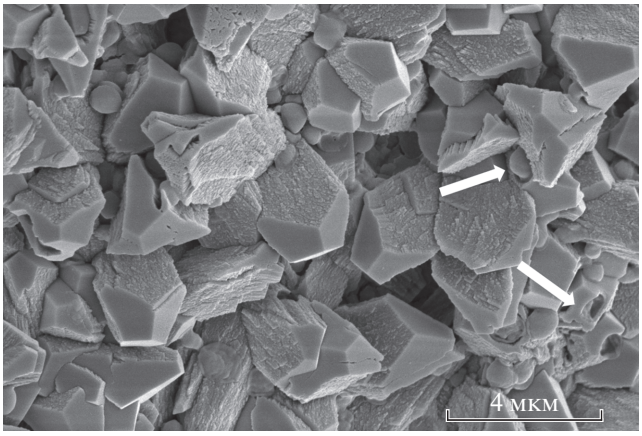

Рис. 3. Клетки *Sporosarcina pasteurii* с образованными вокруг них кристаллами карбоната кальция (материал № 3). Стрелками показаны округлые клетки бактерий, находящихся в углублениях в кристаллах карбоната кальция.

Данные материалы удобны тем, что во время их изготовления можно задать любую форму изделия.

С использованием растровой электронной микроскопии мы показали образование минералов карбоната кальция вокруг клеток микроорганизмов, находящихся в органическом матриксе различного происхождения (рис. 3). Единичные бактерии выступают в качестве центров зарождения кристаллов, постепенно полностью покрываясь кальцитом. Затем мелкие агрегаты прилипают друг к другу, образуя сложные кристаллические сети, постепенно увеличивающие свой объем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенное нами исследование показывает принципиальную возможность совместного использования различных типов организмов, способных к образованию карбоната кальция и биополимеров (бактериальной целлюлозы, нитей зеленых водорослей, альгината и агара) для получения биогибридных материалов.

Работа выполнена при поддержке НИЦ Курчатовский институт (приказ № 1056 от 02.07.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gao J., Maruyama A.* In: Encyclopedia of polymeric nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
2. *Barber A.H., Lu D., Pugno N.M.* // J. Royal Soc. Interface. 2015. V. 12. Art. No. 20141326.
3. *Намсараев З.Б., Мельникова А.А., Руденко А.П., Комова А.В.* // Росс. нанотехнол. 2020. Т. 15. № 1. С. 20; *Namsaraev Z.B., Melnikova A.A., Rudenko A.P., Komova A.V.* // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. No. 1. P. 20.
4. *Kamat S., Su X., Ballarini R., Heuer A.H.* // Nature. 2000. V. 405. P. 1036.
5. *Finnemore A., Cunha P., Shean T. et al.* // Nature Commun. 2012. V. 3. Art. No. 966.
6. *Walsh P.J., Fee K., Clarke S.A. et al.* // Marine Drugs. 2018. V. 16. No. 8. Art. No. 288.
7. *Gao H.L., Chen S.M., Mao L.B. et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. No. 1. Art. No. 287.
8. *Portela R., Leal C.R., Almeida P.L. et al.* // Microbiol. Biotechnol. 2019. V. 12. No. 4. P. 586.
9. *Mihranyan A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. No. 4. P. 2449.

Scanning electron microscopy study of biohybrid materials based on biopolymers and calcium carbonate

A. A. Melnikova[a, *], R. A. Kamyshinsky[a, b], A. V. Komova[a], A. P. Rudenko[a], Z. B. Namsaraev[a]

[a] *National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

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

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

The new types of biohybrid materials have been obtained using carbonate-forming bacteria *Sporosarcina pasteurii* and organic matrix. Bacterial cellulose produced by bacteria *Komagateibacter xylinus*, threads of green algae *Aegagropila linnaei* and different biopolymers have been used as an organic matrix. The morphology of biohybrid materials obtained has been characterized by methods of scanning electron microscopy.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1074–1081

УДК 539.227:537.533.9

РАЗЛИЧИЯ В КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЗАРЯДКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2021 г. К. Е. Озерова[1], А. А. Татаринцев[1], Э. И. Рау[1, *], К. Ф. Миннебаев[1], С. В. Зайцев[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия

*E-mail: rau@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Проведены сравнительные исследования фундаментальных характеристик зарядки классических диэлектриков (ПММА) и сегнетоэлектриков ($LiNbO_3$) при ионном облучении. Эксперименты проводились при облучении образцов ионами Ar^+ с энергией 5–10 кэВ. Показаны как общие закономерности кинетики зарядки, так и типичные различия в характеристиках тока эмитированных ионов, тока смещения (накопления зарядов) и потенциала поверхности. Первой характерной чертой зарядки сегнетоэлектриков является появление дополнительного тока в детектирующих устройствах – тока переполяризации. Второй особенностью является наличие двойного слоя зарядов на поверхности сегнетоэлектриков, существенно влияющего на все кинетические характеристики зарядки.

DOI: 10.31857/S0367676521080214

ВВЕДЕНИЕ

Процессы зарядки диэлектрических материалов при их облучении заряженными частицами вызывают большой интерес в радиационной физике, в космических исследованиях, во многих практических приложениях. Если проблемы зарядки диэлектриков при электронном облучении достаточно широко и полно освещены в литературе, то по ионной зарядке имеется только ограниченное число публикаций [1–7]. Аналогично выглядит ситуация по радиационной зарядке сегнетоэлектриков. Значительное число работ посвящено электронно-зондовой зарядке сегнетоэлектриков, в частности явлению переполяризации вектора спонтанной поляризации в задачах доменной инженерии, т.е. генерации доменов, зависимостям размеров доменов от доз облучения и энергии электронов [8–12]. И лишь единичные исследования касаются непосредственно ионно-лучевой записи одно- и двумерных доменов в полярных кристаллах, в частности $LiNbO_3$ [13–15].

Но в указанных работах не фигурировал такой важный аспект, как кинетика самой зарядки сегнетоэлектрика, проявленная в таких характеристиках, как генерируемых при ионном облучении поверхностных потенциалах, а также токи эмитированных ионов, токи смещения (зарядки) и токи переполяризации. Эти моменты как раз и являются предметом исследования в настоящей работе. При этом будет учитываться такой важный фактор, как изначальное наличие двойного слоя зарядов на поверхности поляризованного сегнетоэлектрика: зарядов поляризации в подповерхностном объеме и компенсирующих зарядов в адсорбирующем слое на поверхности кристалла [16–18].

Известно, что монодоменные сегнетоэлектрики для удовлетворения условия минимума энергии системы должны обладать экранировкой спонтанной поляризации [16]. При этом экранирование для большинства сегнетоэлектриков происходит за счет двух механизмов:

1. "Внутреннее" экранирование за счет носителей заряда – электронов и дырок. Данный механизм экранирования имеет место как для сегнетоэлектриков-полупроводников, так и для чистых диэлектриков.

2. В отсутствие свободных зарядов внутри кристалла (идеальный диэлектрик) экранирование спонтанной поляризации может происходить за счет внешней среды (адсорбция ионов или других заряженных частиц).

Наличие поверхностных электронных уровней может внести существенный или даже определяющий вклад в экранирование, и таким образом для сегнетоэлектриков $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ и других справедливы оба механизма экранирования [16]. Изначально на Z-срезе находятся экранирующие заряды: внутренние с эффективной поверхностной плотностью зарядов σ_i, а также внешние с плотностью σ_o. Такое распределение зарядов создает в экранирующем объеме толщиной l_d поле: $E_e = \sigma_0/2\varepsilon\varepsilon_0 + |P_s - \sigma_i|/2\varepsilon\varepsilon_0$, которое будет вызывать поляризацию этого экранирующего слоя с эффективным вектором поляризации P_e. Толщина области пространственного заряда определяется концентрацией свободных носителей заряда $l_d \sim n_0^{-1/2}$. Согласно [19] дебаевская длина экранировки в системе может быть рассчитана по следующему выражению $l_D = \sqrt{\frac{kT\varepsilon_k}{16\pi e^2 n_s}} \cdot \ln\left(\frac{n_s}{n_i}\right)$, где ε_k – диэлектрическая проницаемость в точке Кюри, n_i – концентрация электронов в квазинейтральной области кристалла, n_s – концентрация электронов в области изгиба зон (экранирующий слой). При этом n_s может быть определено из формулы $n_s = n_i\exp[e\Delta\chi/kT]$, где $e\Delta\chi$ – величина изгиба зоны. Для ниобата лития в работе [20] приводится значение $n_s = 10^{19}$–10^{21} см$^{-3}$, что дает значение l_D, порядка 100–400 нм при $e\Delta\chi = 0.4$ эВ. Таким образом, основная зарядка при облучении ионами Ar^+ с энергией до 10 кэВ будет происходить в слое, в котором нет исходного вектора спонтанной поляризации. В этом верхнем слое, согласно [20], будет образовываться экранирующее деполяризующее поле 10^4–10^5 В/см, что совпадает с оценками [19].

Наличие такого диэлектрического слоя на поверхности сегнетоэлектрика сказывается на процесс локальной переполяризации вектора спонтанной поляризации и образовании доменов. Так в работе [21] авторы указывают, что максимальное поле, находящееся на расстоянии от доменной стенки, равном толщине диэлектрического слоя, приводит к образованию нанодоменов перед движущейся стенкой [22, 23]. Таким образом, формирование периодической доменной структуры может быть обусловлено существованием эффективного диэлектрического слоя с толщиной, равной расстоянию между краем области пространственного заряда и поверхностью ниобата лития (около 1 мкм, что несколько больше наших оценок) [18]. При этом в [24] указывается, что доменная структура в виде полос образована со средним периодом, равным 110 нм. И именно такое значение может быть связано с толщиной внутреннего диэлектрического слоя в конгруэнтном ниобате лития.

Как отмечается в работе [25] процесс переключения вектора спонтанной поляризации и образования доменов облегчается за счет процессов зарождения (нуклеация) и прорастания множества доменов. В качестве примера можно привести $BaTiO_3$, в котором экспериментальное значение коэрцитивного поля равняется 1 кВ/см, а расчетное 195 кВ/см. При этом стоит подчеркнуть, что процесс зародышеобразования доменов возникает в основном на поверхностных дефектах. Так в статье [26] приводятся данные о том, поле переключения образца ниобата лития, легированного магнием, составило 46 кВ/см, что примерно в пять раз меньше, чем коэрцитивное поле конгруэнтного кристалла ниобата лития и согласуется с результатами работы [27]. На влияние на процесс переполяризации поверхностных дефектов указывалось в исследовании [28], где исходный образец $LiNbO_3$ покрыт тонким диэлектрическим материалом, обладающим очень высокой концентрацией ловушек, что позволяло локализовывать падающие электроны в очень ограниченном объеме слоя. В результате захвата заряда в диэлектрическом слое, находящемся на поверхности сегнетоэлектрического кристалла, возникало сильное электрическое поле, достаточное чтобы вызвать инверсию вектора спонтанной поляризации и образование домена в объеме $LiNbO_3$. Эти домены прорастали на 350 мкм вглубь кристалла. В [28] подмечалось, что при облучении образца электронным пучком сплошной области, возникающий домен состоит из многочисленных нанодоменных областей. Практически мгновенное зарождение большого количества маленьких доменов с плотностью, достигающей 1000 мм$^{-2}$ после приложения переключающего поля, было показано в более ранней работе [29]. При этом отмечалось, что величина тока переполяризации, регистрируемого в процессе эксперимента пропорциональна площади возникших доменов, и каждый элементарный акт перестройки доменной структуры – слияние доменов или быстрый рост ступеней – сопровождается генерацией элементарного импульса тока переключения. На значительное влияние площади возникших доменов и скорости движения доменной стенки на ток переполяризации указывается в теоретической работе [30].

Таким образом, поле, достаточное для локального переключения вектора спонтанной поляризации и образования доменов меньше, чем коэрцитивное поле материала сегнетоэлектрика. Количество зарождающихся доменов может быть достаточно большое [29], а основой вклад в регистрируемый ток переключения поляризации бу-

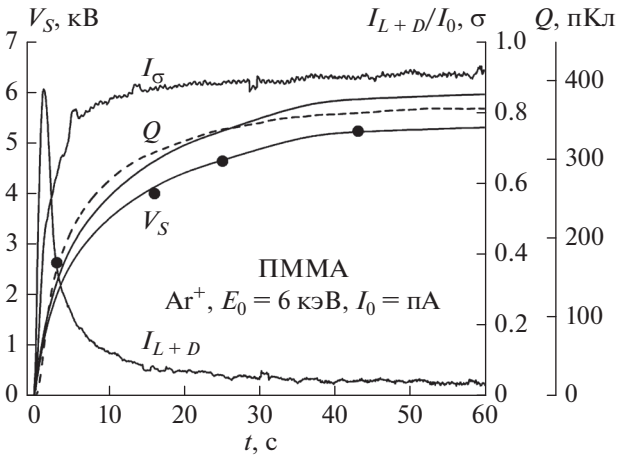

Рис. 1. Кинетические характеристики зарядки полимерного диэлектрика ПММА под воздействием ионного облучения: потенциала поверхности V_s, токов утечки и смещения I_{L+d}, тока эмиттированных ионов I_σ. Аккумулированный заряд $Q(t)$ представлен двумя характеристиками.

дет вносить увеличивающаяся эффективная площадь зарожденных доменов в основном за счет срастания доменов. В виду того, что в представленных в [28] экспериментах облучается исходно поверхностный экранирующий слой конгруэнтного сегнетоэлектрика, то влияние исходного среза монодоменного сегнетоэлектрика ($-Z$-среза и $+Z$-среза) не оказывает влияние на результирующие токовые и зарядовые характеристики. При этом, будет образовываться большое число неглубоких нанодоменов в области облучения (преимущественно из поверхностных дефектов), а при дальнейшем накоплении заряда они будут расти и объединяться в более крупные. Такое слияние зародышей исходных доменов будет давать основной вклад в полученные токовые характеристики с подложки образца, что указывается в работах [29, 30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальное исследование процесса зарядки сегнетоэлектриков при ионном облучении проводилось с использованием комплексного метода, опубликованного в работах [6, 7]. В процессе эксперимента исследовались основные токовые характеристики – токи эмиссии $I_\sigma(t)$, токи смещения, переполяризации и утечки $I_{L+D}(t)$, а также регистрировались энергетические спектры вторичных ионов и их сдвиги по энергетической шкале в процессе зарядки. При этом для предотвращения засева вторичными электронами области положительной зарядки в ионной пушке были использованы три диафрагмы. По сдвигу спектра вторичных ионов определялась зависимость потенциал поверхности от времени облучения $V_S(t)$. Методика одновременного измерения основных параметров зарядки диэлектриков реализована в вакуумной камере с источником ионов дугового типа с двойным уплотнением плазмы (дуоплазматрон Арденне). Ускоряющее напряжение ионного пучка Ar^+ в процессе эксперимента могло варьироваться от $E_0 = 1$ до 10 кэВ.

В качестве образца для исследования зарядовых характеристик классического диэлектрика был выбран образец полимерного резиста ПММА (полиметилметакрилат). Выбор продиктован тем, что полимерные пленки используется иногда в качестве покрытия при создании двухмерных решеток доменов на поляризованных сегнетоэлектриках [18]. Размеры массивного образца $10 \times 10 \times 0.5$ мм, диэлектрическая константа $\varepsilon_r \approx 2.6$, удельное сопротивление $\rho_r = 10^{13}$ Ом · см, плотность $\rho_m = 1.2$ г · см^3. Результаты экспериментов представлены на рис. 1. На нем приведены временные зависимости потенциала заряжающей поверхности V_S, ток эмиттированных положительных ионов I_σ, интегральный ток с подложки I_{L+d}. Необычное поведение коэффициента эмиссионной характеристики $\sigma \approx 1$ может быть вызвано, как предположено в [7], двумя причинами. Во-первых, усилением коэффициента упругого отражения ионов при росте V_S, т.е. при уменьшении энергии падающих ионов $E_L = E_0 - qV_S$ по мере зарядки поверхности. Второй возможной причиной может быть ионизация вторичных нейтральных распыленных атомов вещества в поле зарядов над поверхностью образца.

Для дальнейшего изложения нам потребуется знание величины аккумулируемого заряда $Q(t)$. Это значение находится из экспериментальных графиков следующим образом. Примем, что в равновесном состоянии насыщения процесса зарядки ток утечки $I_L = 0$. Тогда накопление заряда в образце находится при интегрировании тока смещения I_d: $Q = \int_0^{t_0} I_d(t)dt$. По второму варианту $Q(t)$ находится из экспериментального графика $V_S(t)$ по соотношению для равномерно заряженной плоскости в свободном пространстве: $V_s = Q/\varepsilon_0\varepsilon_r a$, где a – линейный размер стороны заряженного участка, ε_0, ε_r – диэлектрические константы вакуума и материала диэлектрика соответственно. Оба вычисленных значения Q приведены на рис. 2*а*. Как видно, они довольно хорошо совпадают друг с другом, что говорит о правильности выбранного алгоритма определения зарядов $Q(t)$.

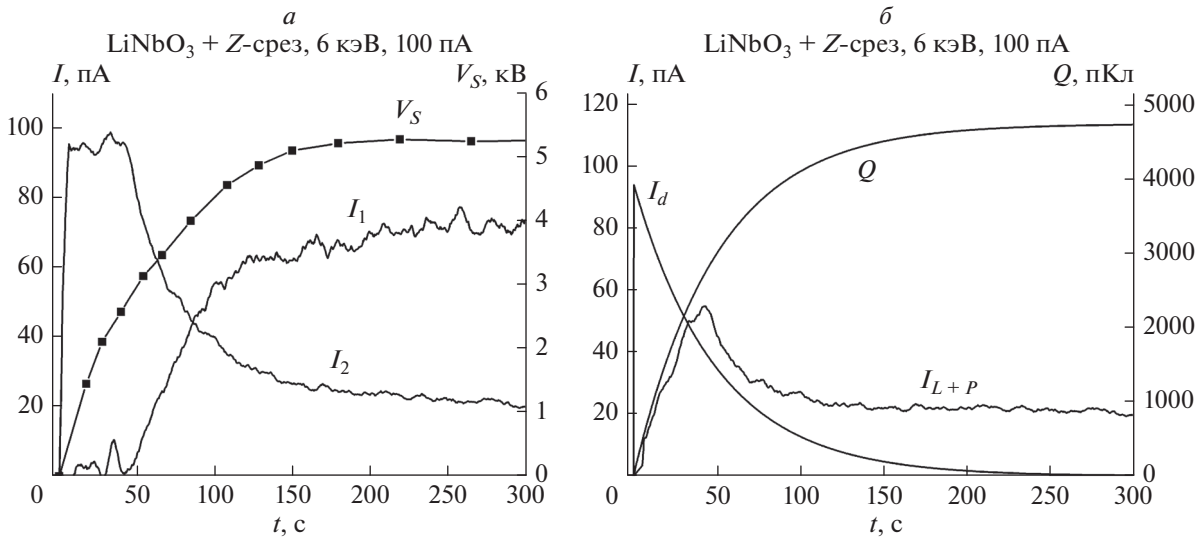

Рис. 2. Экспериментально измеренные зависимости потенциала $V_s(t)$, токов с полусферического коллектора I_1 и I_2 с подложки образца-сегнетоэлектрика $LiNbO_3$ +Z-среза (*а*). Рассчитанные значения аккумулированного заряда Q, токов смещения I_d и сумма тока утечки и поляризации I_{L+p} (*б*).

В качестве сравнительного образца классического сегнетоэлектрика нами выбран кристалл $LiNbO_3$ +Z-среза. Размеры кристалла 10 × 10 × × 0.5 мм, $\varepsilon_r = 45$, $\rho_m = 4.62$ г · см^3, $\rho_r = 10^{13}$–10^{14} Ом · см, поляризации $P_S = 10^{-4}$–10^{-5} Кл · см$^{-2}$, коэрцитивное поле $F_c = 2 \cdot 10^5$ В · см$^{-1}$ [20]. Облучение проводилось ионами Ar^+ энергией $E_0 =$ = 6 кэВ, током $I_0 = 0.1$ нА, площадь облучения 10^{-2} см^2. Экспериментальные зависимости поверхностного потенциала $V_S(t)$, тока I_1 с полусферического коллектора и тока I_2 с подложки образца представлены на рис. 2*а*. Видны разительные отличия представленных характеристик от данных на рис. 1. Причиной различия является тот факт, что детектируемый экспериментально сигнал I_1 не является для сегнетоэлектрика чистым током эмиттированных ионов I_σ, а ток I_2 с подложки не является в чистом виде током смещения I_d. В данном случае имеем суперпозицию токов $I_1 = I_\sigma + I_p$, $I_2 = I_d + I_L + I_p$, где I_p есть ток поляризации-деполяризации участка, облучаемого ионами. Чтобы выделить вклады токов I_σ, I_d и $I_L + I_p$ по отдельности, поступим следующим образом. Из экспериментального графика $V_S(t)$ находим зависимость $Q(t) = V_S(t)C(t) = V_S(t)\pi a^2(t)\varepsilon_0\varepsilon_r/h$, где h – толщина образца. Площадь облучаемого образца несколько увеличивается за счет дрейфа зарядов по поверхности, т.е. за счет роста параметра $a(t)$. Затем определяем ток смещения (аккумуляции) зарядов $I_d = \partial Q(t)/\partial t$, и токи утечки и переполяризации $I_{L+P} = I_2 - I_d$. Все рассчитанные таким образом характеристики представлены на рис. 2*б*. Таким образом, при трактовке экспериментов следует подходить с осторожностью при определении взаимосвязанных и взаимозависимых характеристиках зарядки сегнетоэлектриков, особенно при определении поглощенных доз облучения потоками заряженных частиц.

МОДЕЛЬ ЗАРЯДКИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ И ОБЪЯСНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для построения модели зарядки и переполяризации сегнетоэлектрика ниобата лития при ионном облучении рассмотрим область, в которой происходит зарядка. Так как глубина проникновения ионов Ar^+ при энергиях ≤10 кэВ, рассчитанная с использованием SRIM, менее 10 нм, то зарядка осуществляется только в этом верхнем слое.

Исходно сегнетоэлектрик содержит три поверхностные плотности заряда: внутреннюю плотность зарядов σ_i экранирования, внешнюю с плотностью σ_o (за счет адсорбированных частиц), а также заряд, обусловленный спонтанной поляризации P_S (рис. 3*а*). Эта распределенная система зарядов вызывает внутреннее поле величиной порядка 10^4–10^5 В/см [19, 20]. Для энергии первичных ионов Ar^+ $E_0 < 10$ кэВ глубина проникновения будет меньше, чем глубина слоя экранировки $R < l_D$. Таким образом, зарядка будет происходить в целом в области сегнетоэлектрика, где вектор спонтанной поляризации P_S будет экранирован. В начальный момент не будет значительного ухода

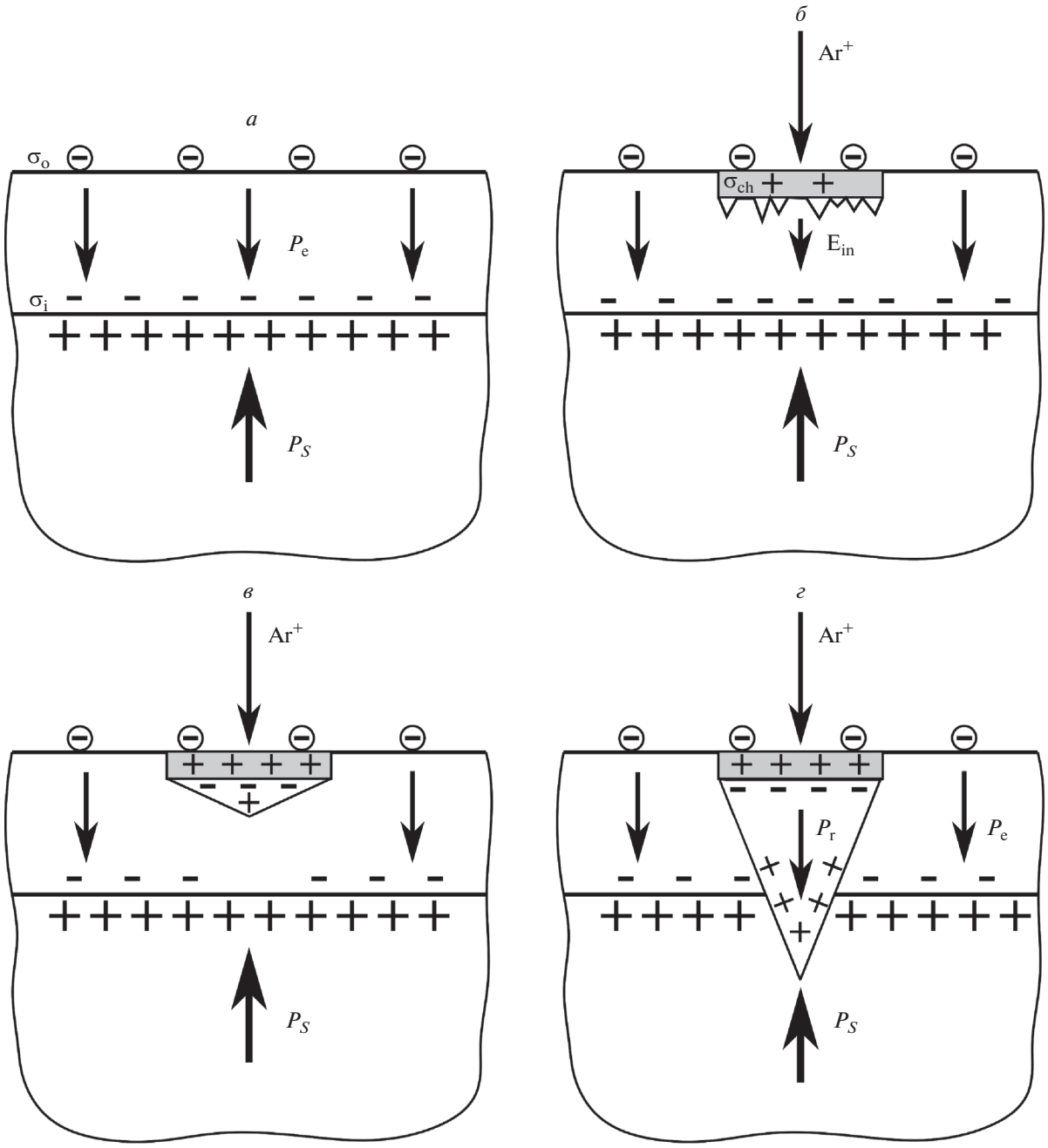

Рис. 3. Схема зарядки +Z среза $LiNbO_3$ и зарождения доменов при поляризации: исходный +*Z*-срез (*а*), начало облучения (*б*), зарождение домена (*в*), этап прорастания домена (*г*).

внешних экранирующих зарядов при увеличении потенциала зарядки (рис. 3*б*). При дальнейшем накоплении заряда положительная подрешетка сегнетоэлектрического кристалла будет смещаться дальше от области накопления заряда в объеме облучения, а отрицательная подрешетка будет наоборот, смещаться ближе к области облучения. При этом может зарождаться большая группа доменов, способная прорасти до противоположной стороны, как по отдельности, так и в результате их срастания. Хотя, ожидается, что здесь также преобладает срастание доменов, в результате которого будут генерироваться импульсы тока, объединяющиеся в общий ток переключения [29, 30] (см. рис 2). При этом вклад тока поляризации в процессе срастания нанодоменов в измеряемые

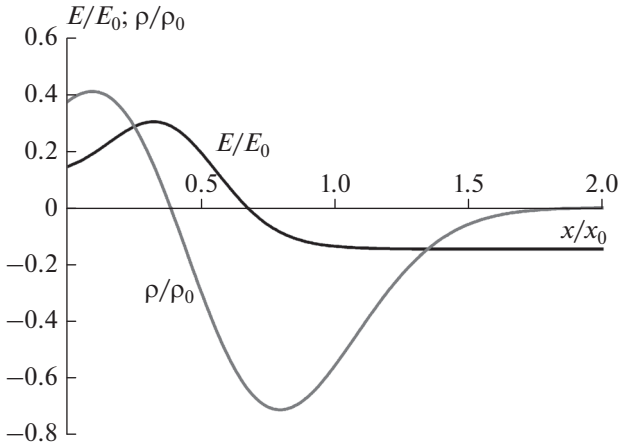

Рис. 4. Распределение по глубине образца плотности зарядов ρ/ρ_0 и электрического поля E/E_0 в двухслойной модели заряженных сегнетоэлектриков при параметрах распределения $A = 0.5$, $B = 3.33$.

токовые характеристики становиться нулевым, и соответствующие токовые характеристики принимают вид, близкий к классическому диэлектрику [6, 7]. Прорастание же домена вглубь не вносит существенного вклада в токовые характеристики главным образом из-за того, что скорость движения доменных стенок вглубь значительно меньше, чем скорость доменных стенок в процессе срастания доменов [29]. В дальнейшем, большое число нанодоменов может слиться в один домен (рис. 3*в*). При дальнейшем накоплении заряда такой домен может прорастать значительно глубже, чем область толщины слоя, экранирующего вектор спонтанной поляризации (см. рис. 3*г*). Здесь возникает доменная стенка “голова-к-голове”, способная перемещаться в сильном поле [31]. И таким образом конечная глубины прорастания домена будет определяться итоговым полем, созданным в результате положительной зарядки сегнетоэлектрика.

Что касается нахождения распределения поля в облучаемой зоне сегнетоэлектрика, то следует учитывать двухслойное распределение плотности зарядов ρ в приповерхностной области. Так для $+Z$-среза $LiNbO_3$ у поверхности чистого образца расположен слой положительных зарядов, а над поверхностью адсорбируется экранирующий слой ионов с отрицательным зарядом. Для определения электростатических полей E в таких двухслойных (в том числе дипольных) системах обычно применяется уравнение Пуассона:

$$\frac{dE(y)}{dy} = \frac{\rho(y)}{\varepsilon_0\varepsilon_r}; \quad E(y) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\int \rho(y)dy,$$

где $\rho(y)$ – нормированное распределение плотности зарядов по глубине x в образце. В настоящей работе примем следующую аппроксимацию распределения $\rho(y)$:

$$\frac{\rho(y)}{\rho_0} = \left(A - By^2\right)\exp\left[-B(y - 1/B)^2\right],$$

где ρ_0 – плотность зарядов на поверхности, а за x_0 принимаем значение глубины, где происходит смена знаков зарядов, то есть $y = x/x_0$.

Решение уравнения Пуассона приводит к следующему выражению для распределения поля, нормированного на его значение на поверхности:

$$\frac{E(y)}{E_0} = \frac{(By+1)\exp\left[-(By-1)^2/B\right]}{2B} - \frac{\sqrt{\pi}\left[(2A-1)B-2\right]\mathrm{erf}\left[(1-By)/\sqrt{B}\right]}{4B^{3/2}},$$

где A и B – подгоночные параметры, зависящие от материала образца и параметра x_0. На рис. 4 приводятся в качестве примера распределения ρ/ρ_0 и E/E_0 при параметрах $A = 0.5$, $B = 3.33$. Они качественно довольно хорошо совпадают с аналогичными результатами, приведенными в [32, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе представленных сравнительных результатов комплексного исследования зарядки диэлектрика ПММА и +Z-среза сегнетоэлектрика $LiNbO_3$ при их облучении пучком ионов Ar^+ следуют следующие выводы.

1. Выявлено большое различие в кинетических характеристиках зарядки диэлектриков и сегнетоэлектриков. Оно обусловлено тем, что в процессе зарядки сегнетоэлектрика добавляется существенная компонента токов и зарядов поляризации-деполяризации, отсутствующих для классических диэлектриков.

2. По результатам экспериментальных характеристик зарядки сегнетоэлектрика предложено качественное описание процесса образование локальных доменов в +Z-срезе $LiNbO_3$ под влиянием ионного облучения.

3. Показан алгоритм нахождения истинных характеристик тока эмиттированных ионов, аккумулируемого заряда и тока переполяризации на основе экспериментально измеренных значений поверхностного потенциала и токов с двух детекторов – полусферы и подложки.

4. Предложено аппроксимированное выражение для распределения плотности зарядов в двухслойной модели зарядов, на основе которого из уравнения Пуассона находится распределение электрического поля в поляризованном сегнетоэлектрике.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-02-00813а. Авторы благодарны профессору Волк Т.Р. за полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagatomi T., Kuwayama T., Toshino K. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. Art. No. 104912.
2. *Shi J., Fama M., Teolis B., Baragiola R.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 2888.
3. *Croccolo F., Ricardi C.* // J. Microscopy. 2008. V. 229. P. 39.
4. *Zoory M.J., Mohammed I.A., Alwan B.J.* // J. Chem. Biol. Phys. Sci. 2015. V. 5. P. 2822.
5. *Yogev S., Levin J., Molotskii M. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Art. No. 064107.
6. *Миннебаев К.Ф., Рау Э.И., Татаринцев А.А.* // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 1090; *Minnebaev K.F., Rau E.I., Tatarintsev A.A.* // Phys. Sol. State. 2019. V. 6. No. 6. P. 1013.
7. *Rau E.I., Tatarintsev A.A., Zykova E.Yu. et al.* // Vacuum. 2020. V. 177. Art. No. 109373.
8. *Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V. et al.* // J. Adv. Dielectr. 2018. V. 8. Art. No. 183001.
9. *Kokhanchik L.S., Volk T.R.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 110. P. 367.
10. *Kokhanchik L.S., Borodin M.V., Burimov N.I. et al.* // Ferroelectrics. 2011. V. 411. P. 71.
11. *Shur V.Ya., Chezganov D.S., Smirnov M.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 052908.
12. *Tatarintsev A.A., Markovets K.E., Rau E.I.* // J. Phys. D. 2019. V. 52. Art. No. 115104.
13. *Li X., Terabe K., Hatano H. et al.* // Japan J. Appl. Phys. 2005. V. 44. Art. No. L-1550.
14. *Chezganov D.S., Shur V.Ya., Vlasov E.O. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. Art. No. 082903.
15. *Chezganov D.S., Vlasov E.O., Pashnina E.A. et al.* // Ferroelectrics. 2020. V. 559. P. 66.
16. *Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. Москва: Наука, 1976. 406 с.
17. *Kalinin S.V., Bonnell D.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. Art. No. 125411.
18. *Shur V.Ya., Chezganov D.S., Akhmatkhanov A.R., Kuznetsov D.K.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. No. 23. Art. No. 232902.
19. *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 126 с.
20. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008.
21. *Vlasov E., Chezganov D., Chuvakova M., Shur V.Ya.* // Hindawi Scanning. 2018. V. 2018. Art. No. 780982.
22. *Shur V.Y.* Nucleation theory and applications. Wiley-VCH Verlag, 2005. P. 178.
23. *Shur V.Ya.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. No. 1. P. 199.
24. *Shur V.Ya., Shishkin E., Rumyantsev E. et al.* // Ferroelectrics. 2004. V. 304. No. 1. P. 111.
25. *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применения. М.: Мир, 1981. С. 259.
26. *Chen Y., Yan W., Guo J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 212904.
27. *Mizuuchi K., Morikawa A., Sugita T., Yamamoto K.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 6585.
28. *Glickman Y., Winebrand E., Arie A., Rosenman G.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. Art. No. 011103.
29. *Шур В.Я., Николаев Е.В., Шишкин Е.И. и др.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 11. С. 2055; *Shur V.Ya., Nikolaev E.V., Shishkin E.I. et al.* // Phys. Sol. St. 2002. V. 44. No. 11. P. 2151.
30. *Масловская А.Г., Барабаш Т.К.* // Поверхн. Рентг., синхротр., нейтрон. иссл. 2012. № 1. С. 42; *Maslovskaya A.G., Barabash T.K.* // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron. Neutron. Tech. 2012. V. 6. No. 1. P. 37.
31. *Eliseev E. A., Morozovska A. N., Svechnikov G.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 23. Art. No. 235313.
32. *Meyza X., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 5384.
33. *Cazaux J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 731.

Kinetics characteristic differences of the ferroelectrics and dielectric charging under ion irradiation

K. E. Ozerova[a], A. A. Tatarintsev[a], E. I. Rau[a, *], K. F. Minnebaev[a], S. V. Zaitsev[a]

[a] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 199911 Russia*

**e-mail: rau@phys.msu.ru*

Comparative studies of the fundamental characteristics of charging classical dielectrics (PMMA) and ferroelectrics ($LiNbO_3$) under ion irradiation have been carried out. The experiments were carried out by irradiating the samples with Ar^+ ions with an energy of 5–10 keV. Both general regularities of the charging kinetics and typical differences in the characteristics of the ion emission current, displacement current (charge accumulation), and surface potential are shown. The first characteristic feature of charging ferroelectrics is the appearance of an additional current in the detecting devices – polarization reversal current. The second feature is the presence of a double layer of charges on the surface of ferroelectrics, which significantly affects all kinetic characteristics of charging.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1082–1089

УДК 538.911

КОМБИНИРОВАННАЯ МИКРОСКОПИЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$

© 2021 г. Р. В. Гайнутдинов[1], А. Л. Толстихина[1, *], Е. В. Селезнева[1], И. П. Макарова[1]

[1]Федеральное государственное учреждение
"Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия

*E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Методами оптической поляризационной и атомно-силовой микроскопии выполнены исследования суперпротонных кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в сегнетоэластической фазе для получения данных об их реальной структуре. Рассмотрены двойниковые структуры на сколах, параллельных и перпендикулярных плоскости (001) высокотемпературной параэластической фазы, и их корреляция с атомной структурой кристаллов.

DOI: 10.31857/S036767652108007X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования кристаллов-суперпротоников, начатые в Институте кристаллографии РАН, привели к получению целого ряда новых соединений $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4; $AO_4 = SO_4$, SO_4, HPO_4) с высокой протонной проводимостью, близкой к проводимости расплавов этих соединений. Все эти кристаллы имеют аналогичный структурный механизм проводимости, которая возникает благодаря образованию качественно новой системы водородных связей при прохождении через фазовый переход [1, 2], и перспективны для применения в качестве протонообменных мембран в твердотельных топливных элементах, работающих при умеренных температурах (370–520 K) [3, 4], а также для разработки других электрохимических устройств.

Создание новых функциональных материалов с прогнозируемыми характеристиками базируется на фундаментальных исследованиях структурной обусловленности изменения физических свойств, включая механизмы появления протонной проводимости в суперпротонных фазах. Привлечение высокоразрешающих методов электронной и зондовой микроскопии к изучению этих материалов необходимо для дополнения и верификации результатов рентгеноструктурных исследований и для установления влияния изменений реальной структуры на физические свойства, что важно с точки зрения практических применений. Для кристаллических слоев суперпротоника $CsHSO_4$, нанесенных на металлическую подложку, была продемонстрирована информативность данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) с переменным температурным возбуждением образца в сочетании с вольт-амперными характеристиками (ВАХ) в целях изучения обратимых и необратимых электрохимических процессов [5]. Со своей стороны, микроскопия пьезоэлектрического отклика позволяет установить связь между структурными фазовыми переходами в объеме и твердофазными процессами в поверхностном слое кристаллического материала, что было показано нами при низкотемпературных измерениях *in situ* суперпротонных кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ [6].

Данная работа посвящена АСМ-исследованию реальной структуры одного из представителей семейства твердых кислых солей – соединения $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$. Этот кристалл представляется интересным объектом для применения электрических методик АСМ, поскольку в нем наблюдается последовательность структурных фазовых переходов с изменением симметрии фаз: параэластическая тригональная с пр. гр. $R\bar{3}m$ (фазовый переход при $T > 322$ K [7]); параэластическая тригональная с пр. гр. $R\bar{3}$ (переход при $T > 302$ K [7]); сегнетоэластическая триклинная $P\bar{1}$ (при 296 K [8]); сегнетоэластическая моноклинная $C2/c$ [9] (переход при $T < 279$ K [10]); сегнетоэлектрическая моноклинная Cc [11] (переход при $T < 181$ [12]). Суперпротонная проводимость возникает при переходе из сегнето- в параэластичную фазу. В [13–20] приведены результаты выполненных

ранее оптических исследований двойниковых структур в кристалле $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$.

Следует указать на различия приведенных в публикациях температур фазовых переходов, что, вероятно, обусловлено разными условиями выращивания кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$. С нашей точки зрения, дискуссионным оставалось определение пространственной группы симметрии кристаллов при 296 K как триклинной $P\bar{1}$ [8] с объемом элементарной ячейки V, равным 1/2 объема ячейки при моноклинной симметрии $C2/c$. Вопрос возникает в связи с тем, что при проведении структурного анализа не были зарегистрированы систематические погасания дифракционных отражений, характерные для группы $C2/c$. Отсутствие систематических погасаний может быть связано с наличием неучтенных двойниковых компонент в образце. Как будет показано далее, данные АСМ убедительно свидетельствуют об образовании различных двойниковых микроструктур в кристаллах, определенных как монодоменные на оптическом уровне.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования доменной структуры монокристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ на микро- и макроскопическом уровне с помощью микроскопии пьезоэлектрического отклика и оптической поляризационной микроскопии. Особое внимание уделено поверхности свежего скола, которой в высокотемпературной тригональной суперпротонной фазе соответствует плоскость (001), параллельная слоям тетраэдров SeO_4, формирующих кристаллическую структуру и связывающих их сеткам водородных связей, – далее поверхность (001). Изучение доменной структуры выполнено при комнатной температуре на поверхности (001) и поверхности бокового скола, перпендикулярного плоскости (001) (перпендикулярного слоям SeO_4). Дополнительно использовали проводящую АСМ для контроля температурной динамики поверхностной проводимости на постоянном токе, перпендикулярно поверхности (001).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Прозрачные бесцветные монокристаллы $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ были выращены в ИК РАН медленным испарением насыщенного раствора. Образцы для АСМ были получены свежим сколом параллельно и перпендикулярно плоскости (001) из монокристаллических образцов, отобранных с помощью оптической поляризационной микроскопии. Структура кристалла при комнатной температуре и ориентация межатомных связей относительно кристаллографических направлений показана на рис. 1*а*, 1*б* (построена нами по данным [8]). Расщепление по плоскости (001) кристалла, параллельной слоям селенатных тетраэдров, дает ровную и гладкую поверхность раскола. При разломе кристалла поперек слоев селенатных тетраэдров образуется неровный стеклообразный раскол.

Для наблюдений доменной структуры и оптических свойств была использована станция Linkam LTS420. Нагревательная ячейка станции крепилась на вращающий предметный столик поляризационного стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (model C-Pol) с поляризационной приставкой, позволяющего получать микрофотографии образцов. Нагрев проводился со скоростью 0.4 K/мин в интервале температур 295–343 K.

Исследование образцов было проведено на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны (класс чистоты 5 ИСО (100)). Температура в чистой зоне может поддерживаться в диапазоне 293–343 K с точностью ±0.05 K, а относительная влажность воздуха в диапазоне 30–60% с точностью ±1%. Регистрацию локального пьезоотклика материала проводили в контактном режиме при приложении переменного электрического напряжения амплитудой 4 В и частоты 350 кГц к проводящему зонду. Локальные ВАХ измерялись в диапазоне напряжений –3...+3 В. Кремниевый кантилевер (HA_FM, балка B, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 72$ кГц, жесткость $k = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Рельеф поверхности образцов изучали в контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки. Для ступенчатого нагревания и охлаждения в интервале температур 297–343 K использовали температурный столик микроскопа (NT-MDT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования поведения кристалла при нагреве с помощью оптического поляризационного микроскопа был выколот объемный монодоменный образец (рис. 2*а*). При повышении температуры до 310 K в кристалле был зарегистрирован переход в оптически изотропную фазу (тригональную суперпротонную), после чего образец был нагрет до 343 K, выдержан при этой температуре 40 минут (рис. 2*б*) и охлажден до комнатной температуры (рис. 2*в*). Обратный переход в кристалле из суперпротонной фазы в сегнетоэластическую наблюдается при температуре 308 K.

Методом проводящей АСМ были выполнены измерения проводимости $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ вдоль направления, перпендикулярного поверхности

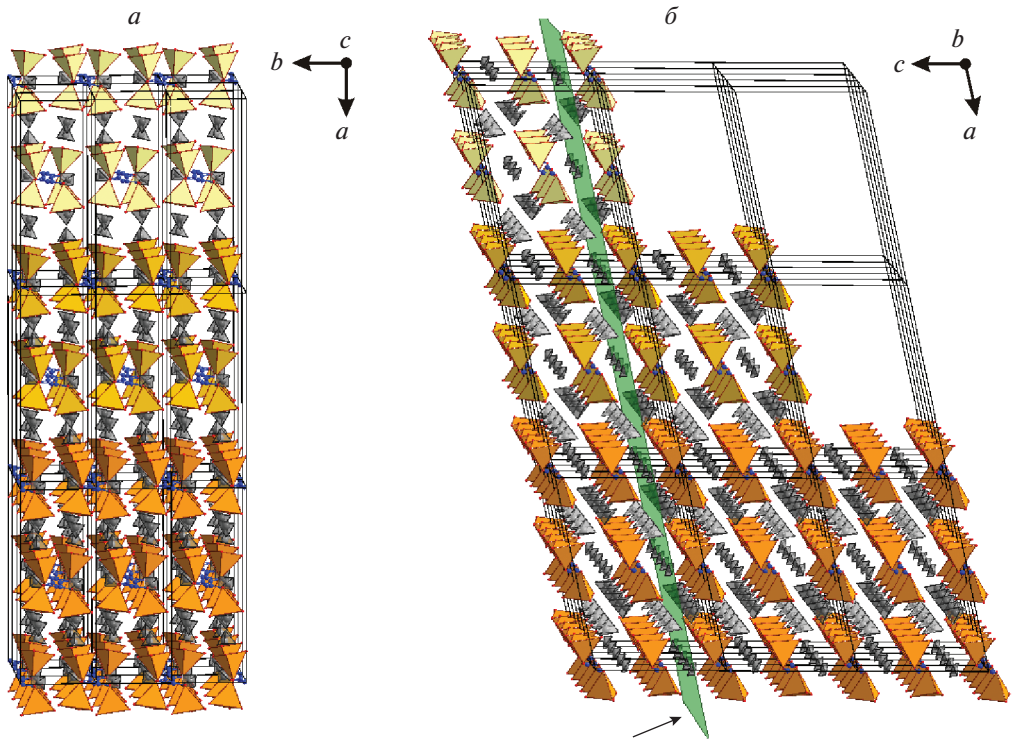

Рис. 1. Модель атомной структуры кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при комнатной температуре в проекции на плоскости *ab* (*а*) и *ac* (*б*). Зеленым цветом показана возможная плоскость двойникования.

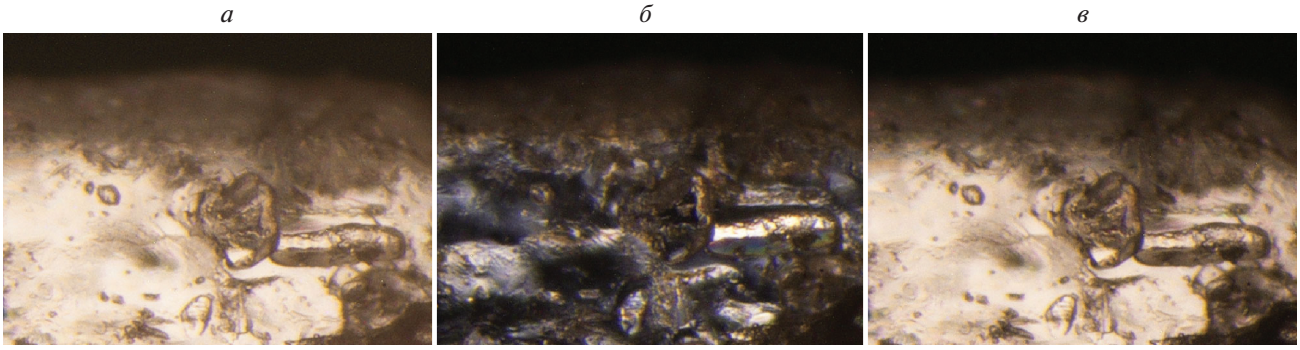

Рис. 2. Микрофотографии фрагмента монокристаллического образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в поляризованном свете при температуре 295 K (*а*), после 40-минутной выдержки при 343 K (*б*) и после охлаждения до 294 K (*в*).

(001), при разной температуре. Они показали, что при 297 K (напряжение +3 В) ток $I = 0.25$ нА, а при 313 K возрастает до $I = 2.7$ нА. Подробные сведения по поверхностной проводимости в интервале температур 296–343 K приведены в нашей работе [21]. Результаты измерений локальных ВАХ согласуются с литературными данными по проводимости в объемном материале [22]. А именно, при фазовом переходе в суперпротонную фазу вдоль направления тройной оси обнаруживается скачок проводимости примерно на порядок величины.

Атомно-силовая микроскопия сегнетоэластических образцов позволила получить новые данные о микрорельефе поверхности и двойниковых микроструктурах. На рис. 3 представлены изображения – топографическое (*а*) и фазы нормального пьезоотклика (*б*) одного и того же участка поверхности (001) образца, не испытавшего термообработку. Видно, что при расколе образуется гофрированная поверхность, как бы несущая следы деформаций сжатия и растяжения в выделенном направлении. Размеры выступов сильно разнятся: ширина изменяется от 1 до 5.5 мкм (сред-

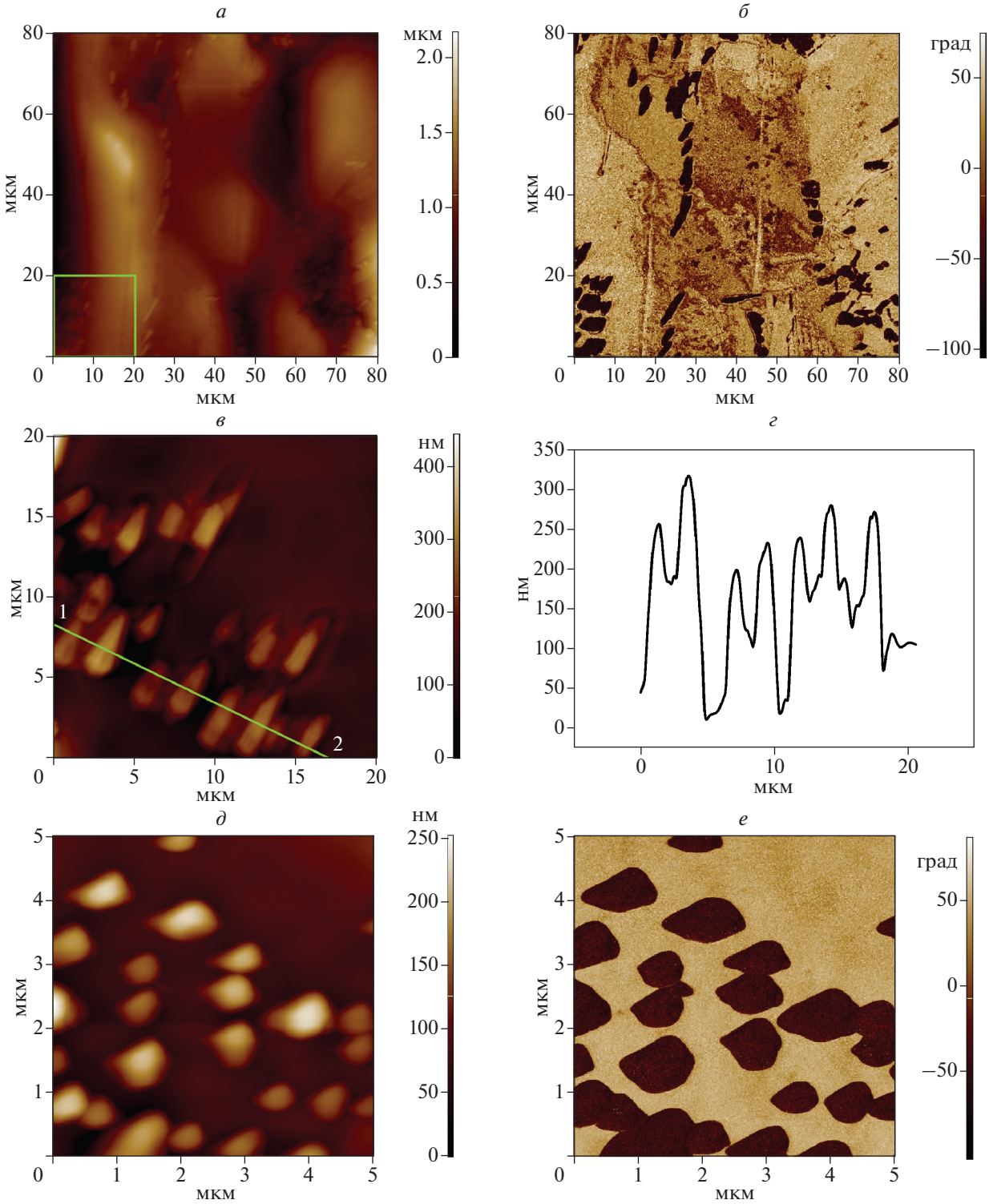

Рис. 3. Изображение одного и того же участка поверхности (001) монокристаллического образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в сегнетоэластической фазе (*а*, *б*): домены с границами, выступающими на поверхности (*в*, *г*, *д*, *е*); топография (*а*, *в*, *д*); фаза нормального пьезоотклика (*б*, *е*); профиль сечения поверхности по направлению 1–2 (*г*).

нее значение около 2 мкм), высота – от 50–80 нм до 200–350 нм (среднее значение около 150 нм).

На монодоменном участке изображения фазы нормального пьезоотклика (светлый контраст, рис. 3*б*) однородность структуры кристалла нарушена мелкими образованиями (темный контраст), организованными в ряды вдоль определенных кристаллографических направлений. Данный режим АСМ, как известно, позволяет визуализировать домены. Смена контраста на фазовом изображении вызвана новой ориентацией кристаллической структуры доменов относительно основной матрицы и изменением пьезоэлектрического модуля. Сегнетоэластические (ориентационные) домены принято рассматривать как частный случай механического двойникования, причем элементами двойникования служат утраченные при переходе элементы поворотной (точечной) симметрии [23]. Поэтому в данном случае мы полагаем, что наблюдаемые образования имеют двойниковую природу. Промежуточный (серый) контраст в локальных областях впадин и выступов поверхности (001) может быть связан с искажениями из-за взаимного влияния топографического и электромеханического сигналов при работе на резонансной частоте.

На топографическом изображении с большим увеличением (выделенный участок на рис. 3*б*) видно, что отдельные микродвойниковые пластинки, выступающие на поверхности (001), имеют хорошо развитую грань в виде параллелограмма. Из профиля сечения по направлению, обозначенным линией 1–2 (рис. 3*в*), следует, что их высота достигает 150–200 нм (рис. 3*г*). На изображении пьезоотклика этим двойниковым образованиям с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры соответствует темный контраст. Появление таких двойниковых микроструктур может быть связано с локальными механическими напряжениями, возникающими при выращивании кристаллов, и при расколе образцов.

Локальное переключение доменной структуры на поверхности (001) можно наблюдать *in situ* под воздействием внешних электрических полей. Так, при подаче на зонд импульса напряжения +10 В, 10 с в поверхностном слое появляются микродвойники одинаковой “ограненной” формы (рис. 3*д*, 3*е*). Их ширина варьируется от 500 до 800 нм (среднее значение около 650 нм), а высота – от 80 до 200 нм (среднее значение около 150 нм). Микродвойники в определенном порядке выступают на плоской поверхности и имеют четкие признаки, отличающие их от остальной поверхности монокристалла, а именно, морфологию и одинаковый темный контраст на фазовом изображении пьезоотклика, указывающий на измененную ориентацию кристаллической структуры (рис. 3*е*).

Реальная структура кристаллов определяется рядом кинетических факторов при их выращивании. Флуктуации температуры и примесей при водорастворной кристаллизации слоистых кристаллов приводят к различного рода искажениям структуры и возникновениям неоднородных внутренних напряжений, которые способствуют разбиению на домены. Оптические исследования показывают, что при выращивании кристаллов в сегнетофазах в образцах наблюдается формирование доменов, которые связаны по ориентации кристаллографических осей элементами симметрии высокотемпературной парафазы. Слоистая структура, проявляющаяся на боковом сколе (рис. 4), может быть связана с процессами во время роста кристаллических образцов непосредственно с построением их атомной структуры из слоев тетраэдров SeO_4, соединенных водородными связями и чередующихся со слоями катионов (групп NH_4) (рис. 1). На обоих изображениях – топографическом и пьезоотклика – видны пластинчатые структуры разного размера, ориентированные почти параллельно плоскости (001) (рис. 4*а*, 4*б*). Ширина пластинок варьируется от 350 до 1250 нм, высота от 1.5 до 30 нм. Оценки являются приблизительными, так как поверхность скола неровная, что следует из профиля сечения вдоль направления, обозначенного линией 1–2 (рис. 4*в*). Проекция кристаллической структуры иллюстрирует тенденцию к образованию слоистых структур и ступеней на сколах (рис. 1*а*, 1*б*). Наблюдаемые на изображении “стопки пластин” имеют один и тот же светлый контраст и ориентацию (рис. 4*б*). На изображении также видна другая клиновидная доменная структура с противоположным контрастом и наклонными границами к плоскости (001). Этот домен отслаивается от поверхности и образует изогнутую границу раздела с соседними слоистыми образованиями (рис. 4*а*). В процессе изучения он увеличивается в размерах, сохраняя при этом форму слоистой структуры на линии излома своих границ (рис. 4*г*). Возможно, что в данном случае наблюдается сегнетоэластический домен с наклонными границами и повышенной энергией. На особенные свойства игольчатых доменов и их границ, которые могут распространяться скачкообразно и создавать лавины, обращал внимание Салье [24, 25].

По данным оптической поляризационной микроскопии в сегнетоэластической фазе на поверхности (001) могут формироваться домены, связанные между собой поворотами на 120° относительно оси *c* решетки высокотемпературной тригональной фазы (т.е. относительно оси третьего порядка) [13].

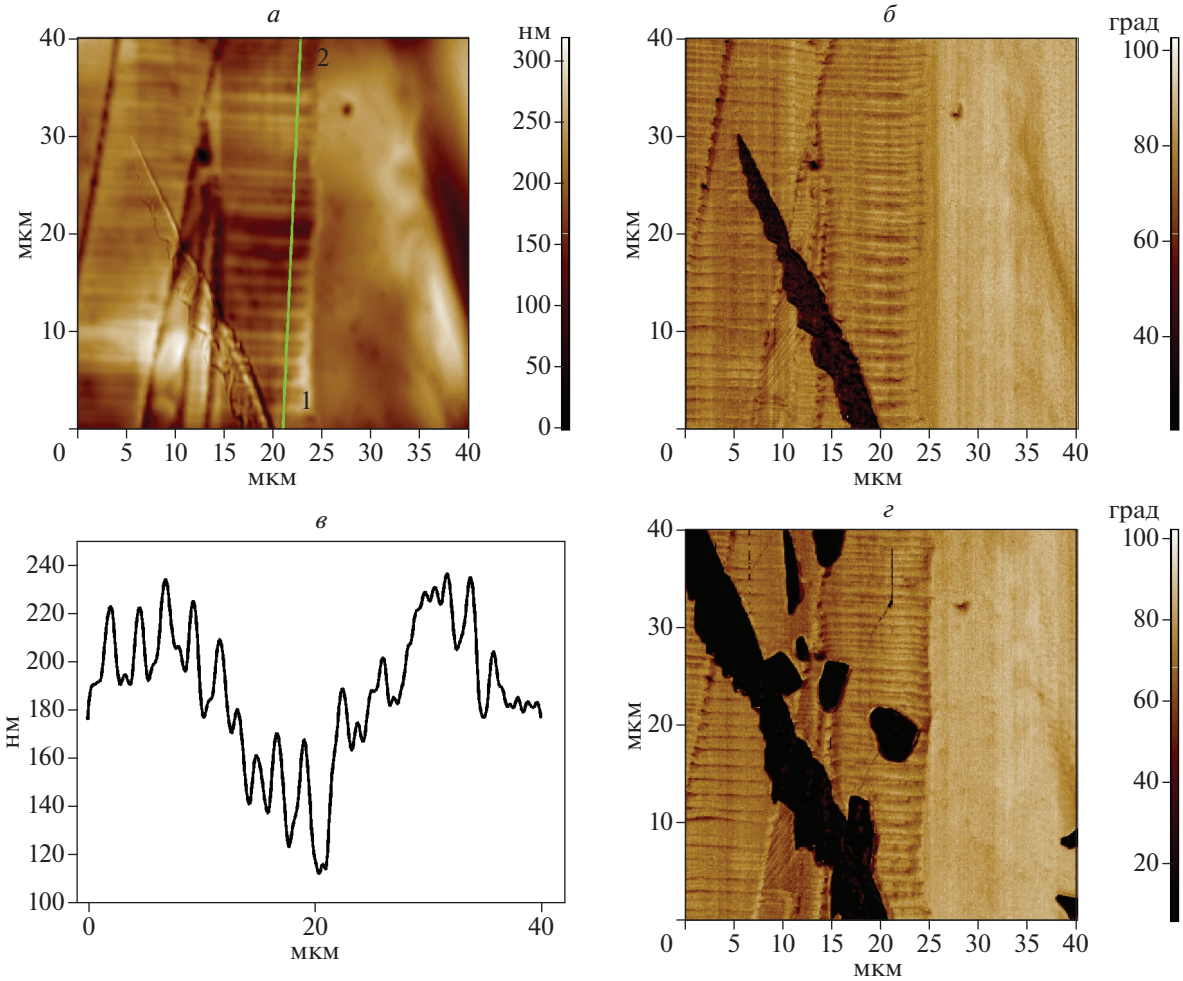

Рис. 4. Изображение одного и того же участка поверхности бокового скола монокристаллического образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в сегнетоэластической фазе. Показаны: топография (*а*), фаза нормального пьезоотклика (*б*, *г*), профиль сечения поверхности по направлению 1–2 (*в*), а также клиновидный домен с измененным ориентационным состоянием (*б*) и его разрастание (*г*).

Контраст является прямым следствием спонтанного двойного лучепреломления сегнетоэластических доменов. В микроскопии пьезоэлектрического отклика формирование контраста на доменах происходит за счет локального расширения и сжатия области образца вблизи поверхности, модулированного периодическим электрическим полем. Вероятнее всего, выступающие на поверхности (001) двойниковые микроструктуры, отличающиеся от матрицы значениями компонент тензора спонтанной деформации и контрастом соответственно, имеют доменные стенки, которые выводятся поворотом на 120° относительно оси *c* решетки высокотемпературной тригональной фазы.

Образцы не были ориентированы строго относительно осей *a*, *b* ячейки кристалла при комнатной температуре, поэтому не ставилась цель найти значения углов доменных стенок и установить соответствие микроскопических структур макроскопическим доменам. Дополнительную информацию об образовании двойниковых областей можно получить из рассмотрения проекций кристаллической структуры $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$. На рис. 1*б* показана модель атомной структуры, в которой зеленым цветом выделена возможная плоскость двойникования, которая параллельна плоскости *ab* и слегка наклонена по отношению к оси *c*.

Двойниковые структуры с темным контрастом на изображении пьезоотклика могут быть областями сегнетоэластической структуры с кристаллографическими осями, повернутыми относительно направления [001] (перпендикулярного плоскости (001) и параллельного оси третьего порядка высокотемпературной тригональной фазы). Соответственно они отличаются значениями компонент

тензора спонтанной деформации и пьезомодуля. В данном случае мы наблюдали ростовые и деформационные структуры с отличающимися ориентациями и контрастом.

Итак, наблюдение поверхности свежих сколов двух ориентаций ("нормального" и "бокового") в комбинированном режиме топографии и пьезоотклика показало, что монодоменные на макроскопическом уровне образцы могут быть неоднородными по объему и содержать микроскопические домены-двойники с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Размер двойниковых пластин варьируется от десятков до сотен нм. На примере кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ продемонстрированы возможности АСМ в изучении реальной структуры на наноразмерном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении структурного исследования кристаллов-суперпротоников предварительная характеризация с помощью поляризационной микроскопии позволяет определить температуры структурных фазовых переходов, рост новых фаз и т.д. Но, как показано в настоящей работе, этот метод не всегда способен выявить двойникование кристаллов, что может оказаться критичным при подготовке образцов для рентгеноструктурных исследований. Оптическая микроскопия – удобный метод, идеально подходящий для наблюдения *in situ* реакции сегнетоэластических доменных стенок на температуру, электрическое поле или напряжение. Однако он имеет ограничения по пространственному разрешению. Результаты данной работы позволяют рассматривать микроскопию пьезоэлектрического отклика как источник дополнительной информации о реальной структуре сегнетоэластических фаз и микродвойниковании с высоким пространственным разрешением и как метод контроля монодоменности образцов для рентгеновского структурного анализа. Метод дает возможность проводить исследования *in situ* эволюции сегнетоэластической структуры под воздействием механических напряжений, внешних электрических полей и температуры. Включение проводящей АСМ в арсенал используемых электрофизических средств измерения обеспечивает данными о температурной зависимости поверхностной проводимости и повышает достоверность исследований структурных фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А. и др.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 682; *Baranov A.I., Makarova I.P., Muradyan L.A. et al.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1987. V. 32. No. 3. P. 400.
2. *Макарова И.П.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 432; *Makarova I.P.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. P. 442.
3. *Fitzgerald R.* // Phys. Today. 2001. V. 54. No. 7. P. 22.
4. *Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.B.* // Nature. 2001. V. 410. P. 910.
5. *Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. Art. No. 20089.
6. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 11. С. 1483; *Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Selezneva E.V., Makarova I.P.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 11. P. 1353.
7. *Lukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A.* // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. P. 430.
8. *Pietraszko A., Lukaszewicz K., Augustyniak M.A.* // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 2069.
9. *Pietraszko A., Lukaszewicz K.* // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1993. V. 41. No. 3. P. 157.
10. *Fukami T., Tobaru K., Kaneda K. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 2829.
11. *Łukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A.* // Ferroelectrics. 1995. V. 172. No. 1. P. 307.
12. *Fukami T., Nakasone K., Furukawa K.* // Phys. Stat. Sol. A. 1996. V. 153. P. 319.
13. *Kishimoto T., Osaka T., Komukae M., Makita Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. P. 2070.
14. *Pawlowski A., Pawlaczyk Cz., Hilczer B.* // Sol. St. Ionics. 1990. V. 44. P. 17.
15. *Ching-Jiunt W., Jiang-Tsu Y., Mei-Na T., Ssu-Hao L.* // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 3795.
16. *Schranz W., Dolinar P., Fuith A., Warhanek H.* // Phase Transit. 1991. V. 34. Nos. 1–4. P. 189.
17. *Stasyuk I.V., Pavlenko N., Polomska M.* // Phase Trans. 1997. V. 63. No. 3. P. 167.
18. *Chen R.H., Chen T.M.* // Phase Trans. 1997. V. 60. No. 1. P. 39.
19. *Pavlenko N., Połomska M., Hilczer B.* // Cond. Matter Phys. 1998. V. 1. No. 2(14). P. 357.
20. *Chen R.H., Chen T.M., Shern C.S.* // J. Phys. Chem. Sol. 1998. V. 59. Nos. 6–7. P. 1009.
21. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 461.
22. *Furukawa K., Akahoshi Sh., Fukami T., Hukuda K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. P. 4560.
23. *Aizu K.J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 387.
24. *Lu G., Li S., Ding X. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. Art. No. 114405.
25. *Salje E.K.H.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 16. Art. No. 164104.

Combined microscopy of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ ferroelastic crystals

R. V. Gainutdinov[a], A. L. Tolstikhina[a, *], E. V. Selezneva[a], I. P. Makarova[a]

[a] *Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences", Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: alla@crys.ras.ru*

Superprotonic $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ crystals were studied in the ferroelastic phase using optical polarization microscopy and atomic force microscopy to obtain data on their real structure. Twinned structures on cleaved surfaces parallel and perpendicular to the plane (001) of the high-temperature paraelastic phase and their correlation with the atomic structure of crystals were considered.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1090–1096

УДК 535.016

НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВОВ FeCo И FeNi: ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСКОПИЯ И СВОЙСТВА

© 2021 г. Д. Л. Загорский[1, *], И. М. Долуденко[1], В. М. Каневский[1], А. Р. Гилимьянова[1, 2], В. П. Менушенков[2], Е. С. Савченко[2]

[1]Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия

[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

*E-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Для нанопроволок из сплавов FeNi и FeCo изучены особенности матричного синтеза. Показано, что состав нанопроволок из FeNi зависит от приложенного напряжения и, кроме того, изменяется вдоль длины проволоки. Состав нанопроволок из FeCo практически не зависит от напряжения и не меняется по длине. Магнитные свойства полученных образцов сплавов зависят от напряжения и от ориентации магнитного поля.

DOI: 10.31857/S0367676521080329

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства наноматериалов привлекают активное внимание исследователей [1, 2]. Одним из типов наноматериалов являются нанопроволоки (НП) – вытянутые структуры, с большой величиной отношения длины к диаметру (с высоким аспектным отношением) [3]. Распространенный способ получения таких материалов – это матричный синтез [4]. Идея метода состоит в заполнении требуемым веществом пор (сквозных отверстий правильной формы) специально изготовленной матрицы. В качестве матрицы могут выступать различные материалы, из которых в настоящее время наиболее распространены два: пористый оксид алюминия (ПОА) [5] и трековые мембраны (ТМ) [6, 7]. Способами заполнения чаще всего являются химический или электрохимический (гальваническое осаждение). В настоящей работе в качестве матриц используется ТМ, в поры которой гальваническим способом осаждаются соединения ("сплавы") ферромагнитных металлов группы железа – Fe, Co и Ni. Интерес к таким НП вызван тем, что они могут обладать уникальными магнитными свойствами.

НП из чистых металлов были получены уже в первых работах [8–10]. Так, в [8] реплики из кобальта и никеля были синтезированы в порах оксидной матрицы – авторы предложили использовать такие структуры для магнитной записи с высокой плотностью. В работе [9] также описано получение массивов НП из этих металлов и их магнитные свойства. В [10] дан обзор работ по магнитным материалам и проведено сравнение их магнитных характеристик.

Впоследствии были отработаны приемы получения НП различных структур сложного состава. Возможность получения таких структур является отличительной особенностью электрохимического осаждения [11–13]. К числу таких структур относятся т. н. "сплавы". Обычно это твердые растворы двух (и более) металлов, состав которых (как предполагалось) практически не изменяется по длине.

Особенностью процесса получения сплавов является то, что состав полученных НП отличается от состава исходного электролита и изменяется при изменении условий осаждения. Отметим, что состав сплавов металлов группы железа определяет их магнитные свойства. Так, сплав Fe–Ni с 80% никеля (пермаллой) – типичный пример магнитомягкого материала, в то же время сплав с примерно равными долями железа и кобальта имеет весьма высокие магнитотвердые свойства. Эти особенности отражает диаграмма системы Fe–Ni–Co: она получена для объемных сплавов [14], однако можно предположить, что основные особенности будут проявляться и в наноразмерных НП.

В [15] осаждением в поры ПОА получены и сплошные НП и полые нанотрубки: показано, что тип структуры меняется при изменении ростового напряжения (напряжения между катодом и анодом на гальванической ячейке). Обнаружены значительные различия в магнитных свойствах, которые объясняются различием размеров зерен. В [16] были синтезированы полые нанотрубки FeNi, содержащие 80% железа, которое замещает Ni в ГЦК решетке. В [17] показано, что микроструктура и магнитные свойства НП из никелевых сплавов, осаждаемых в переменном токе, не зависят от частоты тока и длительности паузы; оценивались условия получения ОЦК и ГЦК структур. В [18] для НП из сплава FeNi показано, что увеличение длины приводит к уменьшению коэрцитивной силы (H_c) и к увеличению магнитостатического взаимодействия между НП. В [19] описаны особенности импульсного осаждения НП из железо-никелевого сплава. Показано, что НП с содержанием никеля 80% характеризуются высокой магнитной анизотропией, в отличие от практически изотропных НП из чистого никеля. Авторы [20] показали, что FeNi НП (полученные в ПОА) имеют сильную магнитную анизотропию, причем ось легкой намагниченности лежит вдоль оси НП. Авторы [21] изучали FeCo НП, полученные в порах ПОА, и определили, что они имеют ОЦК структуру и преимущественную ориентацию вдоль кристаллографической оси (110). Показано, что H_c слабо уменьшается при увеличении длины НП.

В [22] нанотрубки из сплава FeCo сравнивались с нанотрубками из чистого железа: Мессбауэровские исследования позволили определить направление магнитного момента. Было выявлено наличие катионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), попадающих в нанотрубки при их росте. Увеличение магнитной энергии НП из FeCo было достигнуто в [23] за счет перекрытия концов нанопроволок антиферромагнитным материалом (FeMn). Влияние отжига на FeCo НП описано в [24]: исходная кубическая (ОЦК) структура изменяется при нагреве до 450°C; добавление в состав малых количеств меди приводит к увеличению магнитотвердых свойств. Нагрев НП из FeCo в переменном магнитном поле изучен в [25]. Это явление (гипертермия) может использоваться в медицине.

В ряде работ проведено сравнение НП из FeNi и FeCo. В [26] изучены магнитные свойства двух типов сплавов и показана их зависимость от соотношения элементов в НП и их “упорядочения”. Получение НП из FeCo и FeNi (в порах ПОА) и их сравнение проведено в [27]. Показано различие свойств при электроосаждении двух типов НП, а также влияние термообработки на структуру. Обнаружено, что H_c в FeNi возрастает с увеличением длины НП, в НП из FeCo наблюдается обратный эффект.

Использование трековых мембран позволило бы дополнительно варьировать форму и размеры пор и получать элементы для т. н. “гибкой электроники”. Синтез на таких мембранах проводился ранее в ряде работ авторов данной статьи. В [28–30] были изучены массивы НП из FeCo и FeNi, полученные в порах матриц из полиэтилентерефталата. Установлены закономерности роста при двухэлектродной схеме подключения и показано влияние диаметра пор. Мессбауэровская спектроскопия выявила ориентационную зависимость вектора намагниченности массива НП, была косвенно определена концентрация металлов. Изучены магнитные свойства (петли гистерезиса) и показано, что при уменьшении диаметра пор и увеличении скорости роста НП увеличивается H_c и остаточная намагниченность. В [31] выявлен эффект аномального со-осаждения железа и изменение концентрации металлов по длине НП. Однако детальные исследования не были проведены.

Известно, что одним из важнейших параметров регулирования роста НП является напряжение. Влияние этого фактора на рост НП из сплавов изучено недостаточно. Целью настоящей работы является восполнение этого пробела. В работе для двух составов FeNi и FeCo исследована зависимость элементного состава и структуры от ростового напряжения, а также проведено сравнение результатов осаждения в двух типах протекания процесса – по двухэлектродной схеме (катод (осаждаемый металл) и растворимый анод) и по трехэлектродной схеме. В последнем случае в схему для лучшего контроля процесса добавлен т. н. “электрод сравнения”, расположенный в непосредственной близости от поверхности мембраны, в поры которой проводится электроосаждение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе для матричного синтеза использовались полимерные матрицы – трековые мембраны (производство ОИЯИ, г. Дубна) со следующими параметрами: толщина пленки – 12 мкм, диаметр пор – 100 нм, поверхностная плотность пор – $1.2 \cdot 10^9$ пор на кв. см. Поверхность мембран покрывалась тонким слоем меди для создания токопроводящего слоя. Затем поры мембран заполнялись металлами методом гальванического осаждения.

Применялись два типа электролитов, каждый из которых содержал соли (сернокислые и хлорные) соответствующих металлов. Так, раствор для создания НП из сплавов FeNi содержал $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 16 г/л; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 40 г/л и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 8 до 32 г/л. Для создания НП из сплавов FeCo электролит имел следующий состав: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 16 г/л; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – 40 г/л и

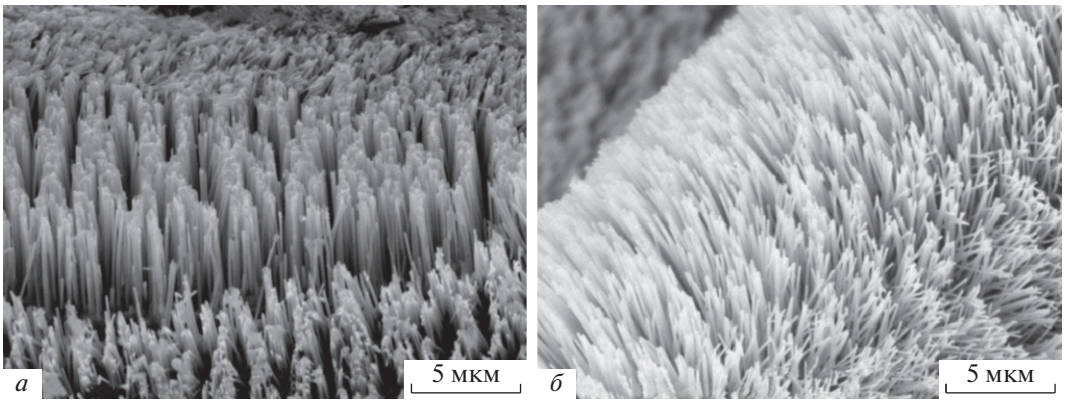

Рис. 1. Микрофотографии образцов нанопроволок FeCo (*а*) и FeNi (*б*).

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 48 г/л. Во всех случаях применялись добавки: борная кислота H_3BO_3 – 25 г/л, лаурилсульфат натрия – 1 г/л (для увеличения смачиваемости пор матрицы) и аскорбиновая кислота – 1 г/л (для предотвращения перехода двухвалентных ионов железа в трехвалентное состояние). Описанные составы были выбраны исходя из результатов предыдущей работы [31]: НП, полученные из этих электролитов при напряжении 1.5 В, наиболее приближены к известным сплавам, обладающим магнитомягкими ($Fe_{20}Ni_{80}$) и магнитотвердыми ($Fe_{50}Co_{50}$) свойствами.

Процесс электроосаждения проводился в специальной гальванической ячейке. Площадь образца, на которую проводилось осаждение, составляла 2.5 см^2. Использовался анод из железа. В качестве источника питания ячейки применялся потенциостат-гальваностат Elins P-2X. Во всех случаях процесс проводился в потенциостатическом режиме: исходно заданное напряжение (1, 1.5 или 2 В) поддерживалось в ходе эксперимента неизменным.

В первой части работы электроосаждение проводилось по так называемой двухэлектродной схеме (упрощенной), при вышеупомянутых напряжениях 1, 1.5 и 2 В. Во второй части работы для увеличения равномерности осаждения (см. ниже) использовалась т.н. трехэлектродная схема – был добавлен электрод сравнения, который позволял контролировать потенциал непосредственно у поверхности матрицы. Предполагалось, что это снизит влияние неоднородности электролита (или изменение его состава в процессе осаждения) и уменьшит неоднородность получаемых НП (см. ниже).

Исследования массивов НП проводились на сканирующем электроном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6000 plus (с элементным анализом) в режиме вторичных электронов, использовалось ускоряющее напряжение 15 кВ, увеличение ×500–10 000. Рентгеноструктурный анализ проводился на приборе RIGAKU Miniflex 600 (излучение CuK_α, диапазон углов 40–80 град). Магнитометрия проводилась на вибрационном магнитометре VSM-250 (максимальное поле – до 20000 Э, частота колебаний –185 Гц).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе работы массивы НП из FeCo и FeNi были получены по двухэлектродной схеме. Для контроля в ходе электроосаждения снимались т.н. потенциостатические кривые (зависимости тока от времени при заданном постоянном потенциале). Кривые отражают различные этапы заполнения пор в ростовой матрице. В целом они имеют сходный вид для обоих типов НП и для различных напряжений. Значительное увеличение тока (и, соответственно, скорости осаждения) при увеличении напряжения выглядят вполне логично. Следует отметить, что распределение элементов в этих случаях отличалось – равномерное в кобальтовых НП и изменяющееся по длине в никелевых НП – см. ниже. Поэтому во второй части работы для выравнивания состава никелевых образцов применялся трехэлектродная схема, потенциалы осаждения при этом определялись по поляризационной кривой (вольтамперной характеристики процесса).

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что железо начинает осаждаться при напряжении 1 В. На основании сравнения этой кривой с данными для двухэлектродной схемы были выбраны следующие потенциалы осаждения: 1, 1.25 и 1.5 В (эти потенциалы соответствовали токам, получаемым при потенциалах 1, 1.5 и 2 В по двухэлектродной схеме). При этом были получены кривые осаждения, которые принципиально не отличаются от кривых по двухэлектродной схеме.

Полученные СЭМ-изображения массивов FeCo НП (а) и FeNi НП (б) представлены на рис. 1. Видно, что ансамбль НП достаточно однороден по длине, которая составляет от 8 до 10 мкм, и по

Таблица 1. Распределение элементов по длине нанопроволок из FeCo и FeNi, выращенных по двухэлектродной схеме

Состав нанопроволок	FeNi			FeCo		
Выращено при потенциале, В	1	1.5	2	1	1.5	2
Начало НП, % (ат.) Fe	26.7	21	13.3	55.1	57.3	58.1
Конец НП, % (ат.) Fe	42.8	26.5	19	54.25	58.3	59

диаметру – порядка 110 нм. Плотность НП соответствует плотности пор в матрице – т.е. все поры заполняются металлом. Диаметр НП несколько выше заявленного диаметра пор, что может объясняться растяжением полимера в процессе его заполнения металлом и окислением НП на воздухе.

Элементный состав был детально изучен для обоих типов НП. Отметим, что усреднение по длине и по массиву давало интегральный элементный состав НП. В то же время проведение локального анализа (диаметр минимальной области анализа составлял около 2 мкм) давало возможность оценки изменения состава по длине НП. На рис. 2 приведен пример выбора областей для оценки изменения состава по длине для НП из FeNi.

Результаты анализа распределения элементов по длине НП приведены в табл. 1. Анализ представленных результатов позволяет сделать вывод о том, что состав НП из сплава FeCo практически соответствует составу электролита (различия менее 7% в сторону увеличения концентрации Fe). При этом потенциал осаждения влияет на состав незначительно, а элементы распределены равномерно по длине НП.

Для НП из сплава FeNi во всех случаях (при всех потенциалах) концентрация железа заметно выше, чем в ростовом электролите. Повышение напряжения приводит к уменьшению концентрации железа. Во всех случаях распределение элементов по длине НП неоднородно, концентрация железа повышается по мере роста НП (в “конце” НП). Это различие увеличивается при малых потенциалах. Особенности роста НП из сплава FeNi могут быть объяснены, очевидно, эффектом его аномального со-осаждения, который известен для объемных материалов. Другой причиной зависимости является различие в диффузионных подвижностях ионов железа и никеля.

Анализ полученных во второй части работы СЭМ-изображений показывает, что переход на трехэлектродную схему принципиально не изменяет вид массива НП. Для этого случая также было оценено изменение состава по длине НП из FeNi. Соответствующие численные данные приведены в табл. 2.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что и в этом случае наблюдается эффект аномального со-осаждения железа, однако его величина значительно меньше. Так, для случая осаждения при 1.5 В разность между составом электролита и составом НП составляет всего 3%. Состав НП также несколько изменяется по длине, однако это изменение значительно меньше, а при потенциале 1.5 В вообще отсутствует. Таким образом можно утверждать, что применение электрода сравнения (переход на трехэлектродную схему) в данном случае приводит к стабилизации роста и состава НП.

Таблица 2. Состав FeNi НП, полученных для различных потенциалов осаждения с использованием электрода сравнения

Выращено при потенциале, В	1	1.25	1.5
Начало НП, % (ат.) Fe	49.3	19	13.6
Конец НП, % (ат.) Fe	61.9	22.1	14

Экспериментальные дифрактограммы для массивов НП из FeCo были получены ранее (в работе [31]). Можно сделать вывод о том, что вид рентгенограммы практически не зависит от режима получения НП. Сами НП представляют из себя твердый раствор кобальта в железе с ОЦК решеткой.

На рис. 3 представлены дифрактограммы НП из сплава FeNi, полученных по двухэлектродной и трехэлектродной схемам при разных напряжениях. По представленным данным можно сделать вывод о том, что структура всех получающихся сплавов – это твердые растворы. Видно, что в

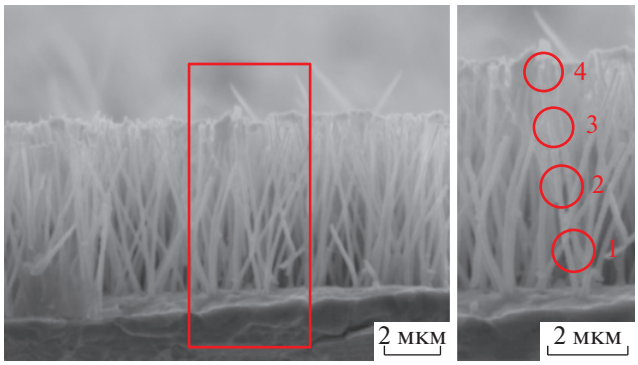

Рис. 2. СЭМ-изображение массива нанопроволок FeNi и выбор области для исследования распределения элементов по длине. Область “1” – начало, область “4” – конец НП.

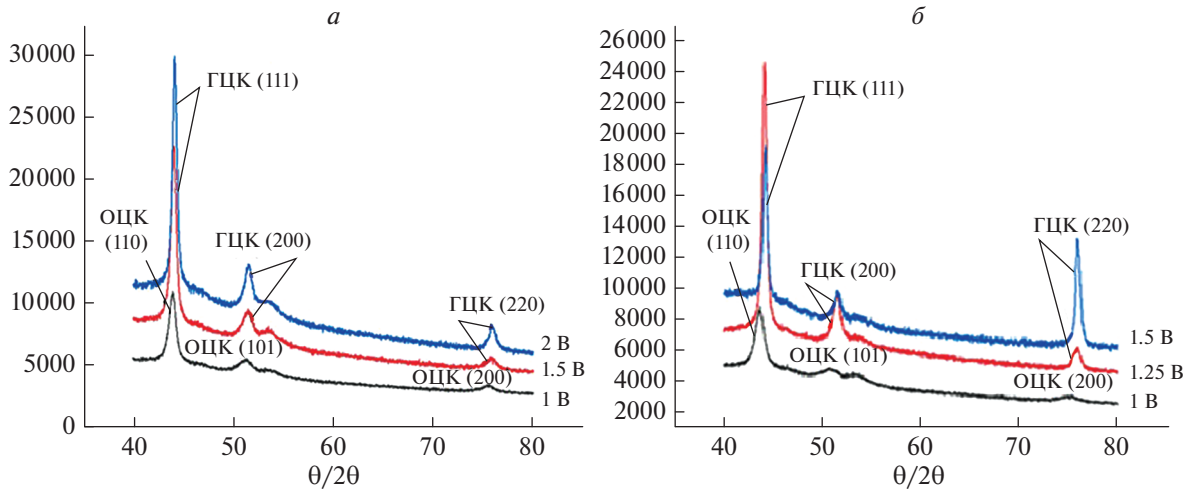

Рис. 3. Дифрактограммы образцов FeNi, полученных по двухэлектродной (*а*) и трехэлектродной схемам (*б*).

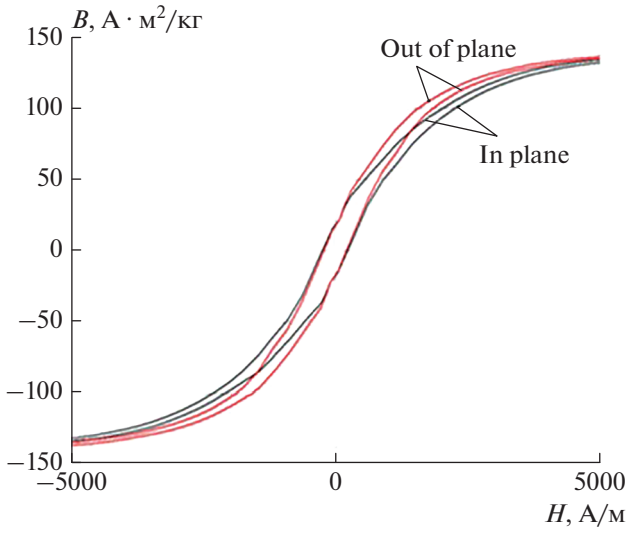

Рис. 4. Пример петель гистерезиса магнитных свойств образцов нанопроволок из FeNi – измерения в геометрии “in plane” и “out of plane”.

первом случае при малом ростовом напряжении (1 В) образуется структура ОЦК с параметром решетки 0.264 нм, близким к параметру решетки чистого железа (0.287 нм). При повышении напряжения (1.5 и 2 В) формируется другой тип структуры – ГЦК, с параметрами решетки 0.354 и 0.355 нм (соответственно), которые близки к стандартному значению решетки чистого никеля (0.352 нм). Та же тенденция (формирование структуры ОЦК при низком напряжении и ГЦК при высоком) наблюдается и при использовании трехэлектродной схемы роста. Эти зависимости хорошо согласуются с элементным анализом образцов, показывающим повышение содержания железа при уменьшении ростового напряжения.

Магнитные измерения проводились при двух ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к осям НП. В геометрии “out-of-plane” поле параллельно оси НП, а в геометрии “in-plane” – перпендикулярно оси НП. Результаты измерения магнитных свойств представлены ниже – на рис. 4 для примера представлены петли гистерезиса FeNi НП, а в табл. 3 приведены значения H_c, полученные для всех образцов.

Из табл. 3 видно, что для всех кобальтовых образцов значения H_c заметно выше, чем для никелевых, что представляется вполне логичным. Значения H_c в никелевых образцах при измерениях “out-of-plane” несколько выше, чем при измерениях “in-plane”, впрочем, различие незначительное. Для

Таблица 3. Значения коэрцитивной силы для двух типов образцов, полученных при различных ростовых напряжениях

Состав нанопроволок	FeNi			FeCo		
Выращено при потенциале, В	1	1.5	2	1	1.5	2
	Коэрцитивная сила, H_c (кА/м)					
Направление поля “in-plane”	16.5					
Напр. поля “out-of-plane”	17.6	16.8	16.7	26.5	25.9	25.9

НП из FeCo заметного изменения H_c при измерении геометрии измерения не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована зависимость состава и свойств двух типов нанопроволок от условий их получения. Обнаружено, что элементный состав железо-кобальтовых НП близок к составу ростового электролита и практически не меняется при изменении ростового потенциала и по длине проволок. Напротив, состав железо-никелевых НП сильно зависит и от условий получения и изменяется по длине. В этом случае осаждение по трехэлектродной схеме (с электродом сравнения) позволило уменьшить отличия, как по составам (интегрально для массива НП), так и по длине НП.

Структура всех образцов представляет из себя твердый раствор соответствующих металлов. В случае железо-кобальтового сплава параметр решетки практически не меняется при изменении условий получения. В железо-никелевом сплаве, при повышении напряжения осаждения, решетка меняется от ОЦК (с параметрами, близкими к параметрам железу) к ГЦК (с параметрами, близкими к никелю).

Кобальтовые НП имеют значительно большую коэрцитивную силу, которая практически не зависит от условий осаждения. В целом, свойства железо-кобальтовых НП достаточно стабильны, а сами НП являются перспективным материалом для получения магнито-твердых материалов. Параметры железо-никелевых НП сильно зависят от условий получения, изменяя которые можно варьировать свойства этих материалов. Таким образом, матричный синтез позволяет получать широкую гамму наноразмерных материалов с уникальными магнитными свойствами.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анищик В.М.* Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд. БГУ, 2008. 375 с.
2. *Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б.* Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017. 230 с.
3. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
4. *Martin C.R.* // Science. 1994. V. 23. No. 266. P. 1961.
5. *Masuda H., Fukuda K.* // Science. 1995. V. 268. No. 5216. P. 1466.
6. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1991. V. 62. No. 1. P. 109.
7. *Vetter J., Spohr R.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1993. V. 79. Nos. 1–4. P. 691.
8. *Kawai S., Ueda R.J.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 112. No. 32.
9. *Whitney T.M., Jiang J.S., Searson P.S. et al.* // Science. 1993. V. 261. P. 1316.
10. *Sellmyer D.J., Zheng M., Skomski R.* // J. Phys. Cond. Matter. 2001. V. 13. No. 25. P. 433.
11. *Lupu N.* Electrodeposited nanowires and their applications. V.: InTech, 2010. 236 p.
12. *Vazquez M.* Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications. S.: Woodhead Publ., 2015. 847 p.
13. *Давыдов А.А., Волгин В.М.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9б. С. 905.
14. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. *Zhang X., Zhang H., Wu T. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 332. P. 162.
16. *Kozlovskiy A., Zhanbotin A., Zdorovets M. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2015. V. 365. P. 663.
17. *Kashi M.A., Ramazani A., Doudafkan S. et al.* // J. Appl. Phys. A. 2011. V. 102. P. 761.
18. *Kashi M.A., Ramazani A., Asgari V. et al.* // J. Nanostruct. 2013. No. 3. P. 11.
19. *Leitao D.C., Sousa C.T., Ventura J. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. No. 5241. P. 47.
20. *Wang P., Gao L., Wang L. et al.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2010. V. 24. Nos. 15–16. P. 2302.
21. *Shao I., Chen M.W., Cammarata R.C. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. No. 11. P. 2572.
22. *Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K., Kozlovskii A.I. et al.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2016. V. 71. No. 2. P.193.
23. *Wang F. Z., Salikhov R., Spasova M. et al.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. No. 29. Art. No. 295402.
24. *Bran C., Palmero E.M., Real R.P. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 2014. V. 211. No. 5. P. 1076.
25. *Alonso J., Khurshid H., Sankar V. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. No. 17. Art. No. 17D113.
26. *Kalska-Szostko B., Klekotka U., Olszewski W. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 67.
27. *Mansouri N., Benbrahim-Cherief N.B., Chainet E. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 493. Art. No. 165740.
28. *Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 5. С. 297; *Frolov K.V., Zagorskii D.L., Lyubutin I.S. et al.* // JETP Lett. 2017. V. 105. No. 5. P. 297.
29. *Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 11. С. 2075; *Zagorskiy D.L., Frolov K.V., Bedin S.A. et al.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. No. 11. P. 2115.
30. *Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165415.
31. *Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 12; *Doludenko I.M., Zagorskii D.L., Frolov K.V. et al.* // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 9. P. 1639.

FeCo and FeNi alloyed nanowires: obtaining, microscopy and properties

D. L. Zagorskiy[a, *], I. M. Doludenko[a], V. M. Kanevsky[a], A. R. Gilimyanova[a, b], V. P. Menushenkov[b], E. S. Savchenko[b]

[a] *Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

[b] *The National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia*

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

FeCo and FeNi alloyed nanowires (NW) were obtained by the matrix synthesis method: the effect of the growth voltage and the effect of using a reference electrode were studied. It is shown that the composition of FeNi nanowires strongly depends on the growth potential (with its increase, the bcc structure is changing into fcc), and it is also different in different parts of the nanowire. The composition of FeCo NW is practically independent of the growth potential and does not change along the length. The magnetic properties and their dependence on voltage and on the orientation of the magnetic field were investigated.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1097–1101

УДК 538.975

АГЛОМЕРАЦИЯ АНСАМБЛЕЙ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. Н. П. Ковалец[1], Е. П. Кожина[1, 3], И. М. Долуденко[2], И. В. Разумовская[1], С. А. Бедин[1, 2, *], Ю. В. Григорьев[2], В. М. Каневский[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский педагогический государственный университет", Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)", Долгопрудный, Россия*

**E-mail: bserg5@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Методом шаблонного синтеза могут быть могут быть изготовлены массивы нанопроволок для использования в качестве активных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. При высыхании подложек в процессе изготовления нанопроволоки на поверхности агломерируют. При определенной высоте нанопроволок происходит слипание только их концов, что необходимо для эффективного формирования горячих точек на подложках для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Слипание на данной высоте нанопроволок определяется равновесием упругой энергии их изгиба и энергией образования единицы свободной поверхности.

DOI: 10.31857/S0367676521080135

ВВЕДЕНИЕ

В мире существует отлаженное производство трековых мембран (ТМ) с различными характеристиками. Производимые в настоящее время ТМ имеют поры различного диаметра и наклона (что достигается путем изменения наклона пленки в процессе ее облучения и дает возможность уменьшить вероятность нежелательного перекрытия пор), а также достаточно высокую плотность пор (необходимую для повышения производительности мембраны) [1]. Помимо фильтрации (основное назначение), ТМ нашли широкое применение в качестве шаблонов для синтеза наноструктур. Заполняя поры ТМ различными металлами, можно получать как отдельные, так и массивы одинаковых по размеру и форме нанопроволок (НП) [2–4]. Одним из наиболее простых и распространенных методов их заполнения является электрохимическое осаждение. В зависимости от того, из какого металла изготовлены НП, они будут обладать различными уникальными свойствами – магнитными, оптическими и др.

Отдельный интерес представляют механические свойства получаемых НП. В случае нанометровых масштабов значения модуля упругости и жесткости могут отличаться от тех же характеристик для массивных материалов. Существуют различные подходы к измерению и оценке прочности НП, большинство из которых связано с измерением жесткости НП методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [5–7]. Важную роль в механическом поведении наноструктур играет поверхностное натяжение, в том числе и влияние поверхностных эффектов на упругое поведение НП при статическом изгибе [8, 9]. С помощью классической теории упругости часто невозможно учесть какой-либо эффект малых размеров наноструктур, поэтому нахождение аналитического решения для конструкций со сложной геометрией и различными граничными условиями становится очень сложной задачей [10].

Особо перспективным является использование ТМ в качестве подложек для получения спектров гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Спектроскопия ГКР требует использования подложек с развитой топологией, усиливающих сигнал комбинационного рассеяния света от молекул определяемого вещества в микро- и наноконцентрациях. Примерами таких подложек могут служить подложки с массивом НП на по-

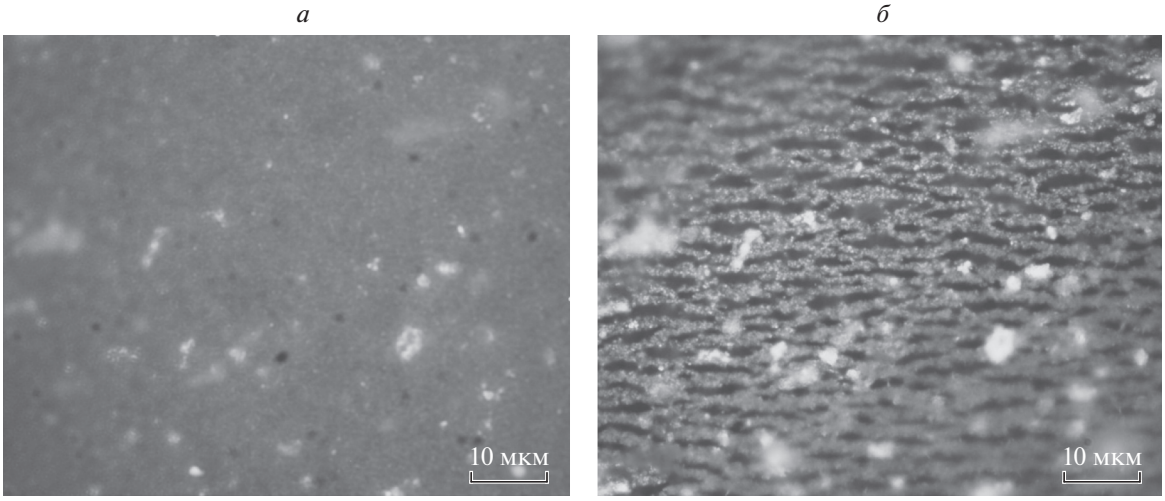

Рис. 1. Фото массивов НП из серебра диаметром 100 нм до (*а*) и после высыхания (*б*) в оптическом микроскопе.

верхности, рабочий диапазон которых преимущественно находится в ИК диапазоне [11]. На остриях НП возникает “эффект громоотвода” [12, 13]. В этом случае наблюдается значительное возрастание напряженности электрического поля, связанного с концентрацией электрической компоненты электромагнитного поля на наноразмерных остриях или неровностях шероховатостях подложек [14–17].

В целом следует отметить возрастающий интерес к гибридной фотонике на основе метаматериалов (в т.ч. метаповерхностей и нанопористых композитов), позволяющих управлять фотофизическими характеристиками различных (наноматериалов) за счет эффекта Парселла, путем изменения параметров локальных полей, реализовывать методы сенсорики и диагностики конденсированных сред на уровне отдельных молекул [18–24].

При изготовлении подложек с массивами НП, ввиду их эластичности, под действием капиллярных сил их вершины могут слипаться друг с другом, в результате чего в зазоре между вершинами соседних НП происходит наиболее эффективное усиление сигнала, по сравнению с независимо стоящими НП, за счет образования горячих точек [25, 26].

Оптимизация длины позволит получать высокоинтенсивные ГКР спектры от веществ ультрамалых концентраций. Молекулы вещества, оказавшись зажатыми между соседними НП, обеспечивают образование устойчивых горячих точек и демонстрируют значительное усиление сигнала. Оптимизация образования горячих точек может быть достигнута при варьировании длины НП. При этом наибольшее усиление ГКР сигнала наблюдается при точечном контакте нескольких НП [27]. Если же НП короткие, и их длины недостаточно, чтобы они слиплись вершинами, возрастание электромагнитного поля объясняется только за счет так называемого эффекта светящегося острия, который заключается в усилении поля на острие НП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом шаблонного синтеза были синтезированы металлические НП в порах ТМ из полиэтилентерефталата. Диаметры пор были выбраны от 60 до 150 нм, поверхностная плотность пор – от $8.4 \cdot 10^9$ до $9.3 \cdot 10^8$ см$^{-2}$ соответственно. Поры в исходных ТМ гальванически заполняли серебром с формированием массивной металлической подложки из меди [28]. Длина НП из серебра, получаемых в порах, определялась временем заполнения шаблона. После заполнения полимерный шаблон с НП внутри пор отмывали от электролита и растворяли в концентрированном растворе щелочи (6M NaOH) при температуре 60°C. После растворения шаблона металлические подложки из меди с НП из серебра промывали в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестацию полученных подложек проводили методами оптической микроскопии (Nikon LV100 (Japan)) и растровой электронной микроскопии (JEOL JCM-6000). На этом этапе была получена информация о длине НП и их поведении при испарении воды с их поверхности.

На рис. 1 приведены фотографии поверхности подложки с массивом НП диаметром 100 нм. Процесс высыхания подложек с НП после отделения шаблона наблюдался в оптическом микроскопе. Размер НП слишком мал, чтобы при этом различить отдельные НП. На рис. 1*а* видно, что

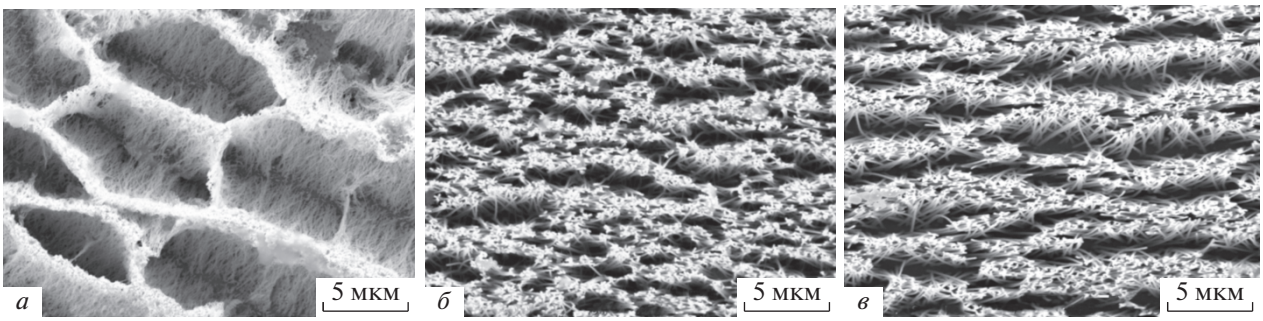

Рис. 2. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 60 (*а*), 100 (*б*) и 150 (*в*) нм и поверхностной плотностью пор $8.4 \cdot 10^9$, $1.2 \cdot 10^9$ и $9.3 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, соответственно.

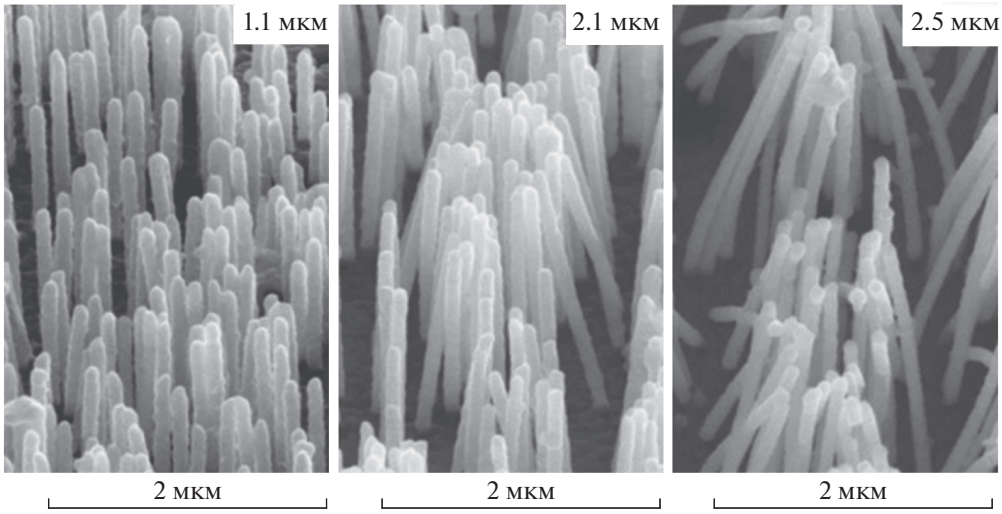

Рис. 3. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 100 нм и длиной 1.1, 2.1 и 2.5 мкм.

на мокрой подложке НП равномерно расположены по всей поверхности. При высыхании, под воздействием капиллярных сил, НП агломерируют в пучки микронных размеров (рис. 1*б*), которые уже можно наблюдать в оптическом микроскопе. После полного высыхания подложек была проведена их аттестация на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (рис. 2), в ходе которой была получена информация о длине НП, характере слипания отдельных НП с друг другом и размере области слипания. Оптимальная длина НП, при которой только единицы слипаются точечно вершинами, находится в диапазоне 2–2.5 мкм.

Было обнаружено, что область слипания НП напрямую зависит от длины и диаметра НП. НП малого диаметра (60 нм) и большой длины (12 мкм) более гибкие и агломерируют с большей площади. НП большего диаметра (150 нм) образуют менее плотные пучки, в которых участвует меньшее количество НП. НП большей длины легче изгибаются под действием капиллярных сил.

При сближении соседних НП возникают упругие силы, препятствующие слипанию. Для описания процесса агломерации многие авторы [29–31] анализируют баланс всех действующих на НП сил, включая силы межмолекулярного взаимодействия, упругие силы, капиллярные. Задача включает многие параметры, не только физические, но и геометрические, не всегда определяемые. Мы предлагаем другой подход, не силовой, а энергетический, сходный с теорией роста трещин в твердом теле, предложенной Гриффитом [32].

Степень агломерации НП определяется конкуренцией двух процессов: уменьшением упругой энергии E_{el} при выпрямлении НП (соответственно увеличением упругой энергии при их сгибании из-за прилипания) и увеличением поверхностной энергии E_s при уменьшении степени агломерации. Всю длину НП обозначим L_0, не слипшуюся на данный момент длину проволоки – L. При увеличении L на величину dL их упругая энергия уменьшается на величину dE_{el} из-за их

частичного распрямления. Одновременно уменьшается область слипания, для чего надо затратить энергию dE_s. Если модуль $dE_{el} > dE_s$, то слипание при данной длине L энергетически не выгодно, и упругость НП начинает раздирать слипшиеся концы. Если модуль $dE_{el} < dE_s$, упругости НП недостаточно, чтобы препятствовать дальнейшему слипанию, и L уменьшается до установления равновесия. Условие равновесия: $dE_{el} + dE_s = 0$. Если это условие достигается на длине $L = L_0$, проволоки слипаются на самом конце, что необходимо для эффективного формирования горячих точек на подложках для ГКР спектроскопии.

По предварительной оценке, с использованием данного подхода получается, что для НП из серебра диаметром 100 нм точечное слипание возможно при длине 1.8–2.3 мкм, что соответствует данным электронной микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом шаблонного синтеза синтезированы НП из серебра в порах ТМ из полиэтилентерефталата. Их аттестация с помощью оптической и электронной микроскопии показала, что при высыхании массива НП перспективная для спектроскопии ГКР агломерация самых концов НП наблюдается при определенном сочетании их длин и диаметров.

Предполагается, что степень агломерации (слипания) НП можно рассматривать как конкуренцию двух процессов: уменьшения упругой энергии при выпрямлении НП (соответственно увеличения энергии при ее сгибании из-за прилипания) и увеличения поверхностной энергии при уменьшении степени агломерации. При определенной длине НП состоянию равновесия соответствует слипание только концов. Теоретическая оценка для полученных в работе серебряных НП диаметром 100 нм соответствует эксперименту.

Публикация подготовлена в рамках темы государственного задания ФГБОУ ВО “МПГУ” по теме “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” (АААА-А20-120061890084-9). В части электронной микроскопии, работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apel P.* // Radiat. Meas. 2010. V. 34. P. 559.
2. *Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 11. С. 2075; *Zagorskiy D.L., Frolov K.V., Bedin S.A. et al.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. No. 11. P. 2115.
3. *Бедин С.А., Овчинников В.В., Ремнев Г.Е. и др.* // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 45; *Bedin S.A., Ovchinnikov V.V., Remnev G.E. et al.* // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. No. 1. P. 44.
4. *Русаков В.С., Лукьянова Е.Н., Киселева Т.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 7. С. 918; *Rusakov V.S., Kiseleva T.Y., Fadeev M.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 7. P. 831.
5. *Esfahani M.N., Alaca B.E.* // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. Art. No. 1900192.
6. *Cuenot S., Frétigny C., Demoustier-Champagne S. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Art. No. 65410-1.
7. *Jian-Gang Guo, Ya-Pu Zhao.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. Art. No. 295701.
8. *He J, Lilley C.M.* // Nano Lett. 2008. V. 8. No. 7. P. 1798.
9. *Liu J., Mei Y., Xia R. et al.* // Phys. E. 2012. V. 44. No. 10. P. 2050.
10. *Wang K.F., Wang B.L., Kitamura T.* // AMS. 2016. V. 32. P. 83.
11. *Kozhina E.P., Bedin S.A., Razumovskaya I.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. No. 012009.
12. *Олейников В.А., Первов Н.В., Мчедлишвили Б.В.* // Мембраны. 2004. Т. 4. № 24. С. 17.
13. *Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov et al.* // Quant. Electron. 1993. V. 23. P. 435.
14. *Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* // MRS Bull. 2013. V. 38. P. 631.
15. *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.
16. *Kucherik A., Antipov A., Arakelian S. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2016. V. 83. No. 6–16. P. 114.
17. *Мацукович А.С., Наливайко О.Ю., Чиж К.В. и др.* // ЖПС. 2019. Т. 86. № 1. С. 84; *Matsukovich A.S., Gaponenko S.V., Nalivaiko O.Y. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 1. P. 72.
18. *Лепешов С.И., Краснок А.Е., Белов П.А. и др.* // УФН. 2018. Т. 188. № 11. С. 1137; *Lepeshov S.I., Krasnok A.E., Belov P.A. et al.* // Phys. Usp. 2018. V. 61. P. 1035.
19. *Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 741. Art. No. 012151.
20. *Гладуш М.Г., Аникушина Т.А., Горшелев А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 771; *Gladush M.G., Anikushina T.A., Gorshelev A.A. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. V. 128. P. 655.
21. *Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G. et al.* // Nano Lett. 2018. V. 18. No. 10. P. 6129.
22. *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.
23. *Кожина Е.П.* // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 40.
24. *Еремчев И.Ю., Еремчев М.Ю., Наумов А.В.* // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312; *Eremchev I. Yu., Erem-*

chev M.Yu., Naumov A.V. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 3. P. 294.

25. *Zhu C., Meng G., Zheng P. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 4871.
26. *Lee S.J., Morrill A.R., Moskovits M.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2200.
27. *Zhu C., Meng G., Zheng P. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 4871.
28. *Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б. и др.* // Персп. 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.
29. *Togonal A.S., He L., Roca i Cabarrocas P. et al.* // Langmuir. 2014. V. 30. Art. No. 10290.
30. *Tian M., Wang W., Wei Y. et al.* // J. Power Sources. 2012. V. 211. P. 46.
31. *Wu X.* // Sol. St. Ionics. 2002. V. 149. P. 185.
32. *Griffith A.A.* Philosophical transactions of the Royal Society of London. Ser. A, Containing papers of a mathematical or physical character. 1921. V. 221. P. 163.

Agglomeration of ensembles of silver nanowires, obtained by the method of template synthesis

N. P. Kovalec[a], E. P. Kozhina[a, c], I. M. Doludenko[b], I. V. Razumovskaya[a], S. A. Bedin[a, b, *], Yu. V. Grigoriev[b], V. M. Kanevsky[b]

[a] *Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of RAS, Moscow, 119333 Russia*

[c] *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: bserg5@gmail.com*

Arrays of nanowires can be fabricated by template synthesis for use as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. When the substrates dry during the manufacturing process, nanowires agglomerate on the surface. At a certain height of nanowires, only their ends stick together, which is necessary for the efficient formation of hot spots on substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. Sticking together at a given height of nanowires is determined by the equilibrium of the elastic energy of their bending and the energy of formation of a unit of free surface.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1102–1108

УДК 535.016

СЛОЕВЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ: СИНТЕЗ, МИКРОСКОПИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ТГц-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. Д. Л. Загорский[1, *], И. М. Долуденко[1], С. Г. Чигарев[2], Е. А. Вилков[2], А. Э. Муслимов[1], Д. А. Черкасов[1, 3], А. И. Панас[4]

[1]*Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Фрязинский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязино, Россия*

[3]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)", Долгопрудный, Россия*

[4]*Акционерное общество "Научно-производственное предприятие "Исток" имени А.И. Шокина", Фрязино, Россия*

**E-mail: dzagorskiy@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Методом матричного синтеза получены массивы нанопроволок из чередующихся слоев различных ферромагнитных металлов для создания генератора электромагнитного излучения терагерцовой частоты. Предложен способ вывода излучения за счет формирования несплошных контактов в виде чередующихся полос, показана нетепловая природа сигнала. Изучено угловое распределение интенсивности сигнала. Показано, что излучение направлено во все стороны, однако имеется достаточно выраженный максимум интенсивности, направленный перпендикулярно плоскости пленки. Сделана теоретическая оценка и показана возможность получения детектора ТГц излучения на структурах из слоевых нанопроволок.

DOI: 10.31857/S0367676521080330

ВВЕДЕНИЕ

Среди наноматериалов особый интерес вызывают металлические нанопроволоки (НП), получаемые методом матричного синтеза – заполнением наноразмерных пор в специальной матрице. Работы по получению и исследованию таких объектов ведутся с 1990-х годов [1]. Интерес к ним обусловлен широким спектром их возможных применений: микромагниты, поверхности для магнитной записи с высокой плотностью, сенсоры, устройства спинтроники. В настоящее время для синтеза используются два основных типа матриц – полимерная трековые мембрана [2] и пористый оксид алюминия [3]. Достоинством метода матричного синтеза является его вариабильность, возможность с его помощью получать в порах матрицы различные типы металлических реплик-нанопроволок. Первые работы были посвящены осаждению НП из одного металла [1], затем были отработаны способы получения многокомпонентных НП (из двух или нескольких металлов) – как гомогенных (т.н. сплавы), так и гетерогенных (т.н. слоевые). Получение таких структур описано во многих работах – можно отметить обзорные работы [4–6].

Такие НП могут иметь различные применения, например, использоваться в качестве оптически активных поверхностей (SERS) [7]. Структуры могут состоять из чередующихся слоев различной толщины и состава, например, ферромагнетик и диамагнетик или два различных ферромагнетика и могут иметь уникальные свойства, например, магнитные. Одной из первых работ по получению двухсегментных НП была [8]. Авторы предложили синтезировать НП из двух слоев и использовать такое "деление" НП для стабилизации их магнитного состояния. В работах [9, 10] изучены НП с чередованием слоев железа или кобальта с медными слоями. Показано, что характер взаимодействия и магнитные свойства зависят от толщины немагнитной прослойки – спейсера.

Другое интересное свойство – гигантское магнитосопротивление (ГМС, состоящее в заметном изменении сопротивления структуры (из слоев различных металлов) во внешнем магнитном по-

ле) было впервые обнаружено в плоских слоевых структурах Fe/Cr [11]. Впоследствии эффект был обнаружен и в слоевых НП [12]. Открытие это стало сразу же востребованным, в частности, при создании головок магнитной записи, а его авторы получили в 2007 г. Нобелевскую премию. Эффект ГМС лежит в основе использования НП в качестве сенсоров, датчиков магнитного поля, элементов спинтроники. Зависимость ГМС от соотношения толщин слоев Co и Cu была исследована в [13].

Чередование металлов с различными магнитными свойствами позволяет изменять спин протекающего тока и использовать эти структуры как элементы спинтроники, для магнитной записи с высокой плотностью. В последнем случае предлагается запись битов информации "по длине" слоевой НП [14]. Массивы пересекающихся НП, (в т.ч. слоевые НП) имеют измененную магнитную анизотропию [15] и особые термические свойства [16].

Ранее было предложено еще одно применение структур на основе НП: для генерации электромагнитного излучения сигнала терагерцовой частоты (ТГц-излучения). В теоретических работах [17–19] была предсказана возможность спин-инжекционного излучения (в диапазоне частот 3–40 ТГц) в структурах с переходами между магнитными металлами, при протекании через них токов 10^5–10^7 А/см^2. Известно, что электроны, переходя границу областей с различной намагниченностью, изменяют энергетическое состояние и направление своей спиновой поляризации. Так как энергетическое состояние изменяется быстрее спинового, часть электронов при переходе границы раздела магнитных слоев оказывается в энергетически возбужденном состоянии. Последующая релаксация может приводить к излучению энергии электромагнитных волн, частоты которых приходятся на терагерцовую область.

Первые экспериментальные работы по исследованию возможности ТГц излучения на этой основе были проведены на излучателе со структурой "стержень–пленка". Стальной стержень диаметром 1.5 мм контактировал острым концом (заостренным до диаметра 10–50 мкм) с ферромагнитной пленкой наноразмерной толщины (порядка 30–50 нм), нанесенной на диэлектрическую подложку. Здесь магнитный переход образовывался в области контакта стержня с пленкой. В такой структуре впервые было зафиксировано электромагнитное излучение ТГц диапазона, имевшее нетепловую природу [20]. Аналогичные результаты были затем получены группой В. Коренивского [21]. В последующих работах [22, 23] было предложено использовать для генерации ТГц излучения массивы НП, каждый из которых содержит по крайней мере один переход (контакт), образующийся между слоями НП, состоящими из различных магнитных металлов. (При этом использовалось множество (массив) одинаковых НП, в каждой из которых содержался переход между двумя металлами). При синтезе использовался т.н. двухванный способ: в этом случае при росте каждого следующего слоя проводится замена ростовой ванны или электролита, что дает возможность растить слой из одного металла без примеси другого. Так, в [22] был описан способ получения массива НП из двух частей (Fe/Co и Fe/Ni), предложена измерительная схема для детектирования сигнала. Была показана генерация сигнала в диапазоне частот 16–18 ТГц. В последующей работе [23] было проведено сравнение различных способов получения массивов НП из двух различных магнитных металлов, получены спектры излучения как с помощью дифракционной решетки при использовании ячейки Голея в качестве детектора по методике описанной в [24], так и на Фурье-спектрометре фирмы BRUCKER Vertex 80 V.

Авторы считают, что в этих работах впервые была продемонстрирована возможность генерации излучения терагерцовой частоты при пропускании тока через массивы нанопроволок, состоящих из двух частей. Вместе с тем возникал целый ряд вопросов. Во-первых, это нестабильность генерации излучения: интенсивность сигнала изменялась и через какое-то время генерация прекращалась. Во-вторых, это потери мощности при выводе излучения: в полученных образцах излучатели (параллельные НП) находятся между металлическими контактными слоями. Обе эти проблемы, очевидно, связаны с контактным слоем. Решению этих задач и, соответственно, поиску эффективных способов генерации и посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение массивов нанопроволок

Массивы НП были получены на основе пористых матриц из Полиэтилентерефталата (ПЭТФ-мембраны), производства ОИЯИ, (г. Дубна). Матрицы имели следующие параметры: толщина пленки –10 мкм, диаметр пор – 100 нм, плотность пор – 10^9 пор на см^2. В поры матрицы осаждались слои различных металлов: Fe, Ni, Co. Для приготовления электролитов использовались соответствующие растворы солей металлов: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 120 г/л, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 200 г/л и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 30 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 320 г/л. Также во всех случаях применялась добавка борной кислоты (около 40 г/л для предотвращения подкисления прикатодного слоя, которое может привести к выделению гидроксида металла). Для железного электролита использовалась еще и ас-

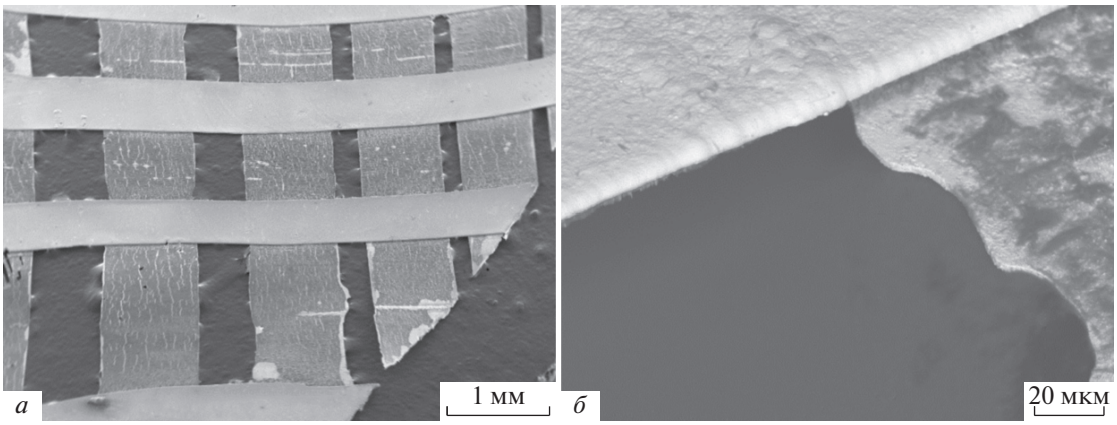

Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности образца с параллельными полосами-токоподводами: общий вид (*а*), увеличенное изображение области перекрытия (*б*).

корбиновая кислота (для предотвращения окисления иона двухвалентного железа в трехвалентное) и лаурилсульфат натрия (для лучшей смачиваемости и проникновения электролита в поры); количество этих добавок составляло около 1 г/л.

Электрохимическое заполнение пор в этих матрицах производилось в стандартной гальванической ячейке (производства СКБ ИК РАН) по двухэлектродной схеме. В качестве источника использовался потенциостат-гальваностат “ElinsP-2X”, рост слоев проводился при напряжениях порядка 1 В, контроль длинны слоя осуществлялся в зависимости от протекшего заряда. Во всех случаях были синтезированы НП, состоящие из трех частей (примерно равной длины). При этом каждая часть осаждалась в определенном электролите.

Формирование контактных слоев

Во всех случаях один контактный слой создавался перед гальваническим осаждением металла в поры. (Он состоял из меди и имел толщину 7–10 мкм). Вопрос необходимости последующего “вывода” излучения для его детектирования решался разными способами. На первом этапе работы на вторую поверхность матрицы наносился тонкий слой меди: он должен был быть достаточно тонким для того, чтобы пропустить хотя бы часть возникающего излучения, но в то же время иметь достаточную толщину для пропускания подводимого к массиву НП тока. На втором этапе работы на поверхностях матрицы формировались не сплошные контактные слои, а полосы из металла, чередующиеся с “пустыми” областями. При этом системы полос на двух сторонах были по-разному направлены (см. рис. 1). Такой способ улучшал условия выхода сигнала и увеличивал общее электросопротивление образца.

Электронная микроскопия

После получения проводились СЭМ-исследования контрольных образцов. Для этого с них предварительно удалялась полимерная матрица (травлением в щелочи). Использовался СЭМ JEOL JSM 6000 plus , с рабочими увеличениями от 200× до 10000×. Применялся режим работы как во вторичных, так и в упруго-отраженных электронах. Элементный состав определялся с помощью рентгеноспектральной приставки.

Исследование генерации электромагнитных колебаний

Исследование возможности генерации электромагнитных колебаний ТГц диапазона проводилось в спин-инжекционном излучателе с использованием в качестве активного элемента образца с магнитными переходами (представлявший из себя массив НП, заключенный между двумя контактными площадками). Образец закреплялся в держателе с токоподводами и располагался около регистрирующего устройства. К образцу от источника питания на контакты подавалась разность потенциалов, приводящая к появлению тока в НП. Возникающее при протекании тока по НП излучение фиксировалось детектором-ячейкой Голея, либо подавалось на вход спектранализатора Vertex 80 V фирмы BRUCKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Получение массива НП и его изучение методом микроскопии

Методом матричного синтеза были получены образцы, массивов нанопроволок состоящих как правило, из трех слоев: Ni/Co/Ni и Ni/Fe/Ni. На первом этапе использовались образцы со сплошным покрытием обеих поверхностей. По крайней

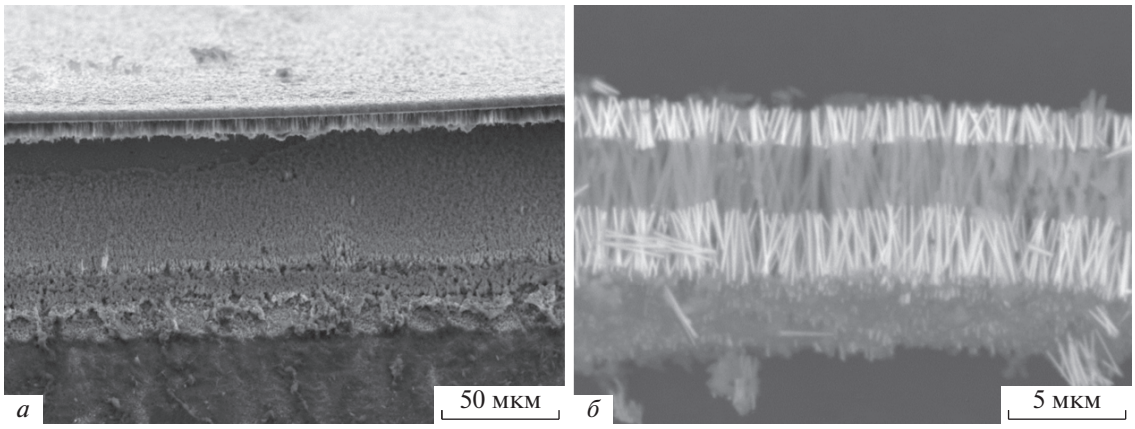

Рис. 2. СЭМ-изображение массива НП между двумя контактными слоями: общий вид (*а*), увеличенное изображение фрагмента массива НП, с тремя областями (Ni/Co/Ni) (*б*).

мере одна из них была достаточно тонкой, чтобы пропускать часть электромагнитного излучения. Исследовались как амплитудные, так и частотные характеристики излучения, о чем говорилось в тексте выше. При превышении некоторой величины тока излучение пропадало. (В различных экспериментах значения этого предельного тока несколько различались, достигая значения вплоть до 1 А).

Проведенные СЭМ-исследования выявили причину этого явления, заключающуюся в деградации контактного слоя. Эта деградация вызвана проплавлением металла в непосредственной близости от токоведущих НП. Об этом свидетельствовало отсутствие металла вокруг вершин НП.

В силу этого на втором этапе использовались образцы с несплошными контактами (параллельные полосы шириной около 1 мм с промежутками такой же ширины), но со значительно большей толщиной металлического слоя. Пример СЭМ изображения таких образцов приведен на рис. 1.

Изображение демонстрирует особенности образцов– токоподводящие слои (полосы), нанесенные на обе стороны пленки, взаимно перпендикулярны. Между ними (в области перекрытия) находятся, собственно, нанопроволоки, в которых происходит генерация ТГц излучения.

Сам массив НП (состоящих из трех частей) показан на рис. 2 – приведено СЭМ изображение фрагмента образца. Рисунок демонстрирует однородный характер массива. В каждой НП четко просматривается три области, контраст которых очевидно связан с различной эмиссионной способностью металлов. Таким образом СЭМ-изображение доказывает гетерогенную структуру НП. СЭМ исследования, проведенные после экспериментов по генерации излучения, показали, что изменения поверхности и токоподводящих полосок не происходит.

Исследование излучения электромагнитных колебаний

Основной вопрос при описании работы спин-инжекционных ТГц излучателей работающих в диапазоне 7–30 ТГц это – не является ли тепловым наблюдаемое излучение? Так как регистрируемый нами сигнал от полученных массивов НП с подведенными контактами-полосками наблюдался в диапазоне частот 10–25 ТГц то были проведены сравнительные эксперименты по определению его нетепловой природы. Сравнительные эксперименты основаны на предположении о том, что при включении тока в исследуемой структуре скорость нарастания мощности излучения для динамического излучения, определяемого спин-флип переходами в магнитном переходе, и теплового, определяемого изменением температуры нагреваемого образца, различны при равных потребляемых мощностях и соизмеримых массах. Для сравнения в качестве теплового излучателя использовался глобар-однородный проводник, нагреваемый током, протекающем по нему. На рис. 3*а* представлены результаты этих исследований.

Сравнение кривых, приведенных на рис. 3*а* показывает их принципиальное различие, состоящее в характере нарастания переднего фронта сигнала при включении излучателя. В случае теплового излучателя нарастание имеет достаточно плавный характер: оно определяется нагревом поверхности излучателя и составляет несколько секунд. При спин-инжекционном излучении из массива НП время установления динамического режима порядка 10^{-12} с. На осциллограмме же в этом случае время нарастание определяется инерционностью регистрирующей аппаратуры, обеспечивающее время регистрации порядка 0.1 с. Этим объясняется различие передних фронтов, наблюдаемое на кривых. Таким образом, боль-

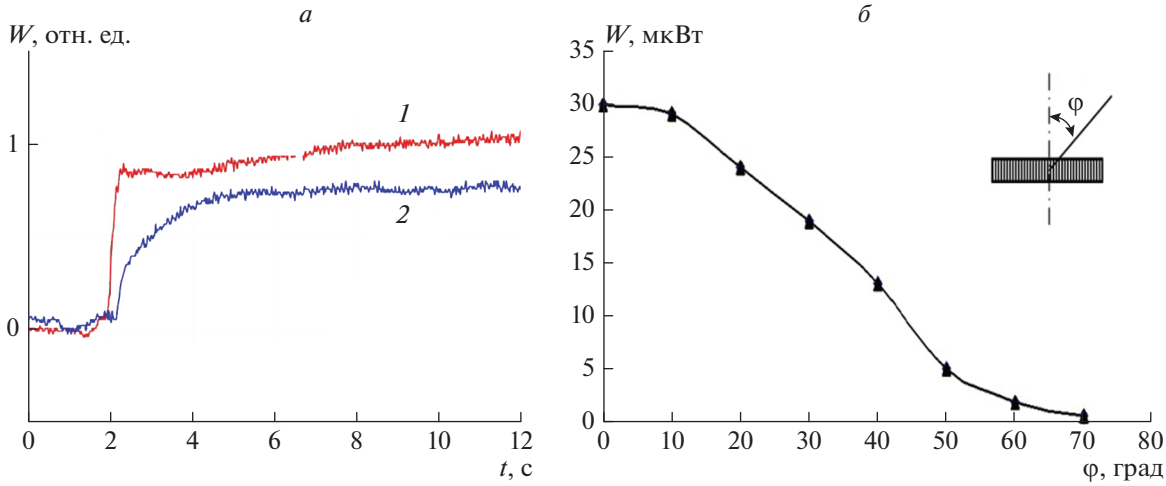

Рис. 3. Осциллограмма зависимости интенсивности сигнала от времени при включении излучателя: *1* – для спинин-жекционного излучателя (на основе массива нанопровок), *2* – для теплового источника излучения (глобара) (*а*). Зависимость мощности излучения от угла наблюдения φ (для образца с рядом последовательно чередующихся контактов) (*б*). Геометрия расположения образца и детектора приведена на вставке: сплошная линия – направление на детектор.

шая крутизна нарастания сигнала в случае излучения из массива НП подтверждает, по нашему мнению, его нетепловую природу [25].

Для оценки интегральной мощности излучения снизу (“величина не менее”) от полученных массивов НП с подведенными контактами-полосками было изучено угловое распределение излучаемой мощности по продольной стороне излучателя. Полученные результаты приведены на рис. 3*б*. Приведенный график показывает то, что значительная доля мощности излучается под углом к излучающей поверхности и не попадает в растр рупора детектора. Учитывая, что в рупор попадает только доля мощности, наблюдаемая в диапазоне углов 0°–10° можно оценить снизу интегральную мощность по соотношению площадей под кривой в диапазонах 0°–10° и 10°–70°. Соотношение площадей составляет примерно 1 : 3, т.е. интегральная мощность излучения не менее чем в 3 раза больше регистрируемой детектором мощности. Это говорит о необходимости использовать в будущем фокусирующие системы (плоские линзы, зеркала и т.п.). Более точное определение мощности излучения, рассеиваемой в окружающее пространство, требует решения отдельной задачи о трехмерном распределении мощности, которая выходит за рамки данной статьи.

Возможности детектирования ТГц сигнала

Основываясь на теоретической модели [26] можно также предположить, что массив НП можно использовать помимо генерации излучения и в качестве детекторов ТГц-излучения, если одним из слоев НП будет антиферромагнитный металл. В рассматриваемой структуре, согласно [26, 27], поляризованный по спину ток перетекает из ферромагнетика в антиферромагнитный слой. При этом глубина спиновой инжекции должна соответствовать глубине проникновения регистрируемого излучения, что и определяет толщину АФМ слоя (примерно несколько десятков нанометров). Из-за высокой плотности тока инжекции нарушается антипараллельность намагниченностей подрешеток, они “скашиваются”, и наводится результирующая намагниченность АФМ слоя. В результате, в антиферромагнетике возможны собственные колебания (прецессия) наведенной намагниченности вокруг эффективного статического *sd*-обменного поля, создаваемого поляризованным током. При наложении внешнего поля, если его частота совпадает с собственной частотой прецессии, должен наблюдаться резонанс, который можно назвать спин-инжекционным АФМ резонансом. Последний, при определенной плотности тока, приводит к резкому усилению поглощения внешнего сигнала.

Спин-инжекционный АФМ резонанс имеет частоты, которые пропорциональны плотности тока и поэтому перестраиваются током. Тем самым, подбором материала перехода и изменением тока, возможно подстроиться под максимальное поглощение (изменение амплитуды сигнала) внешней электромагнитной волны терагерцевого диапазона, и связать плотность тока в магнитном переходе с частотой принимаемого сигнала. Это открывает принципиальную возможность использования магнитных переходов ферромагнетик-антиферромагнетик в качестве детекторов-резонанс-

ных приемников ТГц-излучения, перестраиваемых по частоте постоянным током.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированным методом матричного синтеза получен массив НП, в котором каждая проволока включает два перехода между магнитными слоями. Показано, что на таких массивах НП возможна эффективная генерация ТГц излучения. При этом сигнал наибольшей величины был получен при использовании НП с переходом Ni/Fe/Ni.

Показано что при нанесении сплошного контактного слоя (в виде тонкой пленки на поверхности) генерации излучения нестабильна: это обусловлено деградацией (проплавлением) данного контактного слоя вокруг НП. Для устранения этого эффекта был успешно использован способ нанесения несплошных контактов в виде периодических полос.

Сравнительный анализ временной зависимости излучения глобара и образца на основе массива НП доказывает, что излучение последнего имеет нетепловой (динамической) характер и вызвано именно спиновыми переходами.

Диаграмма направленности излучения показала распределение излучаемой мощности в широком диапазоне углов. С ее помощью можно оценить интегральную мощность динамического излучения.

Рассмотрены теоретические предпосылки возможности детектирования ТГц сигнала с применением массива НП (своеобразный “обратный эффект”).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-29-03015-мк и № 20-07-00349-а). Матричный синтез и микроскопические исследования проведены в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, а изготовление контактов – в рамках проекта РФФИ № 18-29-12099-мк. Изучение генерации ТГц сигнала и теоретические расчеты выполнены в рамках государственного задания ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и Президиума Российской академии наук (программа № 5 “Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin C.R.* // Science. 1994. V. 266. P. 1961.
2. *Флеров Г.Н.* // Вест. АН СССР. 1984. Т. 1. № 4. С. 35.
3. *Masuda H., Fukuda K.* // Science. 1995. V. 268. P. 1466.
4. *Lupu N.* Electrodeposited nanowires and their applications. Croatia: InTech, 2010. 236 p.
5. *Vazquez M.* Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier-Woodhead Publishing, 2015. 847 p.
6. *Давыдов А.А., Волгин В.М.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 905; *Davydov A.D., Volgin V.M.* // Rus. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 806.
7. *Kozhina E., Bedin S., Razumovskaya I. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. No. 012009.
8. *Ceballos D., Cisternas E., Vogel E.E. et al.* // J. Magn. Magn. Mat. 2018. V. 451. P. 676.
9. *Moraes S., Navas D., Béron F. et al.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 490.
10. *Черкасов Д.А., Загорский Д.Л., Хайбуллин Р.И. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1531; *Cherkasov D.A., Zagorskii D.L., Khaibullin R.I. et al.* // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 9. P. 1695.
11. *Baibich N., Broto J.M., Fert A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
12. *Fert A., Piraux L.* // J. Magn. Magn. Mat. 1999. V. 200. Nos. 1–3. P. 338.
13. *Kamimura H., Hayashida M., Ohgai T.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 5.
14. *Ivanov Y.P., Chuvilin A., Lopatin S. et al.* //ACS Nano. 2016. V. 10. No. 5. P. 5326.
15. *Araujo E., Encinas A., Velazquez-Galvan Y. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 1485.
16. *Gomes T.C.S.C., Araujo F.A., Piraux L.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. P.1.
17. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М. и др.*// Радиотехн. и электрон. 2003. Т. 48. № 3. С. 1030; *Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Epshtein E.M. et al.* // J. Comm. Technol. Electron. 2003. V. 48. No. 9. P. 942.
18. *Кадигробов А., Шехтер Р.И., Джонсон М.* // Физ. низк. темп. 2005. Т. 31. № 3–4. С. 463.
19. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Чигарев С.Г. и др.*// Письма в ЖТФ. 2011. С. 16; *Gulyaev Y.V., Zilberman P.E., Panas A.I.* // JETP Lett. 2011. V. 93. No. 5. P. 259.
20. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Маликов И.В. и др.* // ДАН. 2011. Т. 438. № 1. С. 41; *Gulyaev Y.V., Zil'berman P.E., Malikov I.V. et al.*// Dokl. Phys. 2011. V. 56. P. 265.
21. *Korenivski V., Iovan A., Kadigrobov A. et al.* // Europhys. Lett. 2013. V. 104. P. 2701.
22. *Гуляев Ю.В, Чигарев С.Г., Панас А.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 27; *Gulyaev Yu.V., Chigarev S.G., Panas A.I. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. P. 271.
23. *Панас А.И., Чигарев С.Г., Вилков Е.А. и др.* // Электрон. техн. Сер. 1. СВЧ-техника. 2019. № 2(541). С. 8.
24. *Chigarev S.G., Malikov I.V., Mikhailov G.M. et al.* // J. Comm. Technol. Electron. 2013. V. 58. P. 238.
25. *Гуляев Ю.В, Зильберман П.Е., Котов В.Д. и др.* // Радиотехн. и электрон. 2012. Т. 57. № 8. С. 888; *Gulyaev Yu.V., Zilberman P.E., Kotov V.D.* // J. Comm. Technol. Electron. 2012. V. 57. No. 8. P. 813.
26. *Панас А.И, Чигарев С.Г., Вилков Е.А. и др.* // Нано- и микросист. техн. 2020. № 8. С. 438.
27. *Фомин Л.А., Черных А.В., Березин В.А. и др.* // Поверхн. Рентг., синхротр. и нейтр. иссл. 2021. № 2. С. 1; *Fomin L.A., Chernykh A.V., Berezin V.A. et al.* // J. Surf. Invest. X-Ray. Synchrotron. Neutron. Tech. 2021. No. 2. P. 1.

Layered nanowires: synthesis, microscopy and application for generation of THz radiation

D. L. Zagorskiy[a, *], I. M. Doludenko[a], S. G. Chigarev[b], E. A. Vilkov[b], A. E. Muslimov[a], D. A. Cherkasov[a, c], A. I. Panas[d]

[a] *Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

[b] *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190 Russia*

[c] *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Russia*

[d] *JSC "RPC "Istok", Fryazino, 141190 Russia*

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

Arrays of nanowires from alternating layers of various ferromagnetic metals have been obtained by the method of matrix synthesis to create a generator of electromagnetic radiation of terahertz frequency. A method for outputting radiation due to the formation of discontinuous contacts is proposed. The non-thermal nature of the signal is shown. The pronounced maximum of angular distribution of the signal intensity was demonstrated. A theoretical estimation is made and the possibility of obtaining a THz radiation detector.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1109–1114

УДК 548.313.4:538.911:620.187.3:537.311.322

ИССЛЕДОВАНИЯ ВАКАНСИОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ TiS_3

© 2021 г. В. И. Бондаренко[1], И. Н. Трунькин[2], И. Г. Горлова[3], Н. Б. Болотина[1], А. Л. Васильев[1, 2, *]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"", Москва, Россия

[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Представлены результаты исследования вакансионной структуры в вискерах TiS_3 методом просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы. Проведенное сравнение моделированных и экспериментальных изображений позволило сделать оценки числа вакансий в атомных колонках. Полученные результаты указывают на упорядочение вакансий в отдельных областях вискеров.

DOI: 10.31857/S0367676521080068

ВВЕДЕНИЕ

Трихалькогениды с общей формулой MX_3, где M – Ti, Zr, Hf, а X – S, Se, Te, – слоистые материалы, слои в которых слабо связаны силой Ван-дер-Ваальса [1–3]. Кристаллическая структура описывается пространственной группой (ПГ) $P2_1/m$ с моноклинной элементарной ячейкой. Как оказалось, эти соединения кристаллизуются в двух вариантах – A и B [2, 4], причем координаты одноименных атомов в этих вариантах связаны простыми отношениями $x_B = -x_A$, $y_B = y_A$, $z_B = z_A$. В некоторых работах, например, [5], существование B-варианта ставилось под сомнение. Однако недавно используя методы высокоразрешающей электронной микроскопии, наблюдали как A-, так и B-варианты структуры в соединениях $Ti_{0.93}Nb_{0.07}S_3$ [4] и TiS_3 [6].

Один из представителей трихалькогенидов – трисульфид титана – TiS_3, с параметрами элементарной ячейки $a = 0.49682$ нм, $b = 0.34043$ нм, $c = 0.87895$ нм, $\beta = 97.436°$ [7] – перспективный материал для производства полевых транзисторов, фотодетекторов и генераторов электроэнергии [8–10]. В этом соединении были обнаружены эффект поля и сильный фотоэффект [9], нелинейная проводимость [11–13] и аномалии транспортных свойств, указывающие на образование коллективных состояний типа волн зарядовой плотности [14, 15]. Исследование монокристаллов TiS_3 в разных научных группах показало, что их удельное сопротивление при 300 K, ρ_{300}, может различаться более чем в 10 раз [8, 11–14, 16–18]. В этих работах проводящие свойства изучались в высокоомных (ρ_{300} = 2–2.5 Ом · см [11–14, 16]) и низкоомных (ρ_{300} = 0.2 Ом · см [13, 14, 17, 18]) вискерах. В [8] увеличение в ~2 раза проводимости кристаллов TiS_3 зарегистрировано после отжига, сопровождаемого частичным выходом серы и нарушением стехиометрии состава. Такие наблюдения дали основания для предположения связи проводимости с концентрацией вакансий в позициях атомов серы. В [6] методом высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии с регистрацией электронов высокоугловым кольцевым темнопольным детектором изучалось распределение вакансий в высоко- и низкоомных вискерах TiS_3. Известно, что на таких изображениях контраст от колонок атомов, параллельных электронному пучку, пропорционален атомному номеру Z в степени γ (γ = 1.6–2) и практически линейно зависит от числа атомов в колонке [19, 20]. Поэтому, используя такие изображения, возможно выявить вакансии, попытаться оценить их количество в

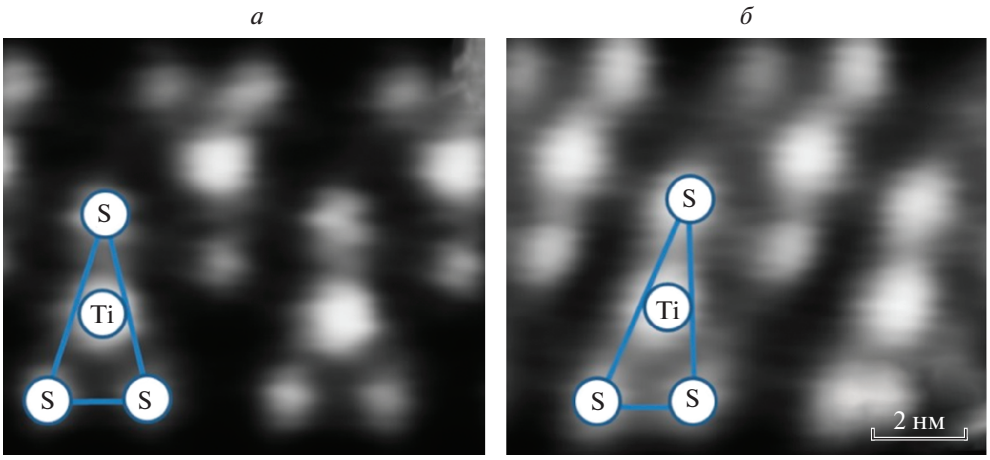

Рис. 1. ВКТД ПРЭМ изображение кристаллической структуры ячеек TiS_3 А-типа (*а*) и В-типа (*б*).

колонке и на основании этого оценить плотность вакансий в образце. Такие оценки требуют достаточно сложной и долговременной работы вычитания фона и подгонки интегральной интенсивности изображения атомных колонок набором гауссиан. Это было проделано в упомянутой выше работе [6]. Однако представляется важным расчеты плотности вакансий в высоко- и низкоомных вискерах TiS_3 подтвердить численным моделированием изображений. В настоящей работе проведено сравнение экспериментальных результатов с моделированием изображений и сделана попытка оценки числа вакансий в колонке атомов определением сравнительной интенсивности пятен от атомных колонок – процедуры быстрой, не требующей сложной методики обработки изображений.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллические вискеры слоистого квазиодномерного соединения TiS_3 синтезированы из газовой фазы методом газотранспортных реакций, описанным в [21]. Образцы представляли собой ограненные ленты с размерами вдоль направлений *a*, *b* и *c*, соответственно 10–200, 500–3000 и 1–20 мкм.

Поперечные срезы (ламели) образцов для последующих исследований методами электронной микроскопии подготовлены методом фокусированного ионного пучка в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе Helios Nano Lab 600i (FEI, США) стандартным методом, подробно описанном в работе [6]. Полученные срезы были исследованы в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80–300 (FEI, США) с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и темного полей. В режиме высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии использовался высокоугловой кольцевой темнопольный детектор электронов (Fischione, США).

Моделирование изображений монокристалла TiS_3, полученных методом высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии с регистрацией электронов высокоугловым кольцевым темнопольным детектором проведено с помощью свободно распространяемой программы QSTEM [22]. Модельные изображения получены от участка размером 2 × 2 элементарные ячейки вдоль оси зоны [010] для значений толщины образца в 54.7, 57.8, 61.3, 64.7 и 68.1 нм. При моделировании были выбраны следующие параметры просвечивающего растрового электронного микроскопа: C1 = = 1.827 нм, C3 = 146.8 нм, C5 = –1.24 мм, сходимость – 17.4 мрад, ускоряющее напряжение – 300 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения двух участков вискеров TiS_3, закристаллизовавшихся в вариантах А и В, полученные методом высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии с регистрацией электронов высокоугловым кольцевым темнопольным детектором, представлены на рис. 1*а* и 1*б*, соответственно. Позиции атомов S образуют практически равнобедренный треугольник для структуры варианта А и прямоугольный треугольник для структуры варианта В с атомами Ti внутри треугольников.

В моделировании изображений мы использовали структуру варианта В, хотя результаты моделирования изображений структуры варианта А или В в отношении интенсивностей пятен от атомных колонок не имеют никаких отличий.

Использованные для моделирования параметры кристаллической решетки и позиции атомов выбраны в соответствии с результатами работы

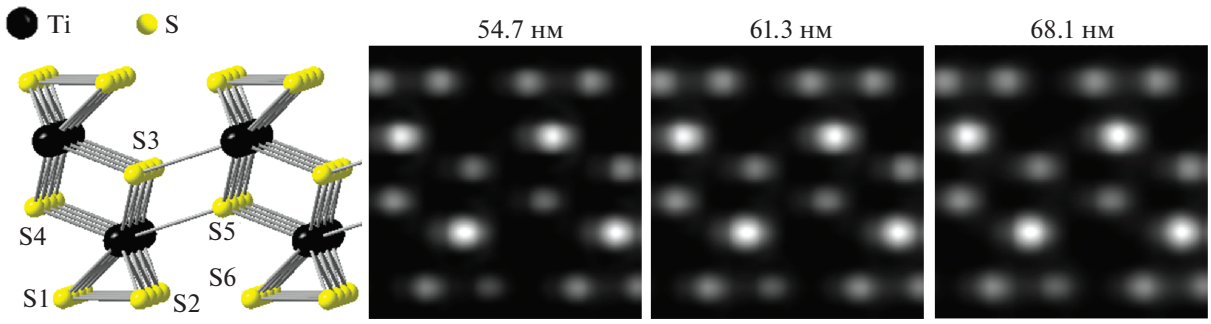

Рис. 2. Структура TiS_3, использованная для моделирования изображений и результаты моделирования для трех разных толщин образца.

[7]: a = 0.49682(3) нм, b = 0.34043(3) нм, c = = 0.87895(11) нм, угол β = 97.436(1)°. Для моделирования использована суперячейка, состоящая из трех элементарных ячеек в направлении векторов $\vec{a}$ и 20 ячеек вдоль вектора $\vec{b}$.

Для оценки влияния вакансий на интенсивности изображений в колонки атомов серы S3, S5 и S2 одной из элементарных ячеек в центре моделируемой суперячейки TiS_3 были введены 1, 2 и 3 вакансии, соответственно (рис. 2). Порядок вакансий в суперячейке выбран следующим образом: начиная с четвертого слоя элементарных ячеек вдоль направления вектора $\vec{b}$, в указанных колонках расположены подряд одна, две или три вакансии. Остальные позиции этих колонок заняты атомами серы без пропусков до границы суперячейки. Толщины образцов для моделирования были выбраны более 50 нм, что соответствует оценкам толщин реальных образцов, проведенным различными методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов. Результаты моделирования для трех толщин – 54, 61 и 68 нм представлены на рис. 2.

Отчетливо заметна разница между интенсивностями изображения колонок без вакансий и с тремя вакансиями для всего диапазона толщин. Разница между интенсивностями изображения колонок без вакансий и с одной – двумя вакансиями хорошо заметна только для толщины 54 нм.

Более наглядно зависимость интенсивностей изображения различных колонок S от толщины образца проявляется на профилях (рис. 3*а*–3*в*), определенных вдоль прямых, проходящих через центры изображений соседних колонок серы с разным количеством вакансий, а именно S4–S3, S6–S5, S1–S2 (см рис. 2*а*).

Графики зависимости интенсивности изображения колонок S в относительных единицах от числа вакансий для разных толщин образца представлены на рис. 3*г*, а численные данные, нормированные относительно изображений одиночных атомов серы – в табл. 1.

Результаты указывают, во-первых, на отклонение интенсивности изображений колонок атомов серы от линейной зависимости, как и описано в [19]. Во-вторых, обнаружены незначительные вариации в разности нормированных значений интенсивности изображения атомных колонок с вакансиями для различных толщин образца. Это может быть связано с особенностью автоматического выбора толщины слоев при расчете изображений многослоевым методом. Разница между интенсивностями изображения колонок атомов серы без вакансий, с одной, двумя и тремя вакансиями в процентном отношении для различных толщин образца приведена в табл. 2 и на соответствующей гистограмме (рис. 3*д*).

На втором этапе работы были проведены оценки интенсивности экспериментального изображения колонок серы, указанных стрелкой и обозначенных справа цифрами на рис. 4*а*. Соответствующий график интенсивностей приведен на рис. 4*б*. Так же, как и в случае расчетных изображений, определялись соответствующие колонкам серы максимумы интенсивности, значения которых за вычетом фона приведены в табл. 3.

Таблица 1. Интенсивности изображений колонок атомов серы, нормированные относительно изображений одиночных атомов серы

Толщина образца, нм	Число вакансий			
	0	1	2	3
54.7	42.6	35.7	30.6	19.2
57.8	49.8	44.0	38.8	25.4
61.3	56.0	51.2	44.7	30.6
64.7	61.5	57.0	49.8	36.1
68.1	65.6	63.9	55.0	41.6

Таблица 2. Разница между интенсивностями изображения колонок атомов серы без вакансий, с одной, двумя и тремя вакансиями в процентном отношении для различных толщин образца

Толщина образца, нм	Разница в интенсивностях, между колонками Число вакансий			
	0	0–1	0–2	0–3
54.7	42.6	6.9 (16%)	12.0 (28%)	23.4 (55%)
57.8	49.8	5.0 (10%)	11.0 (22%)	24.4 (50%)
61.3	56.0	4.8 (8.5%)	11.3 (20%)	23.4 (42%)
64.7	61.5	4.5 (7%)	11.7 (19%)	25.4 (39%)
68.1	65.6	1.7 (2.5%)	10.6 (16%)	24.0 (37%)

Интенсивности изображений колонок “3”, “5” и “7” достаточно близки – разброс менее ±5%, поэтому можно предположить, что число атомов в этих колонках одинаково. Несколько отличается интенсивность колонки “1”. Можно предположить, что в этой колонке находится вакансия. Сравнение результатов табл. 2 и 3 позволяет предположить, что колонки, обозначенные как “4”, “6” и “8” содержат 2 вакансии, разница между интенсивностями колонок 3–4, 5–6 и 7–8 составляют 22 ± 3%. Разница интенсивностей колонок “1” и “2” соответствует одиночной вакан-

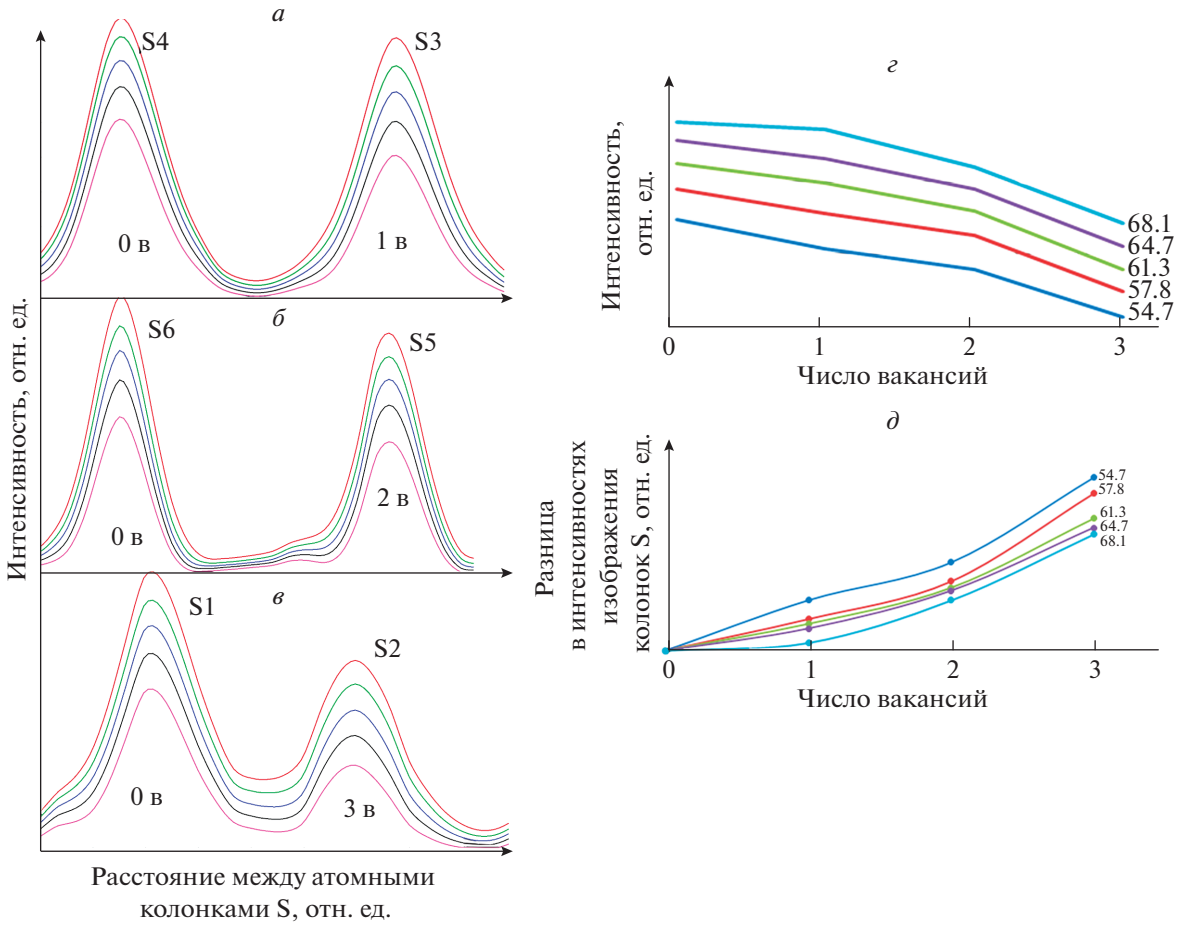

Рис. 3. Графики зависимости интенсивностей изображения колонок S от толщины образца, определенных вдоль прямых, проходящих через центры соседних колонок S с разным количеством вакансий и представленных на рис. 2а: S4–S3 (*а*), S6–S5 (*б*), S1–S2 (*в*). Графики зависимости интенсивности изображения колонок S в относительных единицах от числа вакансий для разных толщин образца (*г*). Разница между интенсивностями изображения колонок атомов серы без вакансий, с одной, двумя и тремя вакансиями в процентном отношении для различных толщин образца (*д*).

Таблица 3. Значения максимумов интенсивностей изображения колонок серы (за вычетом фона)

Номер колонки (рис. 4*а*)	1	2	3	4	5	6	7	8
Интенсивность	116.8	113.9	129.0	104.6	125.2	94.3	137.0	105.4
Разница интенсивности соседних колонок	2.9 – 2.5%		24.4 – 19%		30.9 – 25%		31.2 – 23%	

сии в колонке “2” (см. табл. 2). Возможно, разброс результатов и несоответствие толщины для колонок с двумя вакансиями и одной вакансией связан с позициями вакансий в колонке.

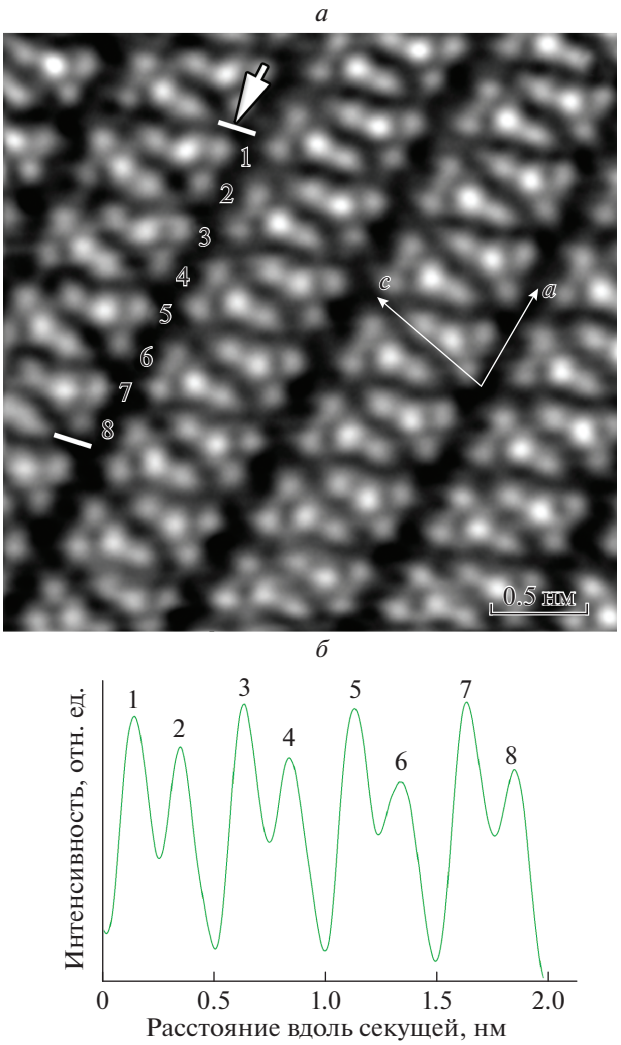

Рис. 4. Темнопольное изображение вискера TiS_3, полученное методом просвечивающей растровой электронной микроскопии с высоким разрешением регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (*а*). Цифрами обозначены изображения колонок атомов серы. Гистограмма интенсивностей экспериментального изображения колонок серы, указанных стрелкой и обозначенных справа цифрами на рис. 4*а* (*б*).

Подобная обработка других участков изображения, приведенного на рис. 4*а* и изображений других участков низкоомных образцов позволила сделать интересное заключение о том, что вакансии могут группироваться в одинаковых позициях в соседних элементарных ячейках вдоль оси *a*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы на примере исследований низкоомных вискеров TiS_3 показано, что расчет изображений, полученных методом высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии с регистрацией электронов высокоугловым кольцевым темнопольным детектором с последующим сравнением расчетных и экспериментальных профилей интенсивности, позволяет проводить достаточно быстрые оценки плотности вакансий в образцах. Безусловно, точность таких оценок ниже полученных аппроксимацией гауссианами, но этот путь существенно более быстрый и простой в использовании. Возможно, сравнительно небольшой разброс интенсивностей связан с различным положением вакансий в колонках атомов серы. Представленный в работе способ обработки экспериментальных изображений свидетельствует об упорядочении вакансий в низкоомных образцах TiS_3.

Авторы выражают благодарность Титову А.Н. за синтез монокристаллов. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по теме государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galliardt D.W., Nieveen W.R., Kirby R.D.* // Sol. St. Commun. 1980. V. 34. No. 1. P. 37.
2. *Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A.* // Acta Chem. Scand. A. 1975. V. 29A. No. 6. P. 623.
3. *Горлова И.Г., Покровский В.Ю., Зыбцев С.Г. и др.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 2. С. 298; *Gorlova I.G., Pokrovskii V.Ya., Zybtsev S.G. et al.* // JETP. 2010. V. 111. P. 298.
4. *Misse P.R.N., Berthebaud D., Lebedev O.I. et al.* // Materials. 2015. V. 8. No. 5. P. 2514.
5. *Furuseth S., Fjellvåg H.* // Acta Chem. Scand. 1991. V. 45. No. 7. P. 694.

6. *Trunkin I.N., Gorlova I.G., Bolotina N.B. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. No. 3. P. 2150.
7. *Bolotina N.B., Gorlova I.G., Verin I.A. et al.* // Cryst. Rep. 2016. V. 61. No. 6. P. 923.
8. *Island J.O., Barawi M., Biele R. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. No. 16. P. 2595.
9. *Island J.O., Buscema M., Barawi M. et al.* // Adv. Opt. Mater. 2014. V. 2. No. 7. P. 641.
10. *Guilmeau E., Berthebaud D., Misse P.R.N. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. No. 19. P. 5585.
11. *Gorlova I.G., Pokrovskii V.Ya.* // JETP Lett. 2009. V. 90. No. 4. P. 295.
12. *Gorlova I.G., Zybtsev S.G., Pokrovskii V.Ya. et al.* // Phys. B. 2012. V. 407. No. 11. P. 1707.
13. *Gorlova I.G., Zybtsev S.G., Pokrovskii V.Ya.* // JETP Lett. 2014. V. 100. No. 4. P. 256.
14. *Gorlova I.G., Zybtsev S.G., Pokrovskii V.Ya. et al.* // Phys. B. 2015. V. 460. No. SI. P 11.
15. *Gorlova I.G., Pokrovskii V.Ya., Gavrilkin S.Yu. et al.* // JETP Lett. 2018. V. 107. No. 3. P. 175.
16. *Hsieh P.L., Jackson C.M., Grüner G.* // Sol. St. Commun. 1983. V. 46. No. 7. P. 505.
17. *Kikkawa S., Koizumi M., Yamanaka S. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 1980. V. 61. No. 1. Art. No. K55.
18. *Finkman E., Fisher B.* // Sol. St. Commun. 1984. V. 50. No. 1. P. 25.
19. *Van den Broek W., Rosenauer A., Goris B. et al.* // Ultramicroscopy. 2012. V. 116. P. 8.
20. *Van Aert S., Batenburg K.J., Rossell M.D. et al.* // Nature. 2011. V. 470. P. 374.
21. *Shkvarin A.S., Yarmoshenko Yu.M., Yablonskikh M.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. No. 6. P. 1039.
22. *Koch C.T.* Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations. Arizona State University, 2002.

Study of the vacancy structure of TiS_3 single crystals

V. I. Bondarenko[a], I. N. Trunkin[b], I. G. Gorlova[c], N. B. Bolotina[a], A. L. Vasiliev[a, b, *]

[a]*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

[b]*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

[c]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia*

**e-mail: a.vasiliev56@gmail.com*

The results of the study of the vacancy structure in TiS_3 whiskers by transmission scanning electron microscopy with the registration of electrons scattered at high angles are presented. A comparison of the simulated and experimental images made it possible to estimate the number of vacancies in atomic columns. The results obtained indicate the ordering of vacancies in certain areas of whiskers.

Структура и динамика молекулярных систем

Редактор тематического выпуска
канд. хим. наук **О. А. Райтман**

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1116–1121

УДК 548.1:539.199

СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ – КОМПОНЕНТОВ МОЛЕКУЛ ФОСФОЛИПИДОВ

© 2021 г. А. Л. Рабинович[1], А. Л. Талис[2, *]

[1]Институт биологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Карельский научный центр Российской академии наук", Петрозаводск, Россия

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: talishome@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Рассмотрен ряд особенностей строения наиболее распространенных углеводородных (жирнокислотных) цепей молекул фосфолипидов, образующих основу биологических мембран. Показано, что состав насыщенных цепей определяется, при прочих равных условиях, соответствием "некристаллографических" симметрий этих цепей или их фрагментов некоторым высокосимметричным структурам или фрагментам.

DOI: 10.31857/S036767652108024X

ВВЕДЕНИЕ

Основу биологических мембран – самоорганизующихся систем – образуют молекулы фосфолипидов, каждая из них содержит полярную гидрофильную головную группу и две гидрофобные углеводородные (жирнокислотные) цепи – насыщенные (количество d двойных связей между атомами углерода, C=C, равно 0) и/или ненасыщенные ($d \neq 0$). В жирнокислотных цепях комбинации количества d, количества N атомов углерода, местоположений двойных связей в цепи и их конфигурации (цис, транс) теоретически могут составить огромное число вариантов. Известно, однако, что жирнокислотные цепи разного строения существенно различаются по степени распространенности в биомембранах: наибольшее процентное содержание приходится на линейные цепи с четным N (при этом $N \sim 12$–22), в ненасыщенных и полиненасыщенных цепях двойные связи обычно цис-, их не более 6, и первая двойная связь расположена у 3-го или 6-го атома углерода, считая от концевой группы CH_3, а между каждой парой двойных связей расположена одна группа CH_2 [1]. Некоторые данные по распространенности типичных ненасыщенных цепей в молекулах фосфолипидов мембран животных и растений представлены, например, в Tabl. 2 [2]. Эти молекулы имеют фундаментальную значимость для всех объектов живой природы, и причины единообразия в строении цепей тоже должны быть фундаментальными. Такое единообразие должно относиться к структурным закономерностям "всеобщего" характера. В любой равновесной молекулярной системе достигается минимум ее свободной энергии F. Есть геометрический эквивалент этого физического требования: система должна быть однородной и симметричной [3]. В общем случае систему можно считать "симметричной", если она инвариантна относительно некоторых преобразований – жестких (без деформации) или нежестких (с деформацией). Эти преобразования отображают систему на себя. Жесткие преобразования относят к "кристаллографическим", т.е. принятым в классической кристаллографии и образующим федоровские группы [3], если они оставляют решетку кристалла трансляционно-инвариантной. В противном случае они (вместе с нежесткими преобразованиями) являются "некристаллографическими" [4–6]; наиболее общее преобразование – это перестановка частиц (атомов) системы. Минимум F может быть получен достижением минимума энтальпии G и/или максимума энтропии S системы

$$S = k_B \ln \Omega, \tag{1}$$

где статистический вес Ω состояния является числом возможных микросостояний (способов), с помощью которых можно составить данное

макроскопическое состояние системы, k_B – постоянная Больцмана. Энтропия S системы возрастает с ростом ее симметрии (увеличением Ω).

В приближении, которое можно считать физически допустимым, насыщенные участки углеводородных (жирнокислотных) цепей являются тетракоординированными; это определяется свойствами атома углерода: четыре его валентности направлены к вершинам правильного тетраэдра (если углерод в его центре). Строение тетракоординированной цепи можно получить комбинацией двух тетраэдрических цепей, т.е. линейных цепей из правильных тетраэдров, попарно объединенных по граням (спиралей Бердийка–Коксетера [7]). В упомянутых структурах оказывается возможным выявить фрагменты или подструктуры с высокой симметрией – фрагменты, количество преобразований симметрии в которых достаточно велико. Они могут служить "идеальными прототипами" для реальных структур, различия которых с прототипами лежат в физически допустимых пределах. Существование "идеального прототипа" является лишь необходимым (но не достаточным) условием для его осуществления, в том или ином виде, в реальных структурах [6]. Оно обеспечивает лишь возможность для его осуществления, но еще не гарантирует, что соответствующая структура реализуется (будет обязательно существовать) при данных физических условиях, поскольку какие-то иные факторы могут этому препятствовать. Для описания симметрии некоторых тетракоординированных подструктур в 3-мерном евклидовом пространстве E^3 большое значение имеет их симметрия в пространстве E^4. Прототип для них – это 4-мерный 240-вершинный алмазоподобный многогранник ("политоп") {240} [8]. Все его 240 вершин тетракоординированы и принадлежат пространству постоянной положительной кривизны (3-мерной сфере) в пространстве E^4. Важно, что политоп {240} обладает структурными характеристиками, которые для тетракоординированных систем являются экстремальными [8], и высоким порядком группы жестких преобразований симметрии (равным 2880 [9]). Политоп {240} может быть получен из двух конгруэнтных копий (условно "белой" и "черной") другого 4-мерного многогранника, политопа {3,3,5}, который является объединением по граням 600 одинаковых правильных тетраэдров [6–10]. Для этого оба политопа {3,3,5} должны быть объединены в E^4 так, чтобы все вершины оказались на одной сфере, а вершины белого политопа расположены в центрах тетраэдров черного, и наоборот [6–8]. Представляют интерес отображения в E^3 линейных подструктур политопов {240} и {3,3,5} [8], поскольку только такие подструктуры могут быть отображены адекватно, с сохранением симметрии: при отображении вдоль (любой) заданной линии расстояния, измеренные в соседстве с ней, сохраняются (с точностью до бесконечно малых второго порядка) [8, 11].

В работе показано, что состав наиболее распространенных насыщенных углеводородных цепей в молекулах фосфолипидов биомембран определяется, при прочих равных условиях, соответствием "некристаллографических" симметрий этих цепей (или фрагментов) некоторым высокосимметричным структурам (или фрагментам), которые отображаются в пространство E^3 из пространства E^4.

СИММЕТРИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Показано [6], что существует базовая симметрийная структурная единица тетраэдрической цепи для пространства E^3 (а также для 3-мерных пространств постоянной положительной и отрицательной кривизны). Это тетраблок – 7-вершинное линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров. Тетраблок обладает тем свойством, что содержит наибольшее из возможных количество n тетраэдров ($n = 4$), которое можно отобразить из политопа {3,3,5} в E^3 с неизменным количеством m вершин ($m = 7$); при этом существует симметричная триангуляция с 7 вершинами замкнутой поверхности в E^3 [12]. Тетраблок имеет три "конформационных" варианта: два энантиоморфных (линейных – правый и левый) и один неэнантиоморфный (плоский), рис. 1. Группа симметрии энантиоморфных вариантов тетраблока изоморфна проективной специальной линейной группе PSL(2,7), ее порядок 168 [6, 13], неэнантиоморфного – проективной общей линейной группе PGL(2,7) порядка 336 [6]. Опишем симметрию тетраэдрических цепей с $n \leq 7$.

1) $n = 1$, $m = 4$. Количество элементов симметрии системы из m любых точек в пространстве равно числу их перестановок, $m!$ Кристаллографическая точечная группа симметрии правильного тетраэдра – группа T_d порядка 24 описывает симметрию тетраэдра полностью, т. к. $4! = 24$ [3].

2) $n = 2$, $m = 5$. Точечная группа системы из 2-х тетраэдров, объединенных по граням, есть группа D_{3h} порядка 12 (хотя $5! = 120$) [3].

3) $n = 3$, $m = 6$. Точечная группа системы – группа C_{2v} порядка 4 (хотя $6! = 720$) [3].

4) $n = 4$, $m = 7$. Это тетраблок. Точечная группа симметрии – ось вращения второго порядка C_2 (и C_1 – единичный элемент), всего 2 элемента, хотя $7! = 5040$. Но симметрию тетраблока, как упоминалось, описывает некристаллографическая группа [6], изоморфная группе PSL(2,7) или PGL(2,7) порядка 168 (336); одно из преобразований эквивалентно оси C_2, другое – C_1.

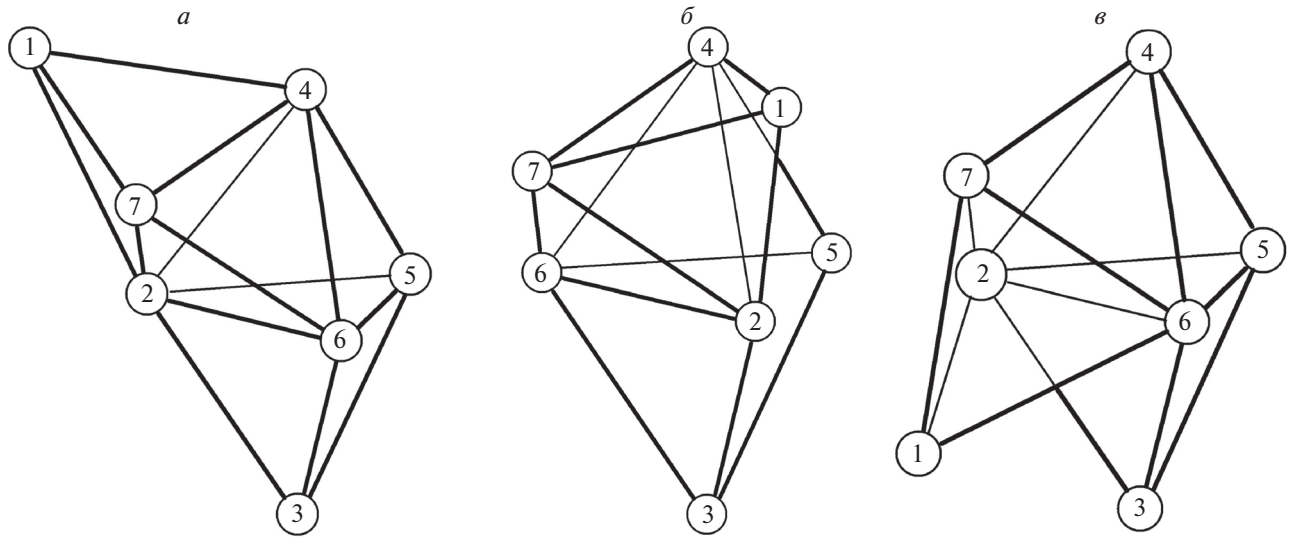

Рис. 1. Тетраблок – объединение по граням 4-х правильных тетраэдров, имеющее 7 вершин: энантиоморфные линейные правый (*а*) и левый (*б*) варианты; неэнантиоморфный плоский (*в*) вариант.

5) $n = 5$, $m = 8$; VI). $n = 6$, $m = 9$; VII). $n = 7$, $m = 10$. Есть только оси C_1. Некристаллографических групп симметрии для вариантов II, III, V–VII нет.

Итак, тетраэдрические цепи при некоторых n могут обладать более высоким порядком симметрии, чем "соседние", и если в самоорганизующейся системе имеется возможность изменения количества вершин в тетраэдрической цепи, то, например, в диапазоне $n = 2$–7 преимущество согласно (1) при реализации (при прочих равных условиях) будет иметь тетраблок ($n = 4$).

СИММЕТРИЯ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ СТРУКТУР

Идеальным прототипом для таких структур является политоп {240}, и базовая симметрийная структурная единица для тетракоординированных цепей, по аналогии с тетраблоком для тетраэдрических цепей, выявляется из анализа отображения в E^3 подструктур политопа {240}. Это должна быть такая комбинация 2 тетраблоков – из белого и черного политопов {3,3,5}, т.е. комбинированный тетраблок, которая обладает наибольшей возможной симметрией. Это означает, что каждая белая вершина комбинированного тетраблока, по крайней мере, либо должна быть тетракоординирована черными вершинами, либо являться частью белого тетраэдра, который тетракоординирует черную вершину; аналогичное требование относится к каждой черной вершине. При этом количество черных вершин, тетракоординирующих семь вершин белого тетраблока (связанных ребрами с его вершинами), очевидно, не может превышать семи, т.е. количества вершин черного тетраблока. Для установления вида комбинированного тетраблока можно использовать известные свойства политопа {240} [14]. Так, в политопе {240} черный политоп {3,3,5} может быть переведен в белый преобразованием 2-го порядка осью C_2. Она проходит через середину любого ребра между черной и ближайшей к ней белой вершиной (перпендикулярно ребру) и середину такого ребра между белой и черной вершиной, которое повернуто относительно избранного ребра на 37.76° (~38°) [14]. При этом перпендикулярно середине любого ребра проходят три оси C_2, т.е. ребро является осью C_3 [14] (рис. 2). При построении тетраблока удобно использовать особый фрагмент ("вершинную фигуру") политопа {240} в E^3 – 27-вершинный кластер (см. рис. 1*а* в [8]), в центре которого сходятся 18 гексациклов (замкнутых шестерок последовательных связей) в конформации "скрученная ванна" [8, 9]. Пусть исходным является черный 7-вершинный линейный тетраблок (рис. 3*а*, это часть 27-вершинного кластера). Любую черную вершину и соседние с ней 4 белые вершины связывают 4 ребра. При повороте вокруг осей C_2 через середины двух из этих ребер получаются эквивалентные друг другу "каналообразные" [8] структуры, через середины двух других ребер – одинаковые тетракоординированные структуры. Последние и являются объектом поиска, поэтому на рис. 3*а* избираем ребро между белой и черной вершинами номер 2 – это ось C_3. Линейный белый тетраблок 1 (рис. 2), конгруэнтный черному тетраблоку на рис. 3*а*, получен вращением черного вокруг одной из осей C_2, которая проходит через середину ребра (оси C_3) перпендикулярно ему (рис. 2). При этом 7 вер-

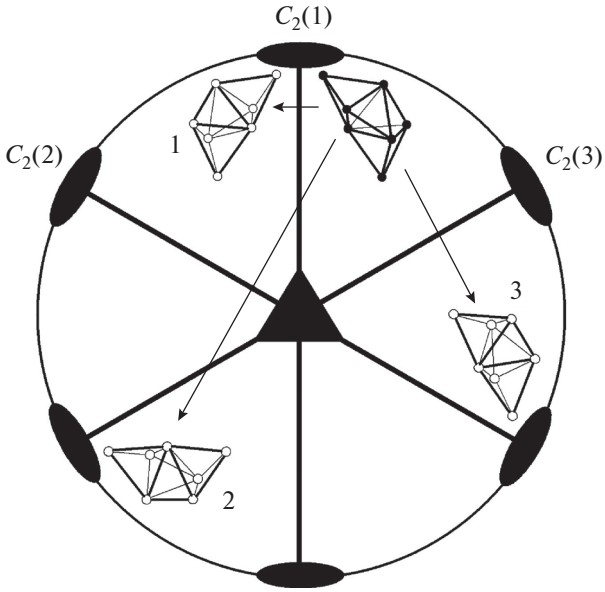

Рис. 2. Ребро, проходящее через центр треугольника перпендикулярно плоскости рисунка – ось 3-го порядка C_3; любое ребро между "белой" и "черной" вершинами в многограннике (политопе) {240} – это ось C_3 [14], а через середину каждого ребра перпендикулярно ему проходят три оси 2-го порядка $C_2(1)$, $C_2(2)$, $C_2(3)$ [14]. В политопе {240} из линейного тетраблока с черными вершинами три белых тетраблока могут быть образованы: либо (*i*) поворотом черного вокруг оси $C_2(1)$ с получением белого тетраблока 1, который поворотами в плоскости рисунка вокруг оси C_3 на 120° и 240° переходит в белые тетраблоки 2 и 3; либо (*ii*) поворотами черного вокруг осей $C_2(1)$, $C_2(2)$ и $C_2(3)$, которые переводят его в белые тетраблоки 1, 2 и 3.

шин черного тетраблока переходят в 7 вершин белого тетраблока (с теми же номерами, рис. 3*а*). Вращения исходного черного тетраблока вокруг двух других осей C_2 дают еще две ориентации белого тетраблока относительно того же черного тетраблока (рис. 2, рис. 3*б*, 3*в*). Это дает все три "конформационных" варианта (рис. 3*а*–3*в*) 14-вершинного комбинированного тетраблока (составного тетраблока), образованного из двух линейных тетраблоков одинаковой хиральности, рис. 1. Поскольку черный и белый тетраблоки в каждой паре связаны осью C_2, то группа симметрии каждого варианта составного тетраблока изоморфна группе $\mathrm{PSL}(2,7) \cdot C_2$ порядка $168 \cdot 2 = 336$. Составной тетраблок рис. 3 преобразуется (если удалить связи между вершинами одного цвета и соединить ближайшие вершины разного цвета) в короткую тетракоординированную цепь – минимальный фрагмент, в котором возможны 3 конформации основной цепи, рис. 4*а*–4*в*. Поскольку порядок группы каждого из трех вариантов рис. 3*а*–3*в* (и 4*а*–4*в*) один и тот же, их "перестановочная" энтропия (1) одинакова. Она высока, т.е. данный фрагмент (в любом из трех вариантов) может служить "идеальным" структурным прототипом для компонентов самоорганизующейся системы. Однако вероятность существования каждого варианта в реальной системе будет зависеть лишь от энергии взаимодействия тех атомов, которые займут положения вершин (вне зависимости от их цвета) во фрагменте. Например, если это атомы углерода C и водорода H, то фрагмент отвечает цепи $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ в трех конформациях (транс, гош$^+$ и гош$^-$).

В политопе {240} есть 5 типов винтовых осей (определяющих спирали из ребер) [9]: 30/11, 40/9, 10/1, 6/1, 8/1, и можно искать отображения линейных подструктур политопа в E^3 вдоль каждой из них. Отображением вдоль оси 40/9 является "каналообразная" структура [9], определяемая гексациклами, но интерес для нас представляют тетракоординированные цепи, не содержащие

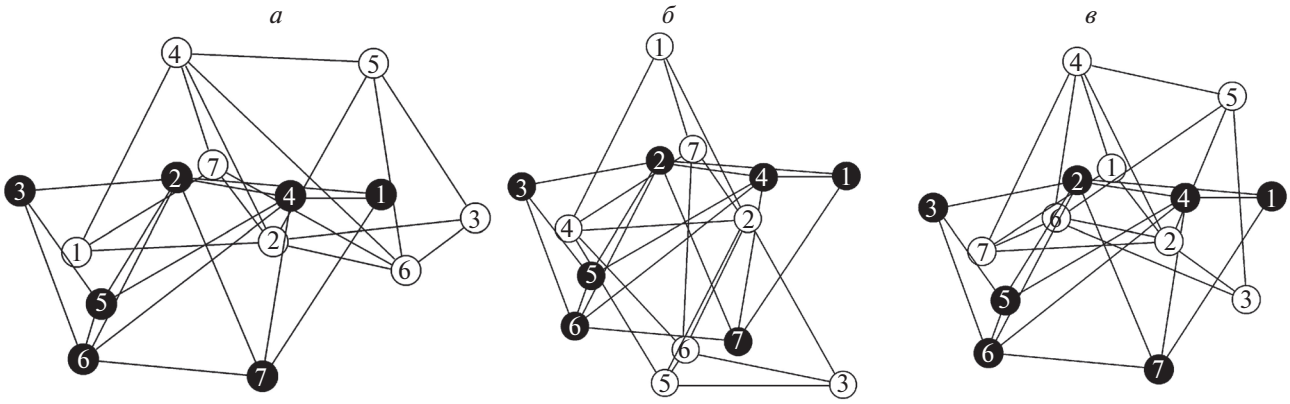

Рис. 3. Составной тетраблок: три возможных варианта (*а*, *б*, *в*) ориентации энантиоморфного 7-вершинного тетраблока с белыми вершинами относительно тетраблока той же хиральности с черными вершинами. Номера белых вершин (от 1 до 7) соответствуют номерам черных вершин после поворотов черного тетраблока вокруг трех осей C_2 (рис. 2). Эти номера отвечают также номерам вершин энантиоморфного варианта 7-вершинного тетраблока на рис. 1*а*.

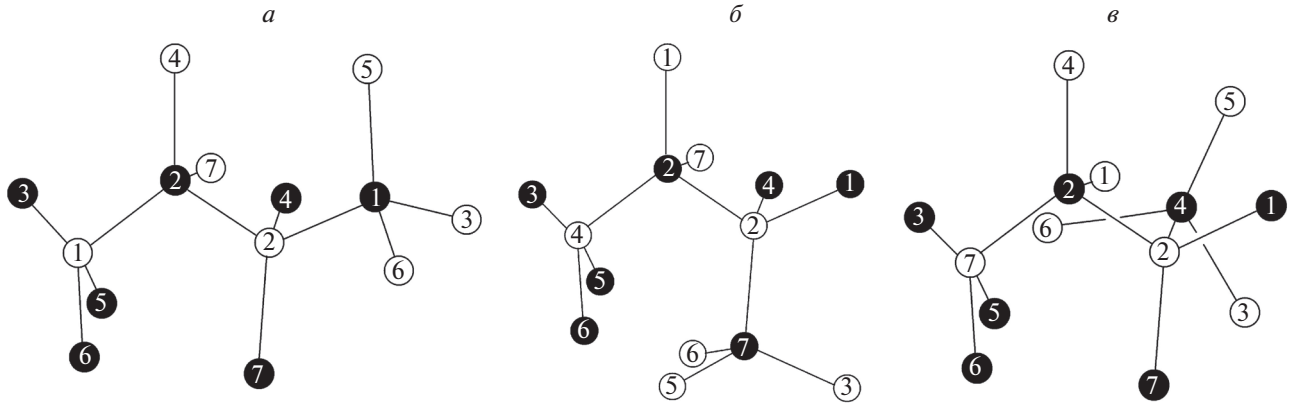

Рис. 4. Тетракоординированная структура, которую порождает составной тетраблок (рис. 3): три “конформационных” варианта (*а*, *б*, *в*).

гексациклов. Одно из отображений вдоль оси 30/11 (определяющей спираль 30/11, которая является объединением трех спиралей 10/1), полученных с помощью расслоения Хопфа [8], – это комплекс, в который входят три 60-вершинных цепи [8]; в рамках “C”–“H” – реализации, – это цепи “типа $C_{20}H_{40}$“. Длина цепи – наибольшая, которую допускает симметрийный “идеал” – политоп {240}. Порядок группы симметрии этого комплекса (с учетом данных [15] (Appendix, подгруппа № 89) равен 1080, т.е. его симметрия высока. Этим задается в известном смысле предел ($N \sim 20$) длины “симметричной” цепи, т.е. симметрия цепей с $N > 20$ будет заведомо ниже. Можно показать, что одно из отображений политопа {240} вдоль оси 8/1, которое можно получить с помощью расслоения Хопфа, содержит шесть 8-вершинных цепей ($6 \cdot 8 = 48$ вершин) и четыре 48-вершинные цепи (192 вершины). В рамках “C”–“H” реализации – это цепи пальмитиновой кислоты (цепи “типа $C_{16}H_{32}$“), наиболее распространенной в молекулах фосфолипидов биомембран [1]. Порядок группы симметрии этого комплекса (с учетом данных [15] (Appendix, подгруппа № $\overline{82}$)) равен 1152. Разбиение 240 вершин политопа {240} на совокупности 192 и 48 вершин соответствует также симметрийным конструкциям, приведенным в [16, 17]. В этих работах рассмотрены и другие совокупности, отобранные по симметрии, и каждая содержит строго четное количество вершин. Причина – общая, она определяется спецификой строения 240-вершинного политопа {240} как объединения двух конгруэнтных 120-вершинных политопов {3,3,5}, а группа симметрии последнего порождена отражениями (зеркалами) [18, 19]. Группа, порожденная отражениями, в свою очередь, содержит определенное количество подгрупп (всегда четного порядка), порожденных отражениями [19]. Поэтому, если отобранную по симметрии совокупность вершин (определяемую одной из таких подгрупп) оказывается возможным представить в виде цепи “типа $(CH_2)_j$”, то j – четное, как и в остовах цепей, приведенных выше. Далее, если последовательно объединить, например, 3, 4, 5 составных тетраблоков (в любых вариантах рис. 4) по торцевым вершинам – белые совместить с белыми, черные с черными, то (в рамках “C”–“H” – реализации) образуются цепи “типа $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$”, соответственно.

Сочетанием линейного и плоского тетраблоков (рис. 1) можно образовать также декорированный тетраблок, который выявляет выгодность по симметрии иных структурных фрагментов жирнокислотных цепей – в частности, с расположением двойной связи у 3-го или 6-го атома углерода (считая от концевой CH_3-группы). Эти вопросы будут рассмотрены в последующих работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что в биологических мембранах – самоорганизующихся системах – состав наиболее распространенных компонентов фосфолипидов (тетракоординированных цепей) определяется, при прочих равных условиях, высокими “некристаллографическими” симметриями соответствующих структур или фрагментов цепей. Развиваемый подход позволяет определить и симметрийно-допустимые варианты объединения цепей – “цилиндрические тройники” из цепей типа $C_{20}H_{40}$ (или их подструктур).

У таких тройников имеются “висячие” вершины (концы ребер), что позволяет образовать в E^3 единый слой: проекции осей тройников на плоскость формируют гексагональную сетку, которая позволяет мембране осуществлять “барьерную” функцию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием электронных научных ресурсов ИНЭОС РАН (построение структурных моделей углеводородных цепей как геометрических реализаций математических конструкций) и Института биологии КарНЦ РАН (сопоставление моделей с данными экспериментов и компьютерного моделирования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mouritsen O.G., Bagatolli L.A.* Life – as a matter of fat. Lipids in a membrane biophysics perspective. Heidelberg: Springer, 2016. 298 p.
2. *Rabinovich A.L., Lyubartsev A.P., Zhurkin D.V.* // Eur. Biophys. J. Biophys. 2018. V. 47. № 2. P. 109.
3. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. М.: Наука, 1979. С. 31.
4. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // Обозр. прикл. пром. матем. 2019. Т. 26. № 1. С. 90.
5. *Рабинович А.Л., Талис А.Л.* // Обозр. прикл. пром. матем. 2019. Т. 26. № 1. С. 84.
6. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 341; *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. No. 3. P. 367.
7. *Coxeter H.S.M.* Regular polytopes. N.Y.: Dover Publ., 1973. P. 247.
8. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 715; *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. No. 5. P. 687.
9. *Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. No. 6. Art. No. 3974.
10. *Sadoc F.J.* // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 575.
11. *Cartan E.* Geometry of Riemannian spaces. Brookline: Math. Sci. Press, 1983. P. 101.
12. *Рингель Г.* Теорема о раскраске карт. М.: Мир, 1977. С. 105.
13. *Martin P., Singerman D.* // Eur. J. Combin. 2012. V. 33. No. 7. P. 1619.
14. *Robinson G. de B.* // Math. Proc. Cambr. Phil. Soc. 1931. V. 27. No. 1. P. 37.
15. *Buekenhout F., Rees S.* // Math. Comput. 1988. V. 50. No. 182. P. 595.
16. http://www.maths.qmul.ac.uk/~raw/pubs_files/E8notes2.pdf.
17. *Manton N.S.* // Commun. Math. Phys. 1987. V. 113. P. 341.
18. *Elser V., Sloane N.J.A.* // J. Phys. A. 1987. V. 20. Art. No. 6161.
19. *Щербак О.П.* // Усп. мат. наук. 1988. Т. 43. Т. 3(261). С. 125; *Shcherbak O.P.* // Russ. Math. Surv. 1988. V. 43. No. 3. P. 149.

Structural unit for characterization of non-crystallographic symmetry of hydrocarbon chains as components of phospholipid molecules

A. L. Rabinovich[a], **A. L. Talis**[b, *]

[a] *Institute of Biology of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, 185910 Russia*
[b] *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
**e-mail: rabinov@krc.karelia.ru*

A number of structural features of the most abundant hydrocarbon (fatty acid) chains of phospholipid molecules forming the basis of biological membranes are considered. It is shown that the composition of saturated chains is determined by a correspondence of "noncrystallographic" symmetries of these chains or their fragments to some highly symmetric structures or fragments, all other things being equal.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1122–1127

УДК 544.72.023.221

УПРАВЛЕНИЕ АГРЕГАЦИЕЙ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

© 2021 г. О. А. Райтман[1, 2, *], Е. В. Райтман[1], Н. Л. Зайченко[3], Г. В. Любимова[3], А. А. Щербина[1, 2], А. В. Любимов[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Москва, Россия

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: rightman@muctr.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Представлены результаты исследования фотохромных свойств монослоев 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] в индивидуальном виде и в смеси с цетиловым спиртом. Выявлены переходы между различными фазовыми состояниями монослоев спиропирана. Изучено образование *J*-агрегатов этого соединения при различных соотношениях "спиропиран/цетиловый спирт" и при изменении поверхностного давления. Продемонстрировано, что изучаемое соединение проявляет фотохромные свойства в монослоях Ленгмюра. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования спиросоединений в молекулярной электронике.

DOI: 10.31857/S0367676521080251

ВВЕДЕНИЕ

Фотоиндуцированная агрегация органических соединений вызывает повышенный интерес у исследователей вследствие того, что этот феномен позволяет получать материалы с нелинейно-оптическими свойствами, а также управлять фотофизическими свойствами объектов [1]. Фотохромные спиропираны являются одним из важнейших классов оптически активных соединений, используемых в устройствах записи и оптической обработки сигналов [2, 3], в голографии [4], в системах отображения информации на большом экране [5], в сенсорике [6] и др. К достоинствам систем на основе спиропиранов стоит, в первую очередь, отнести устойчивость к изменению температуры, высокий активационный барьер реакции изомеризации, значительную спектральную различимость изомеров и возможность стабилизации фотовозбужденной молекулы [7, 8]. Кроме того, ряд дифильных спиросоединений демонстрирует термо- и фотоиндуцированную *H*- и *J*-агрегацию в органических растворителях [9]. Ранее нами были изучены фотохромные и некоторые физико-химические свойства дифильного спиропирана в органических растворителях, а также исследована способность этого соединения растекаться по водной субфазе [10]. В данной работе изучена способность 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] (SP1) в смеси с цетиловым спиртом формировать ленгмюровские монослои на жидких подложках, и продемонстрирована возможность управления агрегационным состоянием таких систем путем введения разбавителя и изменения поверхностного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифильный спиропиран 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индол] (SP1) синтезирован по известной методике [11].

Цетиловый спирт (CA) ("Компонент–Реактив", $C_{16}H_{33}OH$, Mr = 242.4 г/моль, 99.9%) использовали без дальнейшей очистки.

Для изучения монослоев спиропирана и его смесей с цетиловым спиртом на водной субфазе готовили $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор SP1 и SP1/CA в

свежеперегнанном хлороформе. Изотермы сжатия (зависимость поверхностного давления π (мН/м) от площади, приходящейся на молекулу A (Å^2/мол.)), измеряли с помощью установки KSV MINI-TROUGH 2 LB (KSV Instruments, Финляндия), оснащенной полностью автоматизированными весами Ленгмюра и платиновой пластинкой Вильгельми. Управление интерфейсным устройством, осуществляющим связь комплекса с компьютером, и обработка экспериментальных данных осуществлялись с помощью программного обеспечения KSV Software 2.0. Для формирования монослоя на поверхность водной субфазы наносили раствор исследуемого соединения объемом 100 мкл. Через 15 мин, необходимых для испарения растворителя, монослой сжимали со скоростью 10 мм/мин. В качестве субфазы использовали деионизированную воду (сопротивление воды – 18 МОм · см). Температуру субфазы поддерживали постоянной (25 ± 0.1°C) с помощью рециркуляционного термостата JULABO ED-5 (JULABO Labortechnik GmbH, Germany). Облучение ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм осуществляли с помощью УФ-светодиода, обеспечивающего сфокусированный поток света (выходная мощность – 1.7 мВт), в непосредственной близости от исследуемого монослоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем виде молекула спиропирана состоит из двух частей – хроменовой и индолиновой, соединенных общим sp^3-гибридизованным атомом углерода – спироатомом (схема 1). В закрытой форме эти части расположены во взаимно-перпендикулярных плоскостях, в то время как при раскрытии пиранового цикла происходит поворот гетареновой части молекулы вокруг связи C=C, в результате чего мероцианиновая форма фотохрома становится плоской. Такие свойства могут быть использованы для управления структурой монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт, переключения между различными фазовыми состояниями двумерных систем на поверхности водных субфаз, управления комплексообразованием таких систем и т.д. [12].

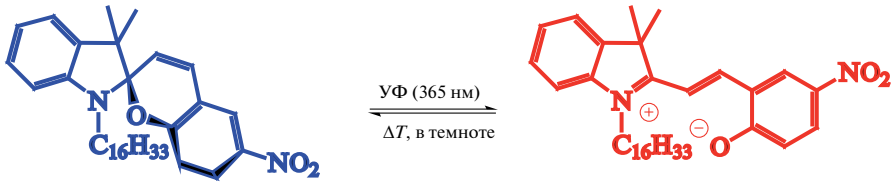

Схема 1. Строение и фотохромные преобразования дифильного 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] (SP1).

До недавнего времени примеров синтеза и исследования в монослоях дифильных фотохромных соединений было немного. Только после того, как стало ясно, что изучение фоточувствительности и ионселективных свойств фотоактивных ПАВ в монослоях на границе раздела фаз является важным этапом для создания новых типов наноматериалов, это направление стало развиваться опережающими темпами. В связи с этим, первой частью настоящего этапа исследований стало изучение возможности спиропирана образовывать истинные монослои на поверхности водной субфазы.

Анализ изотерм сжатия спиропирана SP1 (зависимости поверхностного давления монослоя от площади, предоставляемой одной молекуле) показал, что в закрытой форме это соединение не способно формировать устойчивые монослои на поверхности воды (рис. 1*a*, изотерма *1*). Это может быть связано с тем, что обе части данной молекулы (углеводородная и спиропирановая группа) являются гидрофобными. При облучении ультрафиолетовым светом спиропиран переходит в мероцианиновую форму, представляющую собой цвиттерион. В связи с этим “головная” часть молекулы становится гидрофильной, и SP1 хорошо растекается по водной поверхности, формируя истинный монослой, изотерма сжатия которого представлена на рис. 1*a* (изотерма *2*).

Анализ изотерм сжатия мероцианиновой формы SP1 позволяет выделить на графике 3 участка: до 5 мН/м происходит плавное повышение давления при уменьшении площади на молекулу, из чего можно заключить, что монослой находится в жидко-расширенном состоянии. От 5 до 15 мН/м давление растет не линейно с уменьшением площади, что может быть связано с фазовым переходом из жидко-расширенного в жидко-конденсированное, а также с образованием *J*-агрегатов мероцианина. Выше 15 мН/м зависимость поверхностного давления от площади, предоставляемой одной молекуле, имеет ярко выраженный линейный характер, свидетельствующий о том, что монослой спиропирана находится в двумерном жидко-конденсированном состоянии. При давлении выше 35 мН/м происходит коллапс, монослой спиропирана теряет устой-

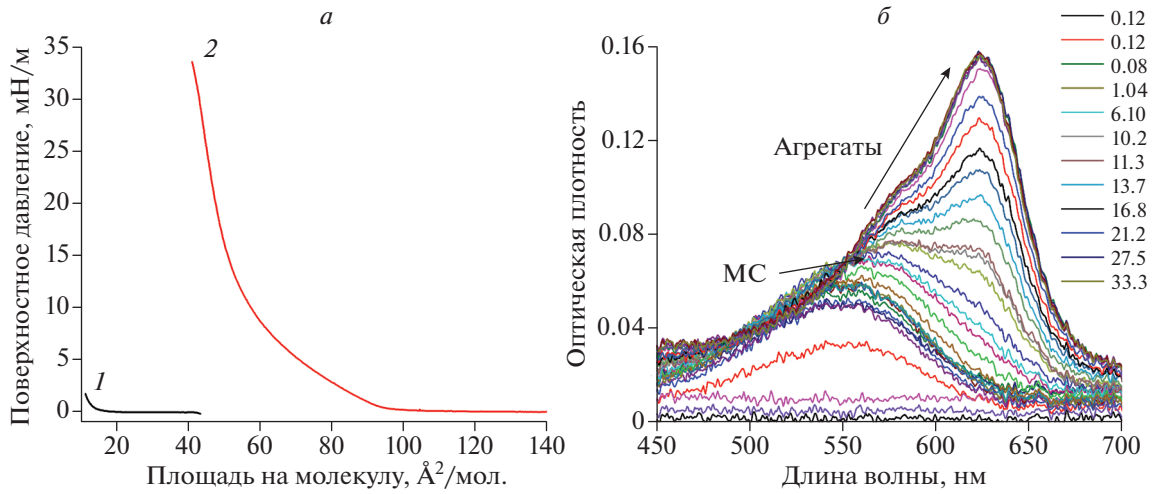

Рис. 1. Изотермы сжатия спиропирана SP1 в темноте (1) и при УФ-облучении (2) (*а*). Спектры поглощения монослоев SP1 при облучении УФ-светом при различных давлениях (значения показаны слева в мН/м) (*б*).

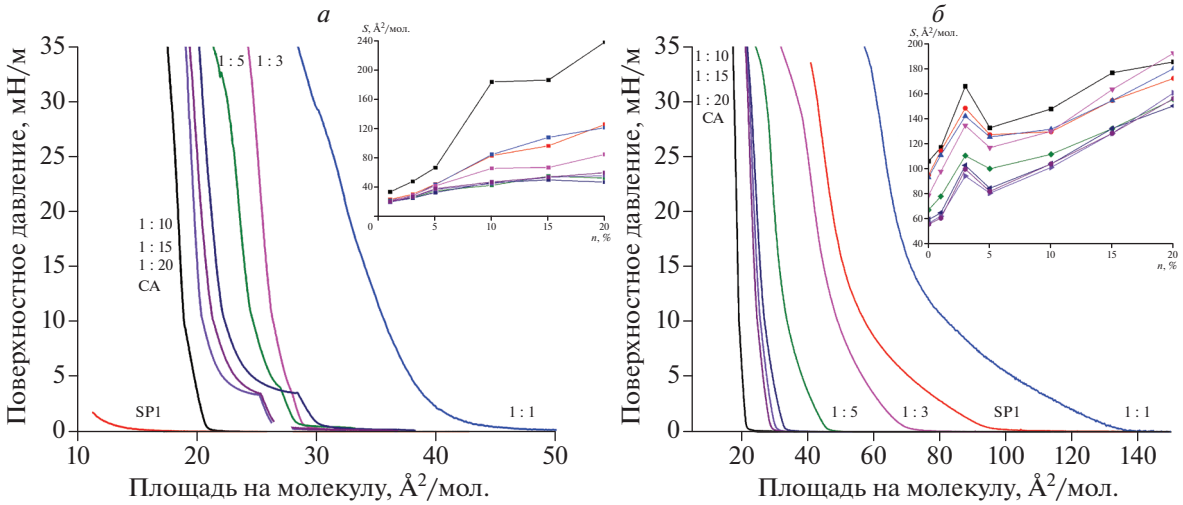

Рис. 2. Изотермы сжатия смешанных монослоев SP1/nCA в темноте (*а*) и под действием ультрафиолетового света (*б*). На вставках: расчетные площади спиропирана *S* (Å²/мол.) в зависимости от количества цетилового спирта *n* (%).

чивость, начинается формирование полимолекулярных структур или трехмерных агрегатов SP1. Образование *J*-агрегатов в монослое подтверждается изменением спектра поглощения монослоя при увеличении давления. До 11 мН/м в электронных спектрах растет полоса поглощения в области 560 нм, характерная для мероцианиновой формы молекулы. При более высоких давлениях в спектре появляется и растет полоса поглощения в области 620 нм, что свидетельствует об образовании *J*-агрегатов (рис. 1*б*).

Из литературных источников известно, что спиропираны могут формировать устойчивые монослои на поверхности водной субфазы в смеси с длинноцепочечными углеводородными радикалами [13]. В связи с этим следующим этапом работы стало изучение возможности SP1 формировать монослои в смеси с цетиловым спиртом (CA) и исследование фотохромных свойств этих систем в двумерном состоянии. На рис. 2 представлены изотермы сжатия смесей SP1/nCA в различных соотношениях в темноте и при облучении ультрафиолетом.

Очевидно, что уже при соотношении 1 : 1 смесь фотохрома и спирта свободно растекается по водной поверхности и формирует устойчивый монослой (рис. 2*а*). На изотерме сжатия можно выделить один фазовый переход. В отсутствие облучения вследствие того, что “головная” часть SP1 является гидрофобной, спиропиран вероятно

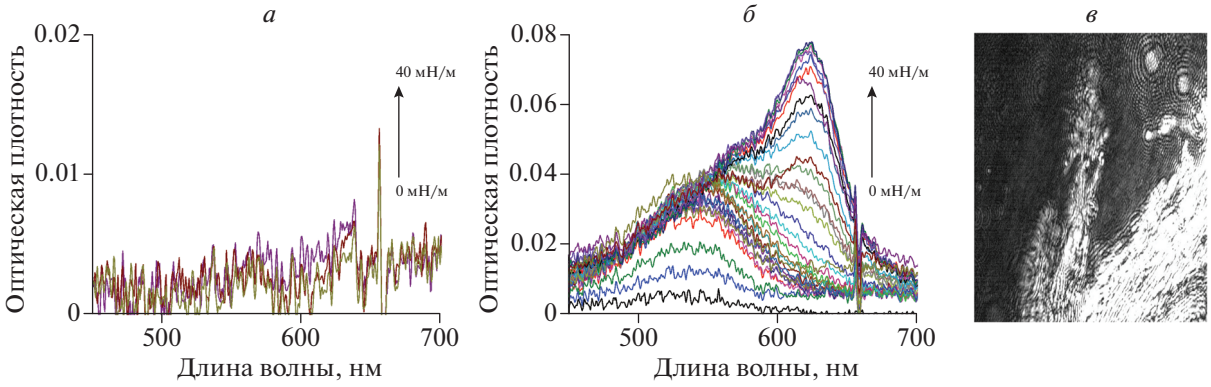

Рис. 3. Спектры поглощения монослоев смеси SP1 и CA в соотношении 1 : 3 в темноте (*а*) и под действием УФ-света (*б*). Микрофотография монослоя под углом Брюстера при давлении 25 мН/м (*в*).

формирует “островковые” структуры в смешанных пленках, которые уменьшаются в своих размерах по мере увеличения количества цетилового спирта в смеси. Это наглядно доказывается схожестью участков изотерм при низких давлениях до 3 мН/м. При повышении давления в монослое выше 3 мН/м происходит смешение фаз цетилового спирта и SP1, выражающейся в наличии плато и плавном подъеме изотермы до 10 мН/м. Выше этого значения смесь ведет себя как однородный слой и позволяет рассчитать площадь SP1, занимаемую молекулой в плотно упакованном монослое. При облучении светом ($\lambda = 365$ нм) молекулы фотохрома и углеводорода хорошо смешиваются и формируют устойчивые монослои на поверхности воды (рис. 2*б*). Анализ изотерм сжатия смесей цетилового спирта и спиропирана в открытом и закрытом состоянии показал, что при облучении площадь молекулы SP1, занимаемая на плоскости, увеличивается с 40 до 130 Å^2 (рис. 2, вставки). Переход молекулы спиропирана в мероцианиновую форму под действием УФ-облучения подтверждается изменением спектров поглощения монослоя, записанных при различных давлениях (рис. 3).

Очевидно, что при сжатии монослоя в темноте поглощение в области 560 нм отсутствует (рис. 3*а*), в то время как облучение ультрафиолетом приводит появлению полосы поглощения, характерной для мероцианина (560 нм), а при давлениях 10 мН/м (давление фазового перехода) растет полоса в области 620 нм, свидетельствующая об образовании *J*-агрегатов этого соединения (рис. 3*б*). Образование агрегатов при сжатии подтверждается исследованиями, проведенными с помощью метода микроскопии под углом Брюстера (рис. 3*в*). Увеличение содержания цетилового спирта в смешанном монослое приводит к тому, что удается предотвратить процесс агрегации фотохрома мероцианиновой формы (рис. 4). Очевидно, что в монослоях с соотношением SP1 : CA 1 : 1 и 1 : 3 агрегирование молекул фотохрома начинается при давлении 10 мН/м (рис. 4*а* и 4*б*, соответственно), однако при пятикратном разбавлении фотохрома цетиловым спиртом (соотношение 1 : 5) *J*-агрегаты образуются при давлениях выше 20 мН/м (рис. 4*в*), а при десятикратном и большем разбавлении (рис. 4*г*) – при давлениях 25 мН/м. На основе полученных данных можно сделать вывод, что варьирование содержания цетилового спирта в монослоях Ленгмюра на основе SP1 влияет на агрегационное состояние мономолекулярных пленок фотохрома при одинаковом поверхностном давлении, а механическое воздействие на смешанный монослой (изменение поверхностного давления) позволяет управлять образованием агрегатов на разных стадиях формирования системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы фотохромные свойства дифильного 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] на поверхности воды. Продемонстрировано, что фотохром в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности и формирует истинный монослой. Показано, что в планарном состоянии у изучаемого вещества резко возрастает склонность к агрегированию, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 620 нм. Формирование смешанных монослоев из молекул SP1 и цетилового спирта, а также внешнее механическое воздействие позволяет управлять степенью агрегации спиропирана в мономолекулярных пленках и добиваться полного растекания соединения по поверхности во-

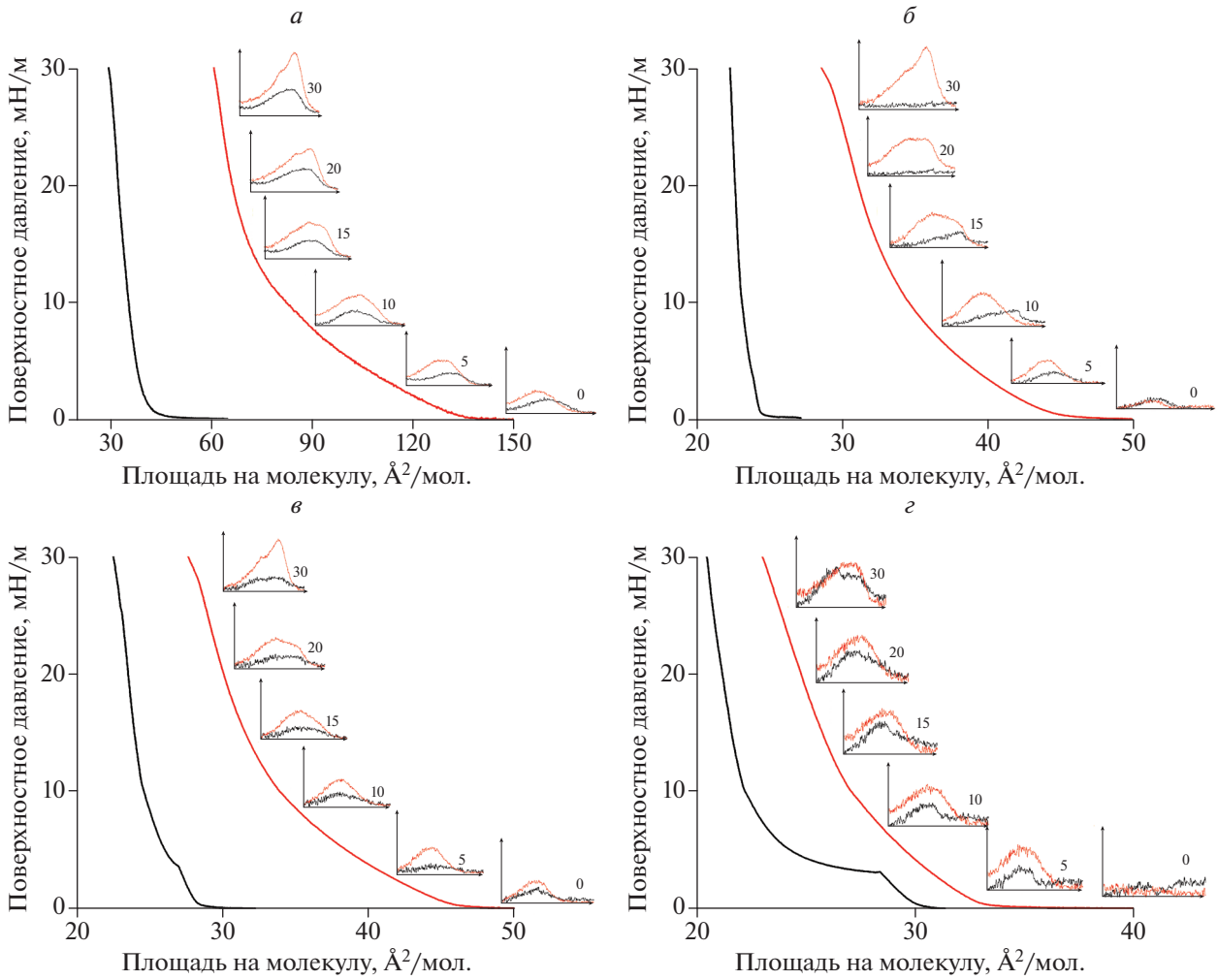

Рис. 4. Изотермы сжатия смешанных монослоев SP1 и CA в соотношении 1 : 1 (*а*), 1 : 3 (*б*), 1 : 5 (*в*) и 1 : 10 (*г*) в темноте и под действием УФ-света. На вставках – спектры поглощения при различных давлениях (значения показаны слева от спектров в мН/м) в темноте и под действием УФ-света, соответственно.

ды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в двумерном состоянии. Полученные результаты открывают перспективы для использования соединений спиропиранового ряда в молекулярной электронике и создания наноразмерных оптически активных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-18039-мк) и частично в рамках государственного задания № 0082-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uznanski P.* // Synth. Met. 2000. V. 109. № 1. P. 281.
2. *Berkovic G., Krongauz V., Weiss V.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. No. 5. P. 1741.
3. *Guo X., Zhang D., Zhang G., Zhu D.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. No. 32. P. 11942.
4. *Ghailane F.* // Opt. Engin. 1995. V. 34. No. 2. P. 480.
5. *Zhu M.-Q., Zhu L., Han J.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. No. 13. P. 4303.
6. *Avella-Oliver M., Morais S., Puchades R., Maquieira Á.* // Trends. Analyt. Chem. 2016. V. 79. P. 37.
7. *Минкин В.И.* // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 1. С. 1; *Minkin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. No. 1. P. 1.
8. *Koryako N.E., Ivakhnenko D.A., Ivakhnenko A.A. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. No. 6. P. 1118.
9. *Metelitsa A.V., Coudret C., Micheau J.C., Voloshin N.A.* // RSC Adv. 2014. V. 4. No. 40. P. 20974.
10. *Ивахненко Д.А., Шокуров А.В., Любимова Г.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2266; *Ivakhnenko D.A., Shokurov A.V., Lyubimova G.V.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. No. 12. P. 2266.
11. *Gruda I., Leblanc R.M.* // *Can. J. Chem*. 1976. P. 1.
12. *Wang P.X., Bai F.Q., Zhang Z.X. et al.* // Org. Electron. 2017. V. 45. P. 33.
13. *Ando E., Miyazaki J., Morimoto K. et al.* // Thin Sol. Films. 1985. V. 133. No. 14. P. 21.

Control of the aggregation of amphiphilic spiropyrans in Langmuir monolayers

O. A. Raitman[a, b, *], E. V. Raitman[a], N. L. Zaichenko[c], G. V. Lyubimova[c], A. A. Scherbina[a, b], A. V. Lyubimov[c]

[a] *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*
[b] *Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*
[c] *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia*
**e-mail: rightman@muctr.ru*

The results of investigation of photochromic properties of monolayer of individual 1',3'-Dihydro-1'-hexadecyl-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)indole] and its mixtures with cetyl alcohol are presented. Transitions between monolayer phase states have been revealed. The formation of *J*-aggregates of this compound at different spiropyran/cetyl alcohol ratio and upon surface pressure alteration has been studied. It has been demonstrated that spiropyran possess photochromic properties in Langmuir monolayers. Obtained results open up wide prospects for the application of spirocompounds for molecular electronics.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1128–1131

УДК 541.128.(1+7):534.242

ВИБРАЦИОННО-АКУСТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЖИДКОФАЗНУЮ РЕАКЦИЮ С КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ ПРИ АССОЦИАЦИИ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Т. П. Кулагина[1], *, Л. П. Смирнов[1], З. С. Андрианова[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
**E-mail: tan@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Проведено моделирование низкочастотного механического воздействия на реакцию с кинетической неустойчивостью при ассоциации реагента. Установлена связь собственной частоты осцилляций с параметрами реакции и показано, что выбор амплитуды и частоты воздействия позволяет управлять скоростью реакции, изменять форму, частоту и амплитуду осцилляций концентраций реагентов.

DOI: 10.31857/S0367676521080160

ВВЕДЕНИЕ

Успешное решение проблем управления кинетикой реакции посредством периодического воздействия требует перехода от феноменологии к моделированию на основе детальных представлений о кинетике и механизме реакций, учитывающих их зависимость от внешнего воздействия в широком диапазоне частот [1–4]. При анализе явлений, индуцированных низкочастотным механическим полем [5–7], показано, что формально простая реакция при ассоциации реагентов превращается в многостадийный процесс, при этом полагали, что связь константы равновесия ассоциации с внешним давлением описывается уравнением Вант-Гоффа, а вторичные химические связи ассоциатов легко разрушаются механически [8]. Хотя значительная часть работ посвящена изучению действия полей высокой частоты, обнаружены физико-химические и химические эффекты влияния на кинетику при частотах порядка 50–100 Гц [9, 10]. Целью настоящей работы является моделирование низкочастотного механического воздействия на химическую реакцию с кинетической неустойчивостью при учете влияния ассоциации на реакционную способность исходных реагентов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ С ВРЕМЕННО́Й НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

Классическим примером реакций с кинетической неустойчивостью является модель Лотки-Вольтерра (Lotka A.J., Volterra V.) [11], предложенную ранее для описания изменчивости во времени состава биологической системы типа “хищник–жертва”. Динамика этой модели исследовалась неоднократно, но ассоциация реагентов при этом не принималась в расчет. В данной работе учитывали, что в жидкой среде из мономера A_1 образуется димер A_2: $2A_1 \leftrightarrow A_2$ с константой равновесия K_0. Рассматривается модель реакции молекул исходного реагента A_1 с образованием двух конечных продуктов B и F;

$$A_1 + X \to 2X \qquad k_1, \tag{1}$$

$$X + Y \to 2Y \qquad k_2, \tag{2}$$

$$Y \to B \qquad k_3 \tag{3}$$

$$X \to F \qquad k_4. \tag{4}$$

Если в реакции димер непосредственно не участвует, то кинетические уравнения имеют вид:

$$\begin{gathered} d[X]/dt = k_1[A_1][X] - k_2[X][Y] - k_4[X], \\ d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y], \\ d[B]/dt = k_3[Y], \\ d[F]/dt = k_4[X], \end{gathered} \tag{5}$$

где $[X]$, $[Y]$, $[A_1]$, $[B]$, $[F]$ –концентрации реагентов, k_i, ($i = 1$–4) – константы скорости элементарных реакций. В безразмерном виде уравнения для интермедиатов $[X]$ и $[Y]$ (5) записываются как:

$$d\alpha/d\tau = \alpha(\gamma - \beta), \quad d\beta/d\tau = \beta(\alpha - 1), \tag{6}$$

где $\alpha = k_2[X]/k_3$, $\beta = k_2[Y]/k_3$, $\gamma = \{k_1[A_1] - k_4\}/k_3$, $\tau = k_3 t$.

Тривиальное стационарное решение системы уравнений (6): $\alpha^{(0)} = \beta^{(0)} = 0$. Другое равновесие имеет место быть при $\alpha^{(1)} = 1$, $\beta^{(1)} = \gamma$. Исследование устойчивости этого равновесия системы (6) показало, что концентрации интермедиатов осциллируют с частотой $\omega_0 = \gamma^{0.5}$, при этом движение фазовой точки представляет собой незатухающее вращение вокруг центра.

Кинетические уравнения для продуктов реакции записываются как:

$$db/d\tau = \beta, \quad df/d\tau = \alpha, \tag{7}$$

где $b = k_2[B]/k_3$, $f = k_2[F]/k_4$.

Определяя тип и параметры внешнего воздействия, учитываем, что реакция имеет собственную частоту ω_0. Полагали, что частота воздействия ω связана с ω_0 соотношением: $\omega\tau = n\omega_0\tau + \Delta$, где n – кратность величины частоты воздействия относительно ω_0, Δ – сдвиг по фазе ω относительно ω_0. Зависимость константы равновесия K_0 ассоциации от давления делает возможным регулирование динамики процесса за счет механического воздействия на реакционную систему. Создаваемые в реакционной среде волны растяжения и сжатия приводят к изменению константы равновесия K_0 в соответствии с законом Вант-Гоффа:

$$K(\omega) = K_0 \exp[(-aP\sin(n\omega_0\tau + \Delta)], \tag{8}$$

где P – давление, a – структурно чувствительный коэффициент. При расчетах полагали, что коэффициент a одинаков при растяжении и сжатии (предельный случай).

Молекулы мономера, образованные при разрушении димера, имеют взаимную ориентацию центров межмолекулярного взаимодействия более выгодную для ассоциации на стадии сжатия по сравнению с остальными молекулами. При высокой частоте воздействия эти молекулы не успевают прийти в равновесное состояние, так что их ассоциация идет с большей вероятностью, чем ассоциация остальных молекул, и при этом с выделением тепла.

Динамика уравнений (6) и (7) исследована с помощью компьютерного моделирования для открытой системы, т.е. при условии:

$$[A] = [A_1] + 2K[A_1]^2 = const \tag{9}$$

при различных значениях параметров задачи. Некоторые кинетические зависимости показаны на рис. 1–3. Расчеты проводились при $aP = 2$, $K_0 = 5$; $[A] = 5$ моль · л$^{-1}$, $\omega_0 = 0.4$ с$^{-1}$, $n = 1$, $\Delta = 0$, изменялись только параметры $m_1 = k_1/k_3$ и $m_2 = k_4/k_3$; концентрация $[A_1]$ определялась из уравнения (9). На рис. 1–3 приведены кривые для концентраций $\alpha(\tau)$, поскольку качественно кривые $\beta(\tau)$ и скорости образования продуктов (7) имеют такой же вид, для $\beta(\tau)$ со сдвигом по времени вправо.

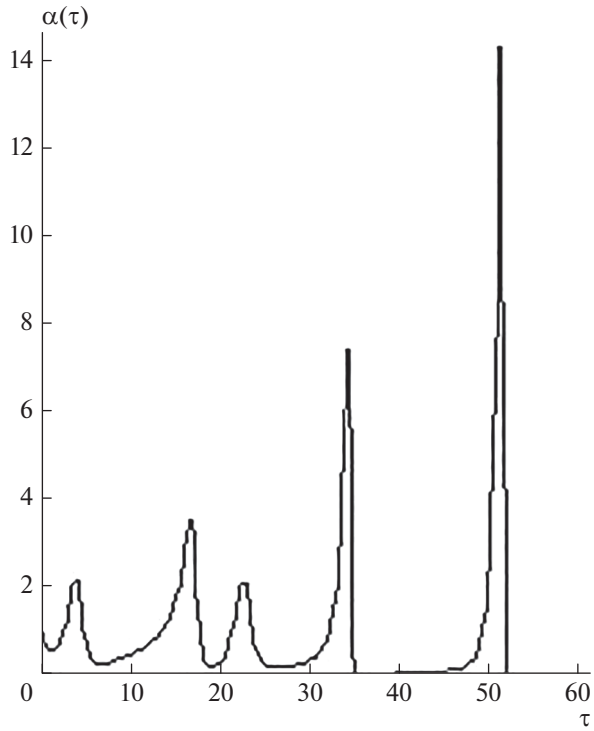

Рис. 1. Зависимость концентраций $\alpha(\tau)$ от времени τ при $m_1 = 1$, $m_2 = 0$.

Без внешнего воздействия в системе устанавливается режим гармонических осцилляций. Ассоциация реагента отражается на характере кривых: максимумы амплитуд осцилляций изменяются во времени по гармоническому закону, причем наиболее резко это проявляется при больших значениях константы равновесия K_0.

При сравнительно небольшой величине воздействия ($aP = 2$) происходит заметное изменение характера осцилляций: сначала они имеют хаотический, иррегулярный вид (рис. 1), а затем постепенно происходит изменение их формы. При увеличении параметра m_1, связанного с константой скорости образования реагента X (1), на кинетических кривых концентраций ярко проявляются пульсации: после периода с практически нулевой амплитудой колебаний происходит их резкое возбуждение с последующим резким уменьшением амплитуды (рис. 2). Увеличение параметра m_2, связанного с константой скорости образования продукта F (4), приводит от иррегулярного характера изменения концентрации $[X]$ к прекращению реакции (рис. 3).

Увеличение концентрации реагента $[A]$, параметров m_1 и m_2, частоты и амплитуды воздействия

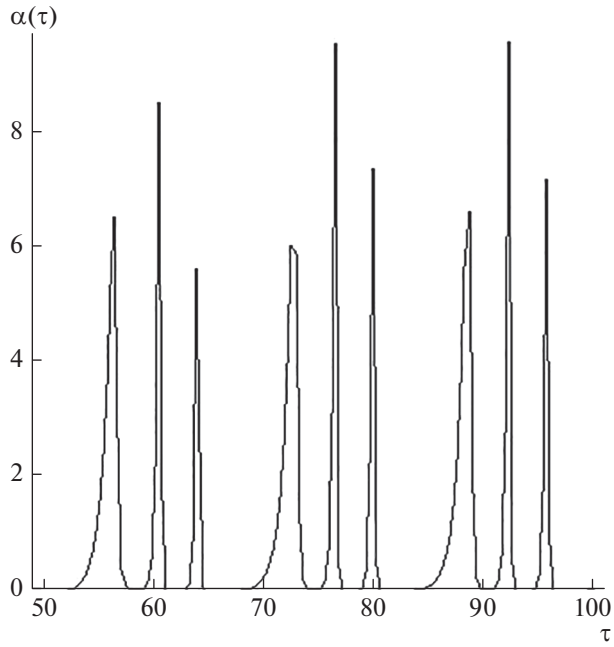

Рис. 2. Зависимость концентраций α(τ)от времени τ при $m_1 = 5$, $m_2 = 0$.

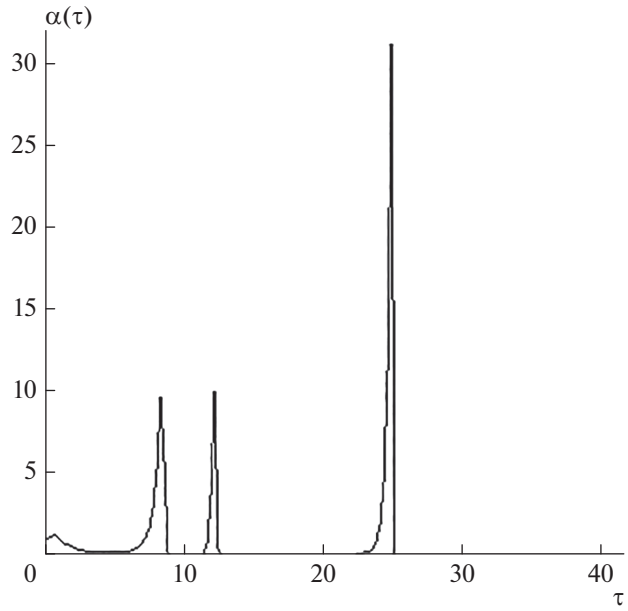

Рис. 3. Зависимость концентраций α(τ) от времени τ при $m_1 = 5$, $m_2 = 1$.

приводят к уменьшению частоты осцилляций и практическому прекращению реакции.

При изучении влияния сдвига Δ на осцилляции рассматривали случаи, когда $\Delta = \pi, \pm 0.5\pi$, поскольку при этих значениях Δ меняется характер изменения функции *sin* или ее знак. При $aP = 2$ и сдвиге $\Delta \neq 0$ осцилляции концентраций первоначально имеют хаотический вид, затем после непродолжительного периода времени они приобретают более упорядоченную форму с несколькими (от 3 до 5) зубцами

Таким образом, внешнее воздействие позволяет управлять кинетикой данной реакции, изменяя частоту и амплитуду колебаний концентраций интермедиатов, вплоть до прекращения реакции. В случае, когда aP мало, начальное состояние временно́й структуры концентрации интермедиатов имеет форму хаоса. Такой режим не является самоподдерживающимся, и гладкая временная структура медленно релаксирует к более однородному распределению. Если величина aP превышает некоторое критическое значение $aP \geq aP_{кр}$, где $aP_{кр}$ зависит от ω, свойства временно́го изменения существенно меняются. В этом случае начальное состояние приводит к формированию иррегулярных, резко выраженных, изменяющихся со временем, структур, и, в конце концов, иррегулярные осцилляции становятся основными, так что динамика системы, как показали вычисления при большом времени, не претерпевает дальнейших изменений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема выявления механизмов структурообразования в нелинейных системах занимает одно из центральных мест в естественных, технических и гуманитарных науках, так что полученные выводы справедливы для исследования механизма образования временных структур в подобных системах. В частности, важнейшей задачей является прогнозирование динамики систем при внешнем периодическом воздействии, которое появляется естественным образом в связи с суточными, сезонными и годовыми циклами температуры, доступности пищи и др. природными факторами [4].

Работа выполнена как часть государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kononov L.O.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46718.
2. *Sedlák M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.
3. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
4. *Медвинский А.Б., Петровский С.В., Тихонова И.А. и др.* // УФН. 2002. Т. 172. № 1. С. 31; *Medvinskii A.B., Petrovskii S.V., Tikhonova I.A. et al.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 1. P. 27.
5. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 1. С. 30; *Smirnov L.P., Kulagina T.P. Andrianova Z.S.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. No. 1. P. 2494.

6. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Докл. РАН. 2017. Т. 475. № 3. С. 277; *Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S.* // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 475. No. 1. P. 126.

7. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П.* // Хим. физ. 2017. Т. 36. № 10. С. 55; *Smirnov L.P., Kulagina T.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 786.

8. *Кауш Г.* Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.

9. *Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. С. 777; *Ganiev R.F., Fomin V.N., Malyukova E.B. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2005. V. 403. No. 6. P. 164.

10. *Беляев А.А., Каганова З.И., Новожилов Б.В.* // Хим. физ. 2005. Т. 24. С. 71; *Belyaev A.A., Kaganova Z.I., Novozhilov B.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 24. No. 8. P. 71.

11. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 280 с.

Vibration-acoustic effect on liquid-phase reaction with kinetic instability in association of reagents

T. P. Kulagina[a], *, L. P. Smirnov[a], Z. S. Andrianova[a]

[a] *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: tan@icp.ac.ru*

We simulated a low-frequency mechanical effect on a reaction with kinetic instability upon association of the reagent, the relationship between the natural frequency of oscillations and the reaction parameters was established, and it was shown that the choice of the amplitude and frequency of the action allows one to control the reaction rate, change the shape, frequency and amplitude of concentration oscillations.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1132–1136

УДК 642.17:678

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И НАМОТОЧНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2021 г. И. В. Третьяков[1], М. А. Вяткина[1], А. П. Черевинский[2], В. И. Солодилов[1], А. В. Шапагин[2, 3, *], Р. А. Корохин[1], Н. Ю. Будылин[2], А. В. Кирейнов[1], Ю. А. Горбаткина[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)", Москва, Россия*

**E-mail: shapagin@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Исследовано изменение вязкости эпоксидного олигомера, модифицированного полиэфирсульфоном. Определен температурный интервал переработки связующего с максимальным эффектом от модифицирования. Определена концентрационная зависимость трещиностойкости эпоксиполиэфирсульфоновой матрицы и стеклокомпозита на ее основе. Исследована морфология поверхности трещин и установлена причина снижения эффекта от модификации связующего термопластом на рост трещиностойкости стеклопластика по сравнению с неармированной матрицей.

DOI: 10.31857/S0367676521080317

ВВЕДЕНИЕ

Пластики, армированные непрерывными стеклянными волокнами, обладают высокими деформационно-прочностными показателями в сочетании с низкой плотностью и высокой износостойкостью. Существенный недостаток стеклопластиков – низкая трещино- и ударостойкость [1], которая обусловлена недостаточной диссипативной способностью реактопластичной эпоксидной матрицы.

Как правило, для повышения трещиностойкости армированных пластиков модифицируют их матрицы. В качестве модификаторов используют, активные разбавители [2–4], нерастворимые частицы разной природы и формы [5–8] и растворимые в олигомере термопластичные полимеры, формирующие при отверждении фазовые структуры различного типа [9–17]. Наибольший прирост трещиностойкости получают при введении в эпоксидные олигомеры активных разбавителей и теплостойких термопластов. В отличие от модифицирования эпоксидных матриц активными разбавителями, применение жесткоцепных термопластов приводит к повышению трещиностойкости без снижения температуры стеклования, что предпочтительно для матриц композиционных материалов, работающих при повышенных температурах. С другой стороны, введение в эпоксидные олигомеры термопластов существенно увеличивает вязкость связующих и затрудняет их переработку традиционными способами.

Особый интерес вызывают исследования механизмов увеличения трещиностойкости при модифицировании жесткоцепными термопластами. Ранее мы исследовали фазовые равновесия в эпоксидных связующих модифицированных полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном (ПЭС) [16]. Было установлено, что обе системы имеют диаграмму фазового состояния (ДФС) аморфного расслоения. Однако система, модифицированная ПСФ, характеризовалась верхней критической температурой смешения (ВКТС), а система с ПЭС – нижней критической температурой смешения (НКТС). Фазовая структура отвержденных композиций, обусловленная различиями в фазовых равновесиях исходных систем, определяла конечные физико-механические свойства. Разный механизм образования гетерогенных структур систем с ВКТС и НКТС существенно влияет как на эффект увеличения трещиностой-

кости, так и на технологию изготовления материалов. Известно, что систем с НКТС значительно меньше по сравнению с системами, характеризующимися ВКТС, что делает их менее изученными, а проведение исследований особенно актуальными.

Цель работы состоит в исследовании влияния модификации эпоксидного олигомера полиэфирсульфоном на вязкость связующего, а также трещиностойкость матрицы и стеклокомпозита на ее основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве связующего использовали эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 (Армпласт, Москва, Россия). Модификатором служил ПЭС ULTRASON E-2010 (BASF Corporation, Wyandotte, MI, USA). Содержание ПЭС в эпоксидной матрице составляло 0–20% от массы ЭД-20. Смесевое гомогенное связующее получали растворением полиэфирсульфона в ЭО при температуре 200°С с последующим снижением температуры до 80°С со скоростью 20 град/ч при периодическом перемешивании. Для получения стеклопластиков использовали стеклянный ровинг РВМН 10-420-80 (НПО "Стеклопластик", Московская область, Россия). Перед изготовлением образцов в смесь добавляли отверждающий агент триэтаноламинотитанат (Армпласт, Москва, Россия) в количестве 10 мас. % от массы ЭО. Образцы матриц и стеклопластиков отверждали в едином режиме – 8 ч при 160°С.

Вязкость связующих без отвердителя измеряли методом ротационной вискозиметрии при скоростях сдвига от 30 до 243 $с^{-1}$ и температурах 60–120°С на вискозиметре Rheotest RV 2.1 (Германия) с системой "конус–плоскость" [18].

Образцы для определения трещиностойкости матриц изготавливали свободным литьем в силиконовые формы с последующей механической обработкой, по методике, описанной в [19].

Стеклопластики получали намоткой стеклянного ровинга, пропитанного связующим на цилиндрические оправки по технологии намотки армированных пластиков на основе высоковязких связующих, описанной в [20]. Образцы получали разрезанием колец на сегменты по методике, представленной в [21].

Трещиностойкость G_{IR}^{M} матриц измеряли методом раскалывания двухконсольной балки [19], G_{IR}^{KM} стеклопластиков – методом расслоения двухконсольной балки [21] на универсальной испытательной машине Instron 3365 (Англия).

Морфологию поверхности трещин после испытаний образцов матриц и стеклопластиков исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Нидерланды).

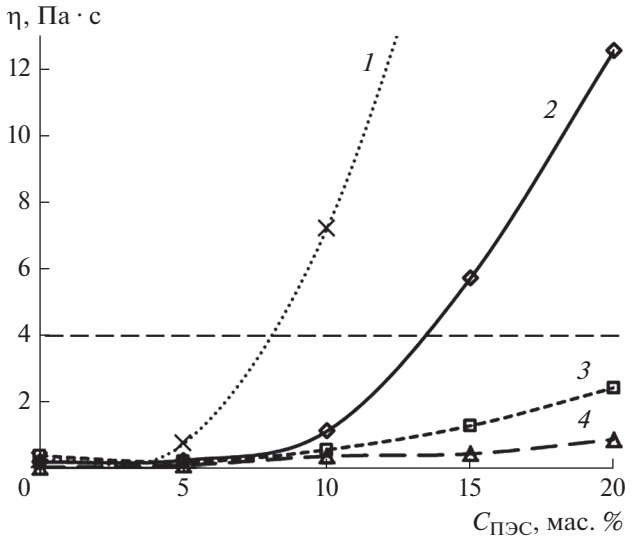

Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости систем эпоксидный олигомер – полиэфирсульфон при температурах: *1* – 60, *2* – 80, *3* – 100, *4* – 120°С. Ниже горизонтальной пунктирной линия – область переработки связующих.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование вязкости эпоксиполиэфирсульфоновых смесей показало псевдопластичный характер течения, который не меняется при увеличении скорости сдвига и температуры. Установлено, что вязкость исследуемых систем существенно зависит от температуры. На рис. 1 представлены зависимости вязкости от концентрации в эпоксидном олигомере полиэфирсульфона при разных температурах. Видно, что чем меньше температура, тем более резкий рост вязкости наблюдается при увеличении концентрации ПЭС в ЭО. Например, при введении 20 мас. % ПЭС в ЭО вязкость возрастает в 40 раз при 120°С и на два порядка при 80°С.

На рис. 1 обозначена область переработки связующих. При вязкости полимерной смеси выше 4 Па · с изготовление качественных волокнистых пластиков, характеризующихся низкой пористостью и высоким содержанием армирующего модификатора, существенно затруднено. Для снижения вязкости систем требуется введение летучих растворителей, которые могут увеличить дефектность материала. В этом случае при работе с модифицированными связующими, необходимо применение специальных технологических приемов, характерных для термопластичных полимеров, например, применение экструдеров для нанесения связующего на волокна. Исследование вязкости в широком диапазоне температур позволило подобрать температурные параметры процесса намотки, обеспечивающие получение стеклопластика с низкой пори-

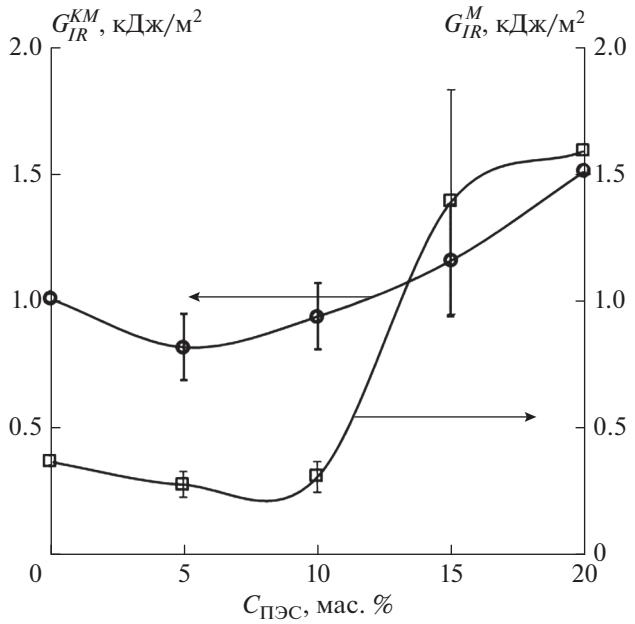

Рис. 2. Зависимость трещиностойкости эпоксиполиэфирсульфоновой матрицы G_{IR}^{M} (*а*) и стеклопластика G_{IR}^{KM} (*б*) на ее основе от концентрации модификатора в эпоксидной матрице.

стостью (1–3 об. %) и высоким содержанием стеклянных волокон (около 70 об. %).

На рис. 2 показано, как изменяется трещиностойкость эпоксиполиэфирсульфоновых матриц и стеклопластиков на их основе с увеличением концентрации полиэфирсульфона. Видно, что для модифицированных эпоксидных матриц (рис. 2*а*) до 10 мас. % ПЭС в ЭД-20 энергия роста трещин практически не меняется. При введении 15 и 20 мас. % ПЭС наблюдается резкое увеличение значений G_{IR}^{M} и трещиностойкость модифицированных матриц увеличивается в 4 раза, в связи с формированием в процессе отверждения фазовой структуры типа “взаимопроникающих фаз” [16].

Для стеклопластиков характерен монотонный рост энергии расслоения с увеличением концентрации ПЭС (рис. 2*б*). Также как для матриц, трещиностойкость практически не меняется при концентрации ПЭС до 10 мас. %. Увеличение энергии роста трещины стеклопластиков наблюдается при концентрациях 15 и 20 мас. % ПЭС. Максимальное увеличение G_{IR}^{KM} достигается при добавлении 20 мас. % ПЭС в ЭО (трещиностойкость увеличивается на 50% с 1.01 кДж/м^2 для немодифицированного эпоксидного полимера до 1.51 кДж/м^2).

Как было показано нами в работе [16] трещиностойкость эпоксиполиэфирсульфоновых матриц связана с типом фазового распада модифицированных систем в процессе отвержения. При концентрациях 5–10 мас. % ПЭС в образцах тип фазовой структуры “матрица–дисперсия”, где дисперсные фазы (2.5–4 мкм) обогащены ПЭС. Такие фазовые структуры не рассеивают упругую энергию роста трещины (рис. 2*а*). При концентрации модификатора 15 мас. % в системе при отверждении образуются непрерывные фазы, обогащенные ПЭС, что обеспечивает резкий рост трещиностойкости матриц.

Для исследования процесса распространения трещин изучена морфология поверхностей, образованных при расслоении стеклопластиков (рис. 3). На микрофотографии поверхности трещин стеклопластика, в матрице которой концентрация ПЭС 5 мас. %, наблюдается формирование дисперсных фаз размером около 3 мкм. По мере увеличения доли модификатора в матрице растет и размер дисперсных фаз, обогащенных ПЭС. При 10 мас. % ПЭС дисперсные фазы, обогащенные термопластом, имеют размеры до 30 мкм, а объемная доля дисперсных фаз, распределенных в матрице композита, становится больше. Однако ни размер, ни объемная доля содержащихся в матрице дисперсных фаз не способны оказывать значительного влияния на растущую в стеклопластике трещину. Более того, на концентрационной кривой трещиностойкости композита (рис. 2*б*) наблюдается снижение G_{IR}^{KM} при концентрациях ПЭС 5–10 мас. %, что связано с дефектной фазовой границей при формировании фазовых структур в системе с ДФС аморфного расслоения, характеризующейся НКТС [16].

При концентрации модификатора в полимерной смеси 15 мас. %, непрерывная фаза, обогащенная ПЭС, и ограниченная армирующими волокнами имеет анизотропию геометрических размеров и достигает вдоль волокна 50 мкм (рис. 3*в*), что сопровождается увеличением трещиностойкости стеклопластиков. Введение 20 мас. % ПЭС в эпоксидный олигомер увеличивает анизотропию формирующихся взаимопроникающих фаз. Ограничения в трансверсальном волокнам направлении компенсируются ростом формирующихся фазовых структур вдоль волокон до 60–150 мкм (рис. 3*г*) и, как следствие, более заметному эффекту от модифицирования (рис. 2*б*).

Установлено, что формирование в армированных матрицах фазовой структуры типа “взаимопроникающих фаз” сопряжено с пространственными ограничениями, вносимыми стеклянными волокнами. Важно, что в неармированных матрицах при 15 и 20 мас. % ПЭС структура формируется в условиях исходно гомогенной смеси и межфазная поверхность возникает только на поверхности раздела фаз, обогащенных ПЭС и эпоксидным полимером. В случае армированных матриц, удельная

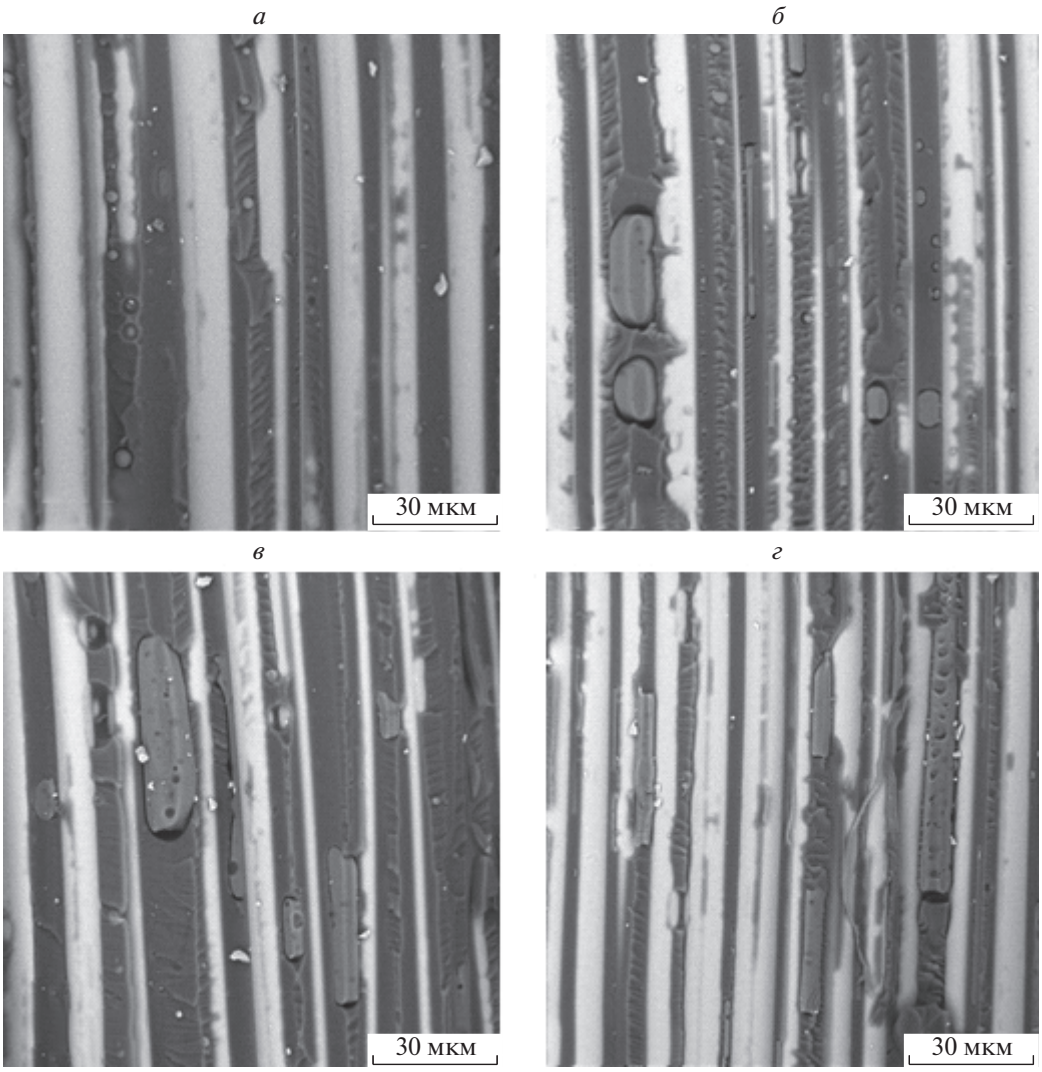

Рис. 3. Микрофотографии поверхности трещин в образцах стеклопластиков на основе эпоксиполиэфирсульфоновых матриц. Концентрация ПЭС в эпоксидной матрице: *а* – 5, *б* – 10, *в* – 15, *г* – 20 мас. %.

межфазная поверхность увеличивается за счет волокнистого наполнителя. Таким образом, увеличение площади межфазных поверхностей, имеющих дефекты (рис. 3) приводит к нивелированию эффекта увеличения трещиностойкости при формировании непрерывных фазовых структур, обогащенных термопластом. Природа возникновения этих дефектов описана нами в работе [16] для системы с НКТС на примере отверждающейся эпоксиполиэфирсульфоновой композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение 20 мас. % полиэфирсульфона в эпоксидное связующее приводит к четырехкратному увеличению трещиностойкости эпоксидных матриц и на 50% – стеклопластиков на ее основе. Причина снижения эффекта модифицирования при армировании матриц непрерывными волокнами обусловлена увеличением межфазных поверхностей при формировании взаимопроникающих фазовых структур и дефектностью межфазных границ в системах с диаграммами аморфного расслоения, характеризующимися НКТС.

Модификация эпоксидного олигомера полиэфирсульфоном приводит к росту вязкости и увеличению температуры переработки. Для получения композиционного материала на основе эпоксидного связующего модифицированного 20 мас. % полиэфирсульфона температура переработки связующего должна быть не ниже 100°С.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания при финансировании Минобрнауки (номера тем: 0081-2019-0019 и 0082-2019-0008). Авторы выражают благодарность

Центру коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang J.J., Ma C.G., Wang S. et al.* // Proc. AEMCME 2019 (Changsha, 2019).
2. *Рудакова Е.В., Рамш А.С., Машляковский Л.Н., Курлянд С.К.* // Журн. прикл. хим. 2014. Т. 87. № 9. С. 1307; *Rudakova E.V., Ramsh A.S., Mashlyakovskii L.N., Kurlyand S.K.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. No. 9. P.1300.
3. *Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Матвеев А.В. и др.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 3. С. 324; *Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Matveev A.V. et al.* // Colloid J. 2018. V. 80. No. 3. P. 306.
4. *Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M.* // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. No. 6. P. 493.
5. *Dong Wei, Liu Heng-Chang, Park Soo-Jin et al.* // J. Ind. Engin. Chem. 2014. V. 20. No. 4. P. 1220.
6. *Hsieh T.H., Kinloch A.J., Taylor A.C. et al.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. No. 23. P. 7525.
7. *Kim Byung Chul, Park Sang Wook, Lee Dai Gil* // Compos. Struct. 2008. V. 86. Nos. 1–3. P. 69.
8. *Wu S.Y., Peng S.H., Wang C.H.* // Polymers. 2018. V.10. No. 5. P. 542.
9. *Rosetti Y., Alcouffe P., Pascault J.P. et al.* // Materials. 2018. No. 11. P. 1960.
10. *Шапагин А.В., Будылин Н.Ю., Чалых А.Е.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2172; *Shapagin A.V., Budylin, N.Y., Chalykh A.E.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 2172.
11. *Zhang Y.W., Shen Y.C., Shi K.X. et al.* // Compos. Part A. 2018. V. 110. P. 62.
12. *Brantseva T.V., Solodilov V.I., Antonov S.V. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. No. 41. Art. No. 44081.
13. *Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V. et al.* // Polymers. 2019. V. 11. No. 7. P. 1191.
14. *Sun Z.Y., Xu L., Chen Z.G. et al.* // Polymers. 2019. V. 11. No. 3. P. 461.
15. *Mimura K., Ito H., Fujioka H.* // Polymer. 2000. V. 41. No. 12. P. 4451.
16. *Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. No. 1. P. 35.
17. *Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I. et al.* // Polymer Bull. 2021. V. 78. No. 3. P. 1573.
18. *Korokhin R.A., Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V.* // Mech. Compos. Mater. 2015. V. 51. No. 3. P. 313.
19. *Solodilov V.I., Korokhin R.A., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M.* // Mech. Compos. Mater. 2015. V. 51. No. 2. P. 177.
20. *Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A.* // Mech. Compos. Mater. 2006. V. 42. No. 6. P. 513.
21. *Solodilov V.I., Bazhenov S.L., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M.* // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. No. 5. P. 407.

Effect of polyethersulfone on properties of epoxy resin and wound unidirectional glass fiber reinforced plastics based on it

I. V. Tretjakov[a], M. A. Vyatkina[a], A. P. Cherevinskiy[b], V. I. Solodilov[a], A. V. Shapagin[b, c, *], R. A. Korokhin[a], N. Yu. Budylin[b], A. V. Kireinov[a], Yu. A. Gorbatkina[a]

[a] *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

[c] *Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

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

The change in the viscosity of the epoxy oligomer modified with polyethersulfone was investigated. The temperature range of binder processing with the maximum effect of modification has been determined. The concentration dependence of the crack resistance of the epoxy-polyethersulfone matrix and glass composite based on it has been determined. The morphology of the crack surface is investigated. The reason of decreasing of the effect of the modification of the binder with a thermoplastic on the growth of the crack resistance of fiberglass in comparison with the unreinforced matrix has been established.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1137–1141

УДК 539.143.43:539.199

СПИНОВЫЙ ОБМЕН КАК ПРИМЕР ОБМЕНА ТОЖДЕСТВЕННЫХ КВАНТОВЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2021 г. Г. Е. Карнаух*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
**E-mail: karnaukh@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Описаны условия, при которых может произойти спиновый обмен, и, как следствие, обменные спиновые волны. Получены кинетические уравнения этих процессов. Доказано, что эти условия и уравнения описывают обмен любых тождественных квантовых объектов.

DOI: 10.31857/S0367676521080093

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования спинового обмена привели к следующим выводам: “Спиновый обмен – это изменение спиновых состояний парамагнитных частиц при столкновении, обусловленном обменным взаимодействием партнеров, и возникающем при перекрывании орбиталей их неспаренных электронов” [1, 2], и “Соседние ядра с противоположно ориентированными спинами могут обмениваться ими” [3].

Предлагаемая работа основывается на результатах работы [4], где исследуется происходящее с собственными термами трех различных гамильтонианов спин-спинового взаимодействия (ГССВ) для трех ядерных спинов $\frac{1}{2}$ при спиновом обмене (СО):

$$\hat{H}_d^z = b_{12}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \vec{S}_1\vec{S}_2\right) + b_{13}\left(3\hat{S}_1^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_1\vec{S}_3\right) + b_{23}\left(3\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \vec{S}_2\vec{S}_3\right), \quad (1)$$

$$\hat{H}_{ex} = -\frac{1}{2}\left(J_{12}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_2\right) + J_{13}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_3\right) + J_{23}\left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_2\vec{S}_3\right)\right), \quad (2)$$

$$\hat{H}_{zz} = c_{12}\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z + c_{13}\hat{S}_1^z\hat{S}_3^z + c_{23}\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z. \quad (3)$$

К ТЕОРИИ СПИНОВОГО ОБМЕНА

Все три гамильтониана сохраняются при спиновом обмене. Собственные состояния гамильтонианов (1) и (2), симметрические и антисимметрические относительно СО, одинаковы для любой пары обменивающихся спинов [4, 5]. У гамильтониана (3) есть одна пара симметрических состояний, и, кроме того, для каждой пары обменивающихся спинов есть своя пара симметрических состояний, и две пары обменивающихся собственных термов.

СО имеет две составляющие – обмен спинами и обмен их состояниями. При этом может произойти обмен спинами в своих состояниях. Обмен состоит из переносов (туда–обратно). Обменное взаимодействие при переносе спинов абсолютно ничего не меняет, даже фазового множителя, тем самым, сохраняя их неразличимость. Это потребовало создания математического аппарата обменной эволюции для переносов. То, что обмен спинами свелся к обмену параметрами гамильтониана, приводит к тому, что спины обмениваются полями взаимодействия со всеми спинами. Обменное взаимодействие может создать обмен тогда и только тогда, когда эти поля одинаковы (неразличимы). Если это условие не выполняется, то обмен спинами или состояниями создает один и тот же гамильтониан, унитарно подобный исходному, и отличный от него [4]. В случае совпадения этих гамильтонианов обмен спинами, обмен состояниями, обмен спинами в своих состояниях порознь, сохраняют исходный гамильтониан. Значит, для СО ядра должны быть неразличимы спином – так же, как спины неразличимы ядром. То есть, между спинами и ядрами должна быть взаимная неразличимость. Обменную симметрию собственных состояний гамильтониана фиксирует обмен состояниями. Все собственные числа сохраняющихся при СО собственных термов симметричны относительно обмена спинами. Спин, как квантовый объект, находится во всех своих со-

стояниях, и обменивается ими. Это значит, что для обмена состояниями у спина $\frac{1}{2}$ имеется $2^2 = 4$ возможностей для элементарных обменов:

$$\uparrow_1\uparrow_2 \to \uparrow_1\uparrow_2;\ \downarrow_1\downarrow_2 \to \downarrow_1\downarrow_2;$$
$$\uparrow_1\downarrow_2 \to \downarrow_1\uparrow_2;\ \downarrow_1\uparrow_2 \to \uparrow_1\downarrow_2\ .$$

Здесь и далее цифры 1, 2 обозначают места (ядра), между которыми происходит обмен. Элементарные обмены фиксируются собственными состояниями гамильтонианов [4]. Значит, СО любой пары спинов является пакетом элементарных обменов, т.е., переносов спина в одном состоянии, или самого состояния.

На этой основе было проведено исследование элементарных обменных переносов (ЭОП), где в качестве математического аппарата для ЭОП использованы соответствия, апробированные в работе [4]. Так, соответствие:

$$\begin{gathered}\exp[-i\omega t] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} - \omega t\right)\right] = \\ = \cos\omega t + \sin\omega t \Rightarrow \exp\left[-i\omega t\begin{vmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{vmatrix}\right] \to \\ \to \cos\omega t + \sin\omega t\begin{vmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{vmatrix}\end{gathered} \tag{4}$$

там было использовано для описания обмена строк в матрице

$$\begin{vmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{vmatrix} =$$
$$= \cos\varphi\begin{vmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{vmatrix} + \sin\varphi\begin{vmatrix}a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{vmatrix},$$

где φ меняется монотонно от 0 до $\frac{\pi}{2}$.

Два спина $\frac{1}{2}$

Перенос собственного состояния спина, и, неявно, перенос спина от одного ядра к другому, основываясь на обменном операторе Дирака $-J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$ [6], описывается с помощью операторов $\hat{V}_{12} = -\frac{J_{12}}{2}\hat{Ch}_{12}$, где обменный оператор:

$$\hat{Ch}_{12} = \hat{P}^s_{12} - \hat{P}^a_{12} = \frac{1}{2} + 2\vec{S}_1\vec{S}_2 \tag{5}$$

и J_{12} – обменный интеграл спинов первого и второго ядра, а операторы $\hat{P}^s_{12} = \frac{3}{4} + \vec{S}_1\vec{S}_2$ и $\hat{P}^a_{12} = \frac{1}{4} - \vec{S}_1\vec{S}_2$ есть проекторы на состояния пары спинов (1, 2) – симметрические (триплет) и антисимметрическое (синглет).

Матрица обменного оператора $\hat{Ch}_{12}$ [1, 4], записанная на базисе $\{\uparrow_1\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2, \uparrow_1\downarrow_2, \downarrow_1\uparrow_2\}$, есть

$$\hat{Ch}_{12} = \begin{vmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 1 & 0\end{vmatrix}. \tag{6}$$

Например, пусть есть начальное состояние $\uparrow_1\downarrow_2$. Тогда

$$\hat{Ch}_{12}\uparrow_1 = \uparrow_2,\quad \hat{Ch}_{12}\downarrow_2 = \downarrow_1,\ \text{и}\ \hat{Ch}_{12}\uparrow_1\downarrow_2 = \downarrow_1\uparrow_2\ .$$

Оператор обменной эволюции, записанный с учетом (4) и (6)

$$\hat{U}_{12}(t) = \cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right) + \sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\hat{Ch}_{12} \tag{7}$$

задает элементарный обменный перенос спина в своем состоянии – только состояния или спина. СО пары спинов (1, 2) состоит из двух ЭОП:

$$\begin{gathered}\hat{U}_{12}(t)\uparrow_1 = \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_2,\\ \hat{U}_{12}(t)\downarrow_2 = \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_2 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_1\ .\end{gathered} \tag{8}$$

Состояния спина во время СО на первом и втором ядрах есть:

$$\begin{gathered}\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_1,\\ \text{и}\ \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)\downarrow_2 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\uparrow_2\ .\end{gathered} \tag{9}$$

Равенства (9) в силу тождественности (неразличимости) спинов описывают существование спина на ядре в течение всего процесса обмена, и изменение или сохранение его состояния.

Из (9) следует, что между ядрами во время перехода спина нет. Спин от своего ядра неотделим. Ядро не может мгновенно перемещаться. Значит, для осуществления СО необходимо, чтобы облака вероятности ядер в достаточной степени пересекались. Результат, по сути, совпадает с наблюденным и описанным в [1].

Рассмотрим поведение собственного состояния в ЭОП

$$|\psi(t)\rangle = \left(\cos\frac{-Jt}{2} + \sin\frac{-Jt}{2}\right)|\psi(0)\rangle. \tag{10}$$

Вклад ЭОП в статистический вес этого состояния есть:

$$\begin{gathered}\left(\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right) + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right)^2 = \\ = 1 + \sin(-Jt) = \exp\left[-\frac{\Delta}{kT}\right],\end{gathered} \tag{11}$$

где

$$\Delta = -kT\ln\left(1+\sin\left(-Jt\right)\right) \tag{12}$$

есть обменная энергия переноса. Для того, чтобы проходил обмен, она должна быть отрицательна. Значит и обменный интеграл в (10) должен быть отрицательным, что способствует обмену. Далее на отрезке $\left[\frac{\pi}{2},\pi\right]$ образуется потенциальный барьер $\left(\Delta\left(\frac{3\pi}{2}\right)=+\infty\right)$, который запрещает СО. Соответствующая зависимость изображена на рис. 1. Поэтому процесс СО, описанный формулой (8), при $-Jt=\pi$ на этом акте обмена заканчивается. Если существует возможность дальнейших СО, то следует использовать формулы для ЭОП с $J<0$ и $J>0$ (см. последний раздел статьи), меняющиеся с началом каждого следующего акта обмена. При этом, подобно описанному, на каждом акте обмена будем сталкиваться с ситуацией рис. 1. Следовательно, такой процесс будет проходить порционно, где порция есть обменный квант. Таким образом, обменный квант, как следует из изложенного и согласно расчету, равен $\frac{\pi}{2}$.

Пример 1

Опишем обменную эволюцию на цепочке спинов с начальным состоянием $\downarrow_1\uparrow_2\uparrow_3\uparrow_4\uparrow_5\ldots$ Обменная спиновая волна с отрицательными обменными интегралами есть

$$\begin{aligned}
&\begin{pmatrix}\cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\downarrow_1+\sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\downarrow_2\\ \cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\uparrow_2+\sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)\uparrow_1\end{pmatrix}\to\\
&\to\begin{pmatrix}\sin\left(-\frac{J_{23}t}{2}\right)\downarrow_2-\cos\left(-\frac{J_{23}t}{2}\right)\downarrow_3\\ \sin\left(-\frac{J_{23}t}{2}\right)\uparrow_3-\cos\left(-\frac{J_{23}t}{2}\right)\uparrow_2\end{pmatrix}\to\\
&\to\begin{pmatrix}-\cos\left(-\frac{J_{34}t}{2}\right)\downarrow_3-\sin\left(-\frac{J_{34}t}{2}\right)\downarrow_4\\ -\cos\left(-\frac{J_{34}t}{2}\right)\uparrow_4-\sin\left(-\frac{J_{34}t}{2}\right)\uparrow_3\end{pmatrix}\to\\
&\to\begin{pmatrix}-\sin\left(-\frac{J_{45}t}{2}\right)\downarrow_4+\cos\left(-\frac{J_{45}t}{2}\right)\downarrow_5\\ -\sin\left(-\frac{J_{45}t}{2}\right)\uparrow_5+\cos\left(-\frac{J_{45}t}{2}\right)\uparrow_4\end{pmatrix}\to\ldots
\end{aligned} \tag{13}$$

Тем самым, $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\to\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\to\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\ldots\to$ $\to\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\ldots\to\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\ldots\to\ldots$ есть иллюстрация того, как проходит обменно-спиновая волна. Такая же обменная спиновая волна может проходить и при циклическом расположении спинов.

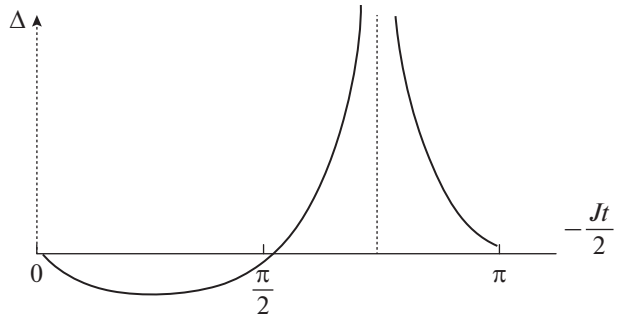

Рис. 1. График функции $\Delta\left(-\frac{Jt}{2}\right)$ при $-\Delta\left(-\frac{Jt}{2}\right)\in[0,\pi]$.

Тождественные квантовые объекты, имеющие m состояний

Проекторы на симметрические и антисимметрические состояния для двух тождественных квантовых объектов (ТКО) есть

$$\begin{gathered}\hat{P}_{12}^{s}=\frac{m+1}{2m}+\hat{O}_{12},\quad \hat{P}_{12}^{a}=\frac{m-1}{2m}-\hat{O}_{12};\\ Tr\hat{O}_{12}=0,\quad Tr\hat{P}_{12}^{s}=\frac{m(m+1)}{2},\quad Tr\hat{P}_{12}^{a}=\frac{m(m-1)}{2}.\end{gathered} \tag{14}$$

Обменный оператор:

$$\begin{aligned}\hat{C}h_{12}=\hat{P}_{12}^{s}-\hat{P}_{12}^{a}=\frac{1}{m}+2\hat{O}_{12}=\sum_{q=1}^{m}\hat{P}_{qq}^{1}\hat{P}_{qq}^{2}+\\ +\sum_{1\le q<l\le m}\left(\hat{P}_{ql}^{1}\hat{P}_{lq}^{2}+\hat{P}_{lq}^{1}\hat{P}_{ql}^{2}\right).\end{aligned} \tag{15}$$

Отсюда следует, что $\hat{O}_{12}=\frac{1}{2}\left(\sum_{q=1}^{m}\hat{P}_{qq}^{1}\hat{P}_{qq}^{2}+\right.$ $\left.+\sum_{1\le q<l\le m}\left(\hat{P}_{ql}^{1}\hat{P}_{lq}^{2}+\hat{P}_{lq}^{1}\hat{P}_{ql}^{2}\right)-\frac{1}{m}\right)$.

Значит $-J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2\Rightarrow-J_{12}\hat{O}_{12}=-\frac{J_{12}}{2}\left(\sum_{q=1}^{m}\hat{P}_{qq}^{1}\hat{P}_{qq}^{2}+\right.$ $\left.+\sum_{1\le q<l\le m}\left(\hat{P}_{ql}^{1}\hat{P}_{lq}^{2}+\hat{P}_{lq}^{1}\hat{P}_{ql}^{2}\right)-\frac{1}{m}\right)$.

Здесь все собственные состояния ТКО перенумерованы и обозначены своими номерами. Их множество есть $\{|l\rangle\}$, $(l=1,2,\ldots,m)$. $\hat{P}_{ql}^{1}$ есть оператор ql-того элемента матрицы, записанной на базисе из собственных состояний 1-го ТКО. Полученные операторы являются обобщением известных операторов, записанных выше для спина $\frac{1}{2}$, и действуют так же. Матрица оператора (15), записанная на базисе, состоящем из произведений собственных функций обоих ТКО, имеет такую же структуру, что и матрица (6). Итак, доказано, что все обменные процессы для любых ТКО происходят одинаково. Для отрицательных обмен-

ных интегралов и $-\frac{J_{12}t}{2} \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ имеем $\hat{U}_{12}(t)|l\rangle_1 = = \cos\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)|l\rangle_1 + \sin\left(-\frac{J_{12}t}{2}\right)|l\rangle_2$.

Пример 2. Обменный поворот в цикле из трех ТКО

$$\begin{vmatrix}|\alpha\rangle_1\\|\beta\rangle_2\\|\gamma\rangle_3\end{vmatrix} \to \begin{vmatrix}\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2\\ \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_2 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_3\\ \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_3 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_1\end{vmatrix} \to \begin{vmatrix}|\gamma\rangle_1\\|\alpha\rangle_2\\|\beta\rangle_3\end{vmatrix} \to$$

$$\to \begin{vmatrix}\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_1 - \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_2\\ \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2 - \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_3\\ \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_3 - \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_1\end{vmatrix} \to \begin{vmatrix}|\beta\rangle_1\\|\gamma\rangle_2\\|\alpha\rangle_3\end{vmatrix} \to$$

$$\to \begin{vmatrix}-\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_1 - \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\beta\rangle_2\\ -\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_2 - \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\gamma\rangle_3\\ -\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_3 - \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1\end{vmatrix} \to \begin{vmatrix}|\alpha\rangle_1\\|\beta\rangle_2\\|\gamma\rangle_3\end{vmatrix} \to \ldots$$

Здесь все обменные интегралы отрицательны и, в силу сохранения ТКО на каждом месте (9), одинаковы. В случае, когда в таком цикле обменные интегралы имеют различные знаки, их модули (частоты) одинаковы.

ФОРМУЛЫ ОБМЕННОЙ ЭВОЛЮЦИИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБМЕННЫХ ПЕРЕНОСОВ

При обменах ТКО следует использовать ТКО вместо состояний. Обменный интеграл отрицательный $J < 0$:

$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} - \left(-\frac{Jt}{2}\right)\right)\right], \quad \left[0, \frac{\pi}{2}\right],$$
$$\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} - \left(-\frac{Jt}{2} - \frac{\pi}{2}\right)\right)\right],$$
$$\left[\frac{\pi}{2}, \pi\right], \quad \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 - \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} - \left(-\frac{Jt}{2} - \pi\right)\right)\right],$$
$$\left[\pi, \frac{3\pi}{2}\right], \quad -\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 - \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} - \left(-\frac{Jt}{2} - \frac{3\pi}{2}\right)\right)\right],$$
$$\left[\frac{3\pi}{2}, 2\pi\right], \quad -\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 + \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2.$$

Обменный интеграл положительный $J > 0$:

$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} + \left(-\frac{Jt}{2}\right)\right)\right],$$
$$\left[0, -\frac{\pi}{2}\right], \quad \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 - \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} + \left(-\frac{Jt}{2} + \frac{\pi}{2}\right)\right)\right],$$
$$\left[-\frac{\pi}{2}, -\pi\right], \quad -\sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 - \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} + \left(-\frac{Jt}{2} + \pi\right)\right)\right],$$
$$\left[-\pi, -\frac{3\pi}{2}\right], \quad -\cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 + \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2,$$
$$\exp\left[-i\left(-\frac{Jt}{2}\right)\right] \to \sqrt{2}\,\mathrm{Re}\exp\left[i\left(\frac{\pi}{4} + \left(-\frac{Jt}{2} + \frac{3\pi}{2}\right)\right)\right],$$
$$\left[-\frac{3\pi}{2}, -2\pi\right], \quad \sin\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_1 + \cos\left(-\frac{Jt}{2}\right)|\alpha\rangle_2.$$

В квадратных скобках указаны отрезки, на которых действуют соответствующие формулы обменной эволюции. Длины этих отрезков $\frac{\pi}{2}$, и их концы указаны с точностью до $2k\pi$. Полученная формула переноса $f\left(-\frac{Jt}{2}\right) = \cos\frac{-Jt}{2}|\uparrow_1\rangle + \sin\frac{-Jt}{2}|\uparrow_2\rangle$, показывающая, как под действием обменного оператора спин постепенно исчезает на одном ядре, и появляется на другом, удовлетворяет уравнению $\frac{df(\varphi)}{d\varphi} = f\left(\frac{\pi}{2} + \varphi\right)$, где $\varphi = -\frac{Jt}{2}$. В таком же виде можно записать уравнение Шрёдингера для собственных функций гамильтониана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены анализ и описание спинового обмена, реализуемого только под действием обменного взаимодействия. Найдены некоторые необходимые условия появления спинового обмена. Так, указано необходимое условие появления спинового обмена в виде обмена состояниями, и, следовательно, возможность появления обменных спиновых волн. Полученные результаты, с точностью до использованных операторов, годятся для описания обменов любых тождественных квантовых объектов. Обменное взаимодействие переносит спин, или его состояние, или спин в своих состояниях с одного ядра на другое, ничего не меняя, и не добавляя. В последнем случае в одном акте обмена участвуют все возможные элементарные случаи обмена спинами в одном состоянии. Каждый элементарный обмен, а следовательно, и обмен спинами, сохраняет наличие спина на ядре и неразличимость спинов в течение всего процесса обмена.

Необходимым условием возможности осуществления спинового обмена является взаимная

неразличимость обменивающихся спинов ядрами и ядер спинами, при достаточной степени пересечения облаков вероятности ядер. В области их пересечения и происходит спиновый обмен.

Получены уравнения элементарных обменных процессов. Доказано, что в обменных спиновых волнах и обменных циклах обмен происходит порциями, то есть, обменными квантами. Получены обобщения всех необходимых формул для спинового обмена пары спинов $\frac{1}{2}$ на любые пары ТКО. Доказано, что обменные процессы для любых ТКО идут так же, как спиновые обмены.

Работа выполнена как часть государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7). Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. Кулагиной Татьяне Павловне и к. ф.-м. н. Ивановой Альбине Владимировне за внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Салихов К.М.* // УФН. 2019. Т. 189. № 10. С. 1017; *Salikhov K.M.* // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 10. P. 951.
2. *Салихов К.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 659; *Salikhov K.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 547.
3. *Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1984.
4. *Карнаух Г.Е.* // В кн.: Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тез. докл. и сообщ. XXVI всеросс. конф. и 17-й шк. мол. ученых. М.: Перо, 2020. С. 92.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2002. 808 с.
6. *Dirac P.A.M.* The principles of quantum mechanics. Chap. IX. Oxford: Clarendon, 1947.

Spin exchange as an example of the identical quantum objects exchange

G. E. Karnaukh*

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

**e-mail: karnaukh@icp.ac.ru*

We describe the conditions under which spin exchange and, as a consequence, exchange spin waves can occur. The kinetic equations of these processes are obtained. It is proved that these conditions and equations can describe the exchanges between either of undistinguished quantum objects.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1142–1147

УДК 537.561+544.173.7

О РЕЗОНАНСНОМ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ВБЛИЗИ ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. Р. В. Хатымов[1, 2, *], Л. З. Хатымова[1], М. В. Муфтахов[1]

[1]Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Москва, Россия

*E-mail: rustem@anrb.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Обнаружена связь между физическими процессами, приводящими к образованию положительных и отрицательных ионов. О ее существовании свидетельствует корреляция энергии ионизации молекул с энергией образования резонансов, зарегистрированных для ряда полициклических ароматических углеводородов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

DOI: 10.31857/S036767652108010X

ВВЕДЕНИЕ

При бомбардировке молекул электронами с энергией E_e, превосходящей энергию ионизации (ЭИ), образуются положительные ионы. Электроны с меньшими E_e от 10–15 эВ вплоть до ~0 эВ захватываются молекулами, и образуют временноживущие отрицательные ионы (ОИ) – резонансы. Резонансный захват электронов (РЗЭ) происходит строго при определенных энергиях, отвечающих характерным для каждого соединения дискретным энергетическим уровням (орбиталям) или переходам между ними.

Общеизвестными механизмами торможения и присоединения электронов являются [1, 2]: (1) колебательно-возбужденный резонанс Фешбаха (КВФР), который объясняет захват самых медленных, тепловых электронов ($E_e \sim 0$ эВ) молекулами с положительным электронным сродством (ЕА); (2) резонанс формы, характерный для более быстрых налетающих электронов ($0 < E_e < \sim 4$ эВ), возникающий из-за удерживающего электрон потенциального барьера, и (3) электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР), при котором налетающий электрон теряет свою энергию на электронное возбуждение молекулы и оказывается связанным в составе молекулярного ОИ, энергетически более стабильного, нежели (родительская) электронно-возбужденная нейтральная молекула.

Электронная конфигурация ЭВФР такова, что захваченный электрон размещается с антипараллельным спином на той же вакантной молекулярной орбитали (МО), на которую возбудился собственный электрон молекулы. С формальной точки зрения нет разницы, каким из двух способов получена такая конфигурация: присоединением электрона со свободно ориентирующимся спином к синглетно-возбужденному молекулярному предшественнику, или же к триплетно-возбужденному (т.е. к молекуле с сонаправленными спинами электронов на частично занятых МО). Для возникновения ЭВФР предпочтительны энергетически более низколежащие триплетно-возбужденные родительские состояния, с энергиями которых и должны были бы коррелировать эти резонансы. Однако эти ожидания не оправдывались (см., напр., [3], а также анализ в [4]), а теоретические расчеты давали повод для сомнений, могут ли вообще валентные возбужденные состояния образовывать связанные состояния с дополнительным электроном [5]. Впоследствии на примере многих классов соединений [3, 4, 6–10] была обнаружена строгая корреляция энергии резонансных пиков ОИ с энергией первых, низших по энергии полос оптических УФ-спектров поглощения, которые, как известно, имеют синглетно-возбужденное происхождение. Эта корреляция была приписана существованию еще одного, четвертого вида резонансов – межоболочечных (inter-shell) [11]. В электронной конфигурации этих электронно-возбужденных резонансов размещение добавочного электрона происходит не на той же (валентной),

а на другой вакантной орбитали – квазиридберговской [11]. Следует заметить, что конфигурация с возбуждаемым и захватываемым электронами на разных вакантных уровнях была известна и ранее для электронно-возбужденных резонансов формы II типа [2]. Отличие межоболочечных резонансов состоит в том, что они 1) образуются в поле синглетно-возбужденных состояний, которые часто обладают положительным электронным сродством [5] и 2) возникают только для молекулярных объектов, обладающих дипольным моментом μ, превышающим критическое значение $\mu_{min} = 1.625$ Дебай, предсказанным еще в середине прошлого века Э. Ферми [12] (по уточненным данным $\mu_{min} = 2.4$ Дебай [13]). Как впоследствии оказалось, РЗЭ при поддержке дипольно-связанных состояний характерен не только для электронно-возбужденных молекул, но и для молекул в основном состоянии, что в последнее время стало привлекать к себе активное внимание исследователей (см., например, [14–16]).

В настоящей работе сообщается о наблюдении ОИ, образующихся резонансным захватом электронов при E_e, близко совпадающей с энергией ионизации молекул, т.е. гораздо выше минимальных энергий оптического возбуждения. Такая картина обнаружена на примере полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Ряд исследованных ПАУ охватывал ката-конденсированные ПАУ, содержащие в своей структуре от трех до пяти конденсированных бензольных колец: антрацен и его изомер фенантрен, тетрацен и его изомеры тетрафен, хризен и трифенилен, пентацен и его изомер дибензо[a,c]антрацен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным экспериментальных работ [17–21], выполненных методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ), резонансный захват электронов молекулами ПАУ происходит в широком диапазоне энергий электронов $E_e = 0–12$ эВ. Фенантрен и трифенилен, как и прекурсоры ПАУ – бензол и нафталин, долгоживущие молекулярные ОИ не образуют. Это служит подтверждением данных об отрицательном или слишком малом положительном адиабатическом сродстве этих молекул к электрону [21, 22]. Остальные ПАУ, будь то ката- или пери-конденсированные молекулы, при тепловой энергии электронов ($E_e \sim 0$ эВ) образуют долгоживущие (фиксируемые масс-спектрометрическим методом) молекулярные ОИ (M^-) по механизму КВФР [21].

Для соединений с большим адиабатическим электронным сродством $EA_a > 0.7$ эВ (тетрацен, пентацен, фенилантрацен, перилен) M^- наблюдаются и при более высоких, надтепловых E_e вплоть до ≈4 эВ. На примере тетрацена было показано [21], что энергия максимумов в серии резонансных пиков M^- в диапазоне $0 < E_e < 4$ эВ близко совпадает с энергией π^*-резонансов формы, выявленных с помощью электронно-трансмиссионной спектроскопии [23]. РФ считаются короткоживущими относительно автоотщепления электрона с типичным временем жизни $\tau_a = 10^{-15} – 10^{-10}$ с [2]). Однако здесь они становятся долгоживущими ($\tau_a > 10^{-6}$ с) предположительно вследствие безызлучательного перехода (внутренней конверсии) в основное электронное состояние M^-, сопровождающегося преобразованием избыточной электронной энергии в колебательную [24]. Это можно расценить как преобразование РФ в КВФР.

Резонансный захват электронов более высоких $E_e > 4$ эВ приводит ПАУ к диссоциативному распаду. Резонансные пики в этом случае наблюдаются на кривых эффективного выхода (КЭВ) фрагментных ионов [25, 26]. Для всего исследованного ряда ПАУ единственным каналом фрагментации M^- является отщепление атома водорода с интенсивным выходом депротонированных продуктов $[M–H]^-$ в высокоэнергетическом диапазоне $E_e = 5–12$ эВ [17, 18, 20]. На рис. 1 для некоторых ПАУ в качестве примера показаны КЭВ ионов $[M–H]^-$ в функции от E_e. Для других соединений исследованного ряда КЭВ ионов $[M–H]^-$ в целом похожи, хотя положение пиков на шкале E_e несколько отличается. В среднем энергия максимума выхода этих ионов из соединений всего исследованного ряда приходится на $E_e \approx 7.5$ эВ. Судя по широкому, асимметричному сложному профилю, под огибающей КЭВ скрывается как минимум два резонансных пика, что становится очевидным при их разложении на гауссовские функции (см. рис. 1). Механизм электронного захвата для этих резонансов в ПАУ до сих пор оставался не установленным, поэтому был проведен всесторонний анализ с привлечением данных комплементарных методов исследования.

Энергетическое положение выделенных вышеописанным образом пар резонансных пиков от соединения к соединению варьируется в широких пределах. Это видно по энергетической диаграмме на рис. 2, на которой представлено положение их максимумов. На этой же диаграмме показано и положение низших по энергии двух или трех полос фотоэлектронных спектров (ФЭ-спектров) соответствующих соединений (см. также пример участков ФЭ-спектров, представленных на рис. 1 вместе с КЭВ ОИ $[M–H]^-$) [27–30]. Как вид-

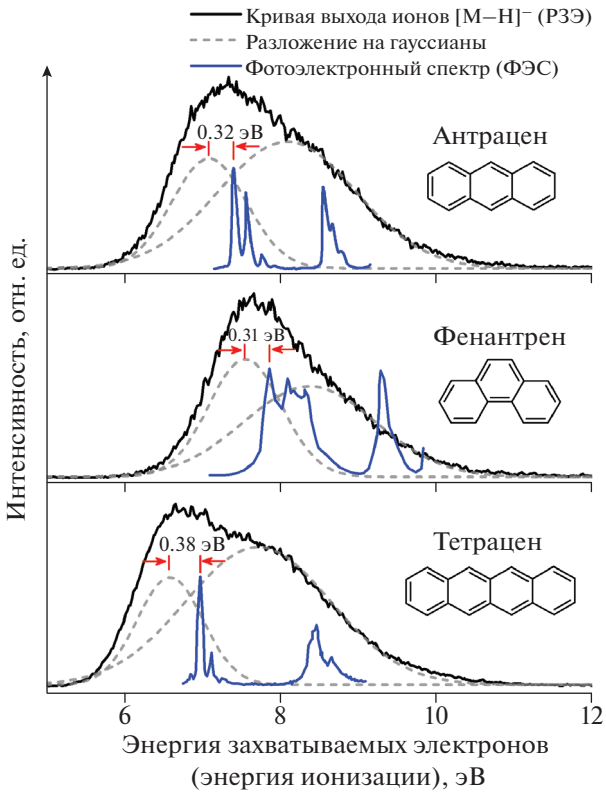

Рис. 1. Резонансные кривые эффективного выхода отрицательных ионов $[M–H]^–$ из некоторых молекул ПАУ в зависимости от энергии электронов E_e (по данным работы [20]) и фотоэлектронные спектры этих же соединений, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) (оцифровано из работ [27, 29, 30]; шкала энергии ионизации совмещена со шкалой E_e).

но по диаграмме, энергии максимумов первых резонансных пиков коррелируют с первыми (низшими) энергиями ионизации молекул, отстоя от последних ниже на 0.1–0.4 эВ[1]. Более того, по рис. 2 можно заметить, что аналогичная корреляция наблюдается и для вторых резонансных пиков гауссовского разложения, которые располагаются выше первых полос ФЭ-спектров на 0.5–1.3 эВ. Корреляция со вторыми и третьими полосами ФЭ-спектров при этом не очевидна (см. рис. 2).

Согласно данным оптической УФ-спектроскопии поглощения [32–36], для молекул ПАУ электронное (триплетное) возбуждение может возникать уже при энергиях 1.5–2 эВ. Не вызывает никакого сомнения, что обсуждаемые резонансы в высокоэнергетическом диапазоне энергии 5–12 эВ для ПАУ должны быть отнесены к электронно-возбужденным резонансам [2]. Такие резонансы образуются при возбуждении электрона с одной из занятых МО на какую-либо вакантную с одновременным захватом налетающего электрона на ту же или другую вакантную МО. Как показано выше (рис. 1 и 2), для молекул ПАУ наблюдается близкое совпадение энергии обсуждаемых резонансов с пороговой энергией ионизации молекул. Отсюда можно прийти к выводу, что эти резонансы обусловлены захватом электрона высоковозбужденной молекулой, для которой энергия налетающего электрона оказалась недостаточной для осуществления ионизации. Поскольку коррелирующая первая (низшая по энергии) полоса на ФЭ-спектрах ассоциируется с отрывом собственного электрона молекулы из верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), то возбуждение собственного электрона молекулы ПАУ, вероятно, происходит с ВЗМО (π-типа) на высоколежащую вакантную квазиридберговскую орбиталь (2*s* или 3*s*), вплотную прилегающую к ионизационному континууму. Захват налетающего экстраэлектрона при этом, скорее всего, происходит на ту же квазиридберговскую орбиталь, которая в та-

[1] Аналогичная корреляция с ФЭ-спектрами была обнаружена недавно для серии высокоэнергетических резонансов в спектре РЗЭ бензойной кислоты [31]. Однако для ее наблюдения ФЭ-спектры были сдвинуты по шкале E_e в низкоэнергетическую область на гораздо большую величину 3.9 эВ.

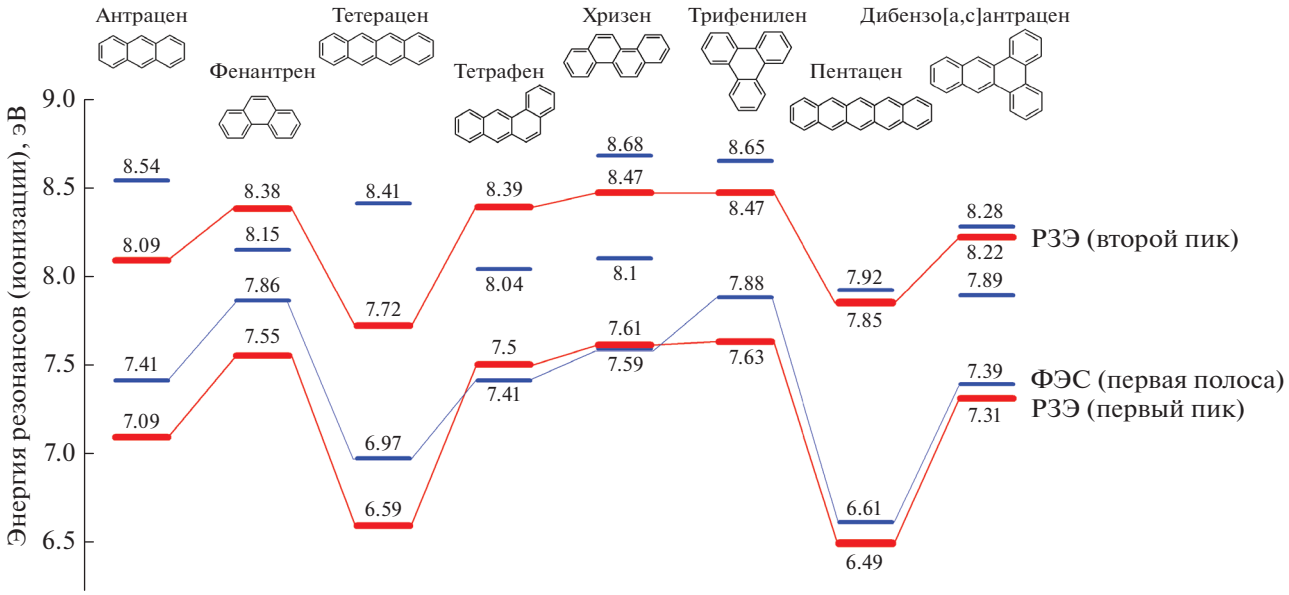

Рис. 2. Диаграмма корреляции энергий высокоэнергетических резонансных состояний отрицательных ионов ПАУ (по данным МС ОИ РЗЭ [20]) с низшими энергиями ионизации (по данным ФЭС [27–30]).

ком случае окажется дважды занятой. Подобные электронные конфигурации ОИ вполне жизнеспособны, так как родительские квазиридберговские электронно-возбужденные состояния могут удерживать добавочный электрон в связанном состоянии [5]. Действительно, по корреляционной диаграмме (рис. 2) видно, что обсуждаемые резонансы в большинстве своем располагаются на 0.1–0.4 эВ ниже соответствующих ФЭ-полос, т.е. ниже “недоионизированных” высоковозбужденных состояний молекул, что может свидетельствовать о положительном электронном сродстве *EA* последних.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ПАУ обнаружена корреляция между характерными энергетическими параметрами образования положительных ионов и резонансного образования отрицательных ионов. Причастность энергии ионизации молекул к энергетическому положению резонансов явно свидетельствует о связи между (прародительскими) положительными ионами, (родительскими) электронно-возбужденными молекулами и (дочерними) электронно-возбужденными резонансами [37]. На основе обнаруженной корреляции для молекул ПАУ установлена наиболее вероятная электронная конфигурация резонансов (временноживущих ОИ), образующихся в высокоэнергетической области E_e = 5–12 эВ, и, соответственно, механизм резонансного захвата электронов – электронно-возбужденный резонанс Фешбаха.

ПАУ привлекают практический интерес, в частности, для органической электроники [38], но, с другой стороны, представляют и угрозу для здоровья человека, в связи с чем являются предметом мониторинга в объектах окружающей среды различными аналитическими методами. На примере многих классов соединений было показано, что метод МС ОИ РЗЭ предоставляет мощный инструмент для структурно-аналитических исследований [25, 26, 39–43]. Для реализации метода в составе наиболее часто применяемого для химического анализа комплекса ГХ/МС (газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией) [44–48] критически важным условием становится выбор оптимальной энергии ионизирующих электронов для достижения максимального ионного сигнала и получения характеристичных масс-спектров ОИ. Поскольку, не все молекулы ряда ПАУ образуют долгоживущие молекулярные ОИ, то масс-спектрометрическая идентификация этих соединений может быть построена на регистрации депротонированных молекул $[M–H]^–$. Анализ энергетического положения резонансных пиков $[M–H]^–$, проведенный в настоящей работе, позволяет выбрать для записи двумерных масс-спектров ОИ РЗЭ всего ряда ПАУ оптимальную энергию ионизирующих электронов величиной в 7.5 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bardsley J.N., Mandl F.* // Rep. Prog. Phys. 1968. V. 31. P. 471.
2. *Christophorou L.G.* In: Advances in electronics and electron physics. V. 46. Academic Press, 1978. P. 55.
3. *Bulliard C., Allan M., Haselbach E.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. Art. No. 11040.
4. *Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M., Khvostenko O.G.* // J. Electron. Spectrosc. 2009. V. 171. P. 37.
5. *Weiss A.W., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4363.
6. *Dressler R., Allan M., Tronc M.* // J. Phys. B. 1987. V. 20. P. 393.
7. *Воробьев А.С.* Резонансный захват электронов молекулами в области энергий ультрафиолетового оптического возбуждения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Отдел физики БНЦ УрО АН СССР, 1990. 110 с.
8. *Бурмистров Е.А., Фурлей И.И., Султанов А.Ш., Толстиков Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1042; *Burmistrov E.A., Furlei I.I., Sultanov A.S., Tolstikov G.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1990. V. 39. P. 930.
9. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2003. V. 17. P. 2327.
10. *Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 4. С. 703; *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Schukin P.V., Mazunov V.A.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 738.
11. *Khvostenko V.I., Vorob'yov A.S., Khvostenko O.G.* // J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 1975.
12. *Fermi E., Teller E.* // Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 399.
13. *Jordan K.D., Wang F.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2003. V. 54. P. 367.
14. *Sommerfeld T.* // J. Phys. Conf. Ser. 2005. V. 4. P. 245.
15. *Shchukin P.V., Mikhailov G.P., Muftakhov M.V.* // Int. J. Mass. Spectrom. 2015. V. 380. P. 1.
16. *Pshenichnyuk S.A., Fabrikant I.I., Modelli A. et al.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 012708.
17. *Tobita S., Meinke M., Illenberger E. et al.* // Chem. Phys. 1992. V. 161. P. 501.
18. *Аминев И.Х., Хвостенко В.И., Юрьев В.П., Толстиков Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 8. С. 1885; *Aminev I.K., Khvostenko V.I., Yur'ev V.P., Tolstikov G.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1973. V. 22. P. 1831.
19. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Муфтахов М.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 482; *Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V.* // JETP Lett. 2011. V. 93. P. 437.
20. *Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. С. 1893; *Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Tuktarov R.F.* // Tech. Phys. 2018. V. 63. P. 1854.
21. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2017. V. 31. P. 1729.
22. *Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V.* // JETP Lett. 2011. V. 93. P. 437.
23. *Burrow P.D., Michejda J.A., Jordan K.D.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 9.
24. *Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 3073.
25. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М: Наука, 1981. 159 с.
26. *Хатымов Р.В., Терентьев А.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 605; *Khatymov R.V., Terentyev A.G.* Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70(4). P. 605.
27. *Schmidt W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 828.
28. *Klasinc L., Kovac B., Gusten H.* // Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 289.
29. *Clark P.A., Brogli F., Heilbronner E.* // Helv. Chim. Acta. 1972. V. 55. P. 1415.
30. *Boschi R., Murrell J.N., Schmidt W.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. V. 54. P. 116.
31. *Zawadzki M., Wierzbicka P., Kopyra J.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. Art. No. 174304.
32. *Biermann D., Schmidt W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3163.
33. *Karcher W.* Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds. Springer, 1988. 864 p.
34. *Хатымова Л.З., Хвостенко О.Г., Хатымов Р.В.* // Бутлеровск. сообщ. 2015. Т. 41. С. 124.
35. *Хатымова Л.З., Хвостенко О.Г., Хатымов Р.В., Цеплин Е.Е.* // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39. С. 27.
36. *Хатымова Л.З., Кинзябулатов Р.Р., Хвостенко О.Г.* // Хим. высок. энерг. 2018. Т. 52. С. 24; *Khatymova L.Z., Kinzyabulatov R.R., Khvostenko O.G.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 38.
37. *Sanche L., Schulz G.J.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 479.
38. *Inokuchi H.* // Org. Electron. 2006. V. 7. P. 62.
39. *Хвостенко В.И., Толстиков Г.А.* // Усп. хим. 1976. Т. 45. № 2. С. 251; *Khvostenko V.I., Tolstikov G.A.* // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. No. 2. P. 127.
40. *Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. С. 11.
41. *Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В.* // Ист. науки и техн. 2011. № 3. С. 11.
42. *Laramée J.A., Cody R.B., Deinzer M.L.* // In: Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
43. *Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Morré J. et al.* // Analyt. Chem. 2003. V. 75. Art. No. 3001.
44. *Иванова М.В., Хатымов Р.В., Терентьев А.Г.* // В сб. ст. "Физика молекул и кристаллов". Вып. 2. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. С. 108.
45. *Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.О., Рыбальченко И.В.* // Журн. общ. химии. 2015. V. 85. P. 1855. *Khatymov R.V., Ivanova M.V., Terentyev A.G., Rybal'chenko I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 2596.
46. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Лёгков М.А. и др.* // Масс-спектрометрия. 2016. Т. 13. С. 193.
47. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И.* // Завод. лаб. Диагн. мат. 2019. Т. 85. С. 8.
48. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 899; *Terentyev A.G., Khatymov R.V.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 899.

On the resonant electron capture by the molecules near the ionization threshold

R. V. Khatymov[a, b, *], L. Z. Khatymova[a], M. V. Muftakhov[a]

[a] *Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

[b] *Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

**e-mail: rustem@anrb.ru*

A relationship between the physical processes leading to the formation of positive and negative ions is found. Its existence is evidenced by the correlation of the ionization energy of molecules with the energy of the formation of resonances recorded for a series of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of resonant electron capture negative ion mass spectrometry.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1148–1153

УДК 544.353.3

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В МИКРОФЛЮИДНОМ КАНАЛЕ

© 2021 г. А. Н. Безруков[1], *, Ю. Г. Галяметдинов[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет", Казань, Россия*

**E-mail: artem_bezrukov@kstu.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Рассмотрены реакционные процессы в параллельных ламинарных потоках микрофлюидного устройства для фокусировки потока. На примере гидроксид-анионов проанализированы возможности оценки коэффициентов диффузии реагирующих частиц в микроканале путем сравнения результатов эксперимента с данными математического моделирования. Полученные значения коэффициентов диффузии согласуются с литературными данными.

DOI: 10.31857/S0367676521080056

ВВЕДЕНИЕ

Процессы массопереноса занимают важное место в различных физических и биологических процессах [1, 2]. Данные о коэффициентах диффузии участников подобных процессов являются ключевыми для решения задач нанотехнологии, биотехнологии и медицины [1–4].

Определение коэффициентов диффузии молекул и молекулярных систем с помощью различных экспериментальных методик, таких как ядерный магнитный резонанс с импульсным градиентом магнитного поля, динамическое рассеяние света и т.д. не теряет актуальности в последние годы [5–7]. Одной из перспективных технологий, позволяющей непосредственно наблюдать эффекты диффузии молекул и оценивать их значения, является микрофлюидика [8, 9]. Микрофлюидика оперирует потоками жидкостей в каналах диаметром порядка 100 мкм и позволяет одновременно осуществлять ряд физических и химических процессов в устройствах размером несколько сантиметров [9]. Это особенно перспективно для развития новых решений для медицинских задач, что обуславливает преобладающий интерес к микрофлюидике как к технологии для медицинской диагностики и получения новых лекарственных средств [3, 10].

Комбинирование микрофлюидных чипов с различными экспериментальными методами позволяет осуществлять оценку коэффициентов диффузии широкого спектра различных частиц. Для решения данных задач были адаптированы такие методы как спектроскопия ядерного магнитного резонанса [11, 12], рамановская спектроскопия [13], флуоресцентная микроскопия [14], оптическая микроскопия [15], УФ-спектроскопия [16] и т.д.

Измерение коэффициентов диффузии различных частиц в микрофлюидных устройствах основано на анализе их распределения в микроканале и сравнении экспериментальных результатов с соответствующими решениями уравнений конвекции-диффузии [8, 9]. Результаты первых исследований с данной области в устройствах типа T-sensor [17–19] в настоящее время находятся на стадии практического применения [20].

В данной работе предлагается способ оценки коэффициентов диффузии в микрофлюидных устройствах, основанный на новой методике – анализе поведения ламинарных потоков растворов реагирующих частиц. На примере реакционной системы соляная кислота–гидроксид калия рассматривается возможность оценки коэффициентов диффузии протонов или гидроксид-анионов по известному значению коэффициента диффузии другого реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрофлюидные устройства изготавливали по методике [21]. Фотошаблоны с негативным изображением структуры микроканалов были отпечатаны в компании CAD/Art Services, США с разрешением 20000 пикселей на квадратный дюйм.

Для получения матриц негативный фоторезист SU-8 (компания MicroChem, США) наносили на пластину монокристаллического кремния с

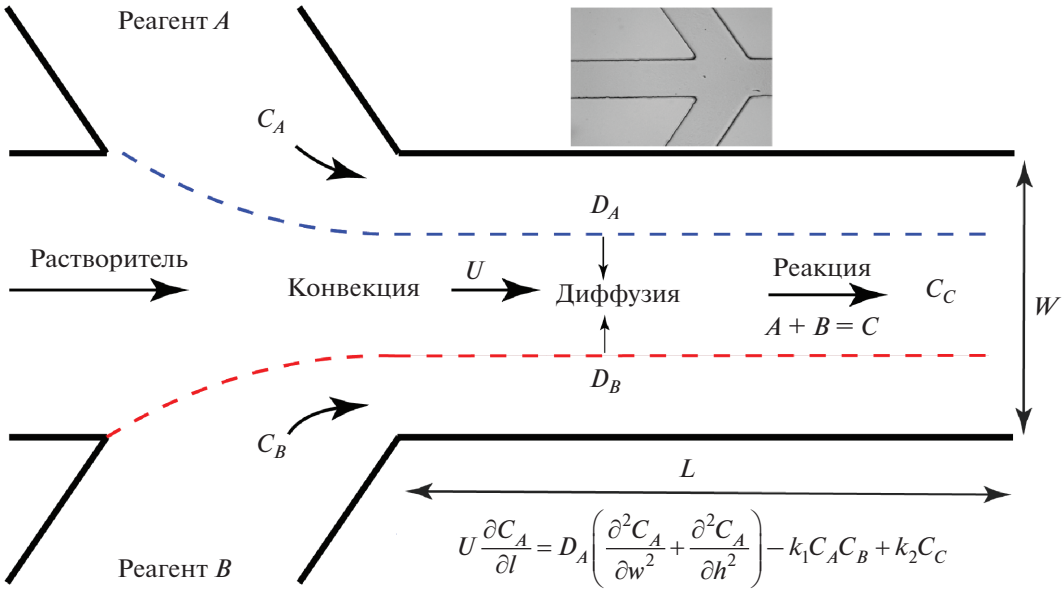

Рис. 1. Модель микрофлюидного устройства с боковыми ламинарными потоками реагентов и центральным потоком растворителя.

помощью спин-коутера и обрабатывали ультрафиолетовым излучением через фотошаблон в течение 1 мин. Толщина нанесенного слоя фоторезиста в матрицах составляла 100 мкм. Нанесение слоя фоторезиста заданной толщины осуществляли в соответствии со спецификациями изготовителя.

Для изготовления микрофлюидных устройств использовали полидиметилсилоксан (ПДМС) марки Sylgard-184 компании Dow Corning, поставляемый изготовителем в виде двухкомпонентного комплекта: полимер и отвердитель. Навеску ПДМС смешивали с поставляемым отвердителем в массовом соотношении 10 : 1, выдерживали под вакуумом в течение 30 мин для удаления пузырьков воздуха и заливали полимером матрицу, предварительно обеспыленную продувкой азотом, до образования слоя толщиной 3–4 мм. Оставшийся ПДМС помещали в чашку Петри для изготовления подложки толщиной составляла 2–3 мм. Отверждение полимера проводили в течение 4 ч при температуре 60°C. Отвержденный полимер и подложку после отверждения обрабатывали в кислородной плазме на приборе Harrick Plasma Cleaner PDC-32G в течение 1 мин и соединяли друг с другом непосредственно после обработки. Микрофлюидный чип выдерживали при температуре 180°C в течение 1 ч для усиления связывания активированных плазмой контактирующих поверхностей ПДМС.

Фотосъемку процессов, протекающих в микроканале, осуществляли на микроскопе Levenhuk D320 с видеокамерой Levenhuk M1400 Plus при стократном увеличении. Разрешение видеокамеры при данном увеличении составляло 0.27 мкм/пиксель.

Расчет коэффициентов диффузии производили путем сравнения экспериментальных данных с результатами математического моделирования. Для моделирования был разработан специальный скрипт в программном пакете Matlab 2020a с модулем Partial Differential Equations Toolbox.

В работе анализировали реакционную систему на основе соляной кислоты (х. ч., Лабхим) и гидроксида калия (х. ч., Лабхим). Концентрация реагентов составляла 0.01 моль/л. В качестве индикатора использовали фенолфталеин.

Для оценки коэффициентов диффузии низкомолекулярных ионов были использованы устройства с Ψ-образным расположением микроканалов (три сходящихся входных канала и основной канал для проведения реакции). Длина основного канала составляла 15 мм, ширина – 200 мкм. Для подачи растворов реагентов и растворителя в микрофлюидный чип использовали шприцевые насосы SHE-ISPLab01 и SHE SPLab02. Объемные расходы реагентов и растворителя составляли 10 мкл/мин.

МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МИКРОКАНАЛЕ

Взаимодействие реагирующих частиц в параллельных ламинарных потоках микроканала можно описать системой уравнений конвекции-диффузии-кинетики (рис. 1). Ряд химических процессов как в системах с низкомолекулярными реагентами (таких как реакция протонов с ионами гидроксида с образованием молекулы воды),

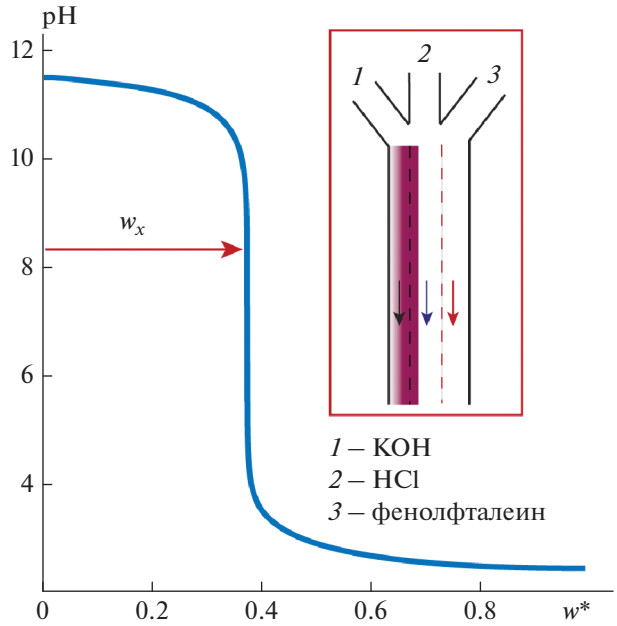

Рис. 2. Изменение pH по радиусу микроканала с параллельными боковыми потоками растворов HCl и KOH.

так и в супрамолекулярных системах (например, связывание иона ПАВ макромолекулой полиэлектролита, распределение ПАВ между раствором и мицеллярной фазой [22, 23]) можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_AC_B + k_bC_C, \tag{1}$$

где C_A, C_B, C_C – концентрации реагентов и продукта реакции, k_f и k_b – скорости прямой и обратной реакции, соответственно.

Концентрационное распределение исходных веществ или продуктов реакции в микрофлюидном канале с расположением ламинарных потоков, соответствующих рис. 1, описывается уравнением конвекции–диффузии [8]. На примере реагента A:

$$U\frac{\partial C_A}{\partial l} = D_A\frac{\partial^2 C_A}{\partial w^2}, \tag{2}$$

где U – скорость движения потока в микрофлюидном канале, D_A – коэффициент диффузии реагента A, l, w – координаты по оси и ширине микроканала, соответственно.

Комбинируя данные уравнения (1) и (2) для исходных веществ и продуктов реакции, можно составить систему уравнений, которая позволяет охарактеризовать концентрационное распределение участников реакции в ламинарных потоках микроканала, соответствующих рис. 1:

$$\begin{cases} U\dfrac{\partial C_A}{\partial l} = D_A\dfrac{\partial^2 C_A}{\partial w^2} - k_fC_AC_B + k_bC_C \\ U\dfrac{\partial C_B}{\partial l} = D_B\dfrac{\partial^2 C_B}{\partial w^2} - k_fC_AC_B + k_bC_C \\ U\dfrac{\partial C_C}{\partial l} = D_C\dfrac{\partial^2 C_C}{\partial w^2} + k_fC_AC_B - k_bC_C \end{cases}. \tag{3}$$

Для перевода данной системы уравнений в безразмерную форму необходимо ввести следующие соотношения: $l^* = l/L$, $w^* = w/W$, $C_A^* = C_A/C_A^0$, $C_B^* = C_B/C_B^0$, $C_C^* = C_C/C_C^0$, $Z = C_A^0/C_B^0$, $C_A^* = C_A/C_A^0$, $D_B^* = D_B/D_A$, $D_C^* = D_C/D_A$:

$$\begin{cases} \dfrac{UW}{D_A}\dfrac{W}{L}\dfrac{\partial C_A^*}{\partial l^*} = \dfrac{\partial^2 C_A^*}{\partial w^{*2}} - \dfrac{W^2}{D_A}k_fC_A^0ZC_A^*C_B^* + \dfrac{W^2}{D_A}k_bC_C^* \\ \dfrac{UW}{D_B}\dfrac{W}{L}\dfrac{\partial C_B^*}{\partial l^*} = \dfrac{\partial^2 C_B^*}{\partial w^{*2}} - \dfrac{W^2}{D_B}k_fC_B^0ZC_A^*C_B^* + \dfrac{W^2}{D_B}k_bC_C^* \\ \dfrac{UW}{D_A}\dfrac{W}{L}\dfrac{\partial C_C^*}{\partial l^*} = \dfrac{\partial^2 C_C^*}{\partial w^{*2}} - \dfrac{W^2}{D_C}k_fC_A^0ZC_A^*C_B^* + \dfrac{W^2}{D_C}k_bC_C^* \end{cases}. \tag{4}$$

Граничным условием для данных уравнений будет условие непроницаемости стенок микроканала для участников реакции:

$$\begin{cases} \left.\dfrac{\partial C}{\partial w}\right|_{w=0;1} = 0 \\ \left.\dfrac{\partial C}{\partial h}\right|_{h=0;1} = 0 \end{cases}. \tag{5}$$

Для входа потоков растворов компонентов в месте объединения входных микроканалов вводится граничное условие Дирихле. Согласно данному условию, концентрация реагента соответствует его начальной концентрации в потоке раствора данного реагента и равна нулю в остальной области микроканала. На примере реагента A:

$$\begin{cases} C_A(w \in w_A) = C_A^0 \\ C_A(w \notin w_A) = 0 \end{cases}, \tag{6}$$

где w_A – область микроканала, занятая ламинарным потоком раствора реагента A (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны результаты решения системы уравнений (4) для реакции HCl + KOH в условиях конвективной диффузии микрофлюидного канала, модель которого изображена на рис. 1.

Для ламинарных потоков в неравновесных условиях микроканала можно подобрать условия, в которых реализуется дискретное изменение по-

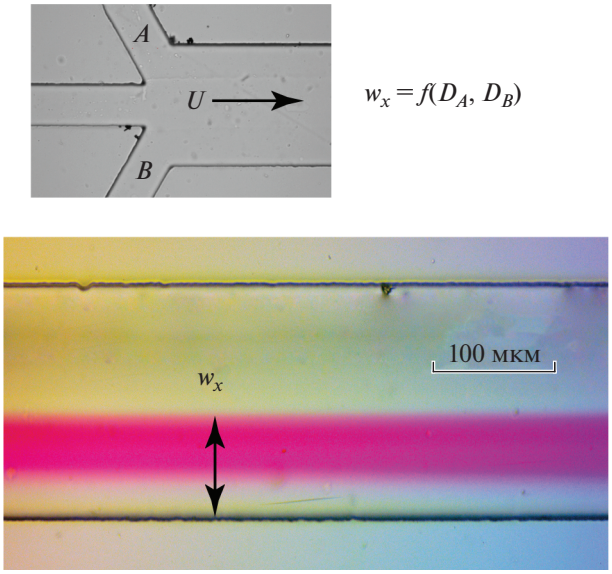

Рис. 3. Изменение pH по радиусу микроканала в микрофлюидном чипе с параллельными боковыми потоками растворов HCl и KOH.

ведения реакционной среды, в частности – ее фазовых свойств. Ранее данный эффект был продемонстрирован на примере взаимодействия полимеров с ПАВ [24]. В данной работе аналогичный эффект был выявлен при математическом моделировании изменения pH раствора по ширине микроканала (рис. 2).

Согласно результатам математического моделирования, в области микроканала, размер которой не превышает 1–2% от его ширины, может наблюдаться значительное изменение pH раствора: pH > 10 при $w^* < 0.4$ и pH < 3 при $w^* > 0.4$. Данный эффект подтверждается изменением цвета раствора (появлением малиновой окраски при диффузии индикатора) в микроканале в области $w^* < 0.4$ (рис. 2). При этом граница между областями с различными значениями pH ($w^* \approx 0.4$) четко фиксируется по цвету раствора на всем протяжении микроканала (рис. 3).

В соответствии с моделью процессов конвекции–диффузии–кинетики, описываемой уравнениями (1)–(6), концентрационное распределение реагирующих веществ и продуктов реакции по длине и ширине микроканала будут определяться значениями коэффициентов в системе уравнений (4). Для реакции HCl + KOH концентрации H^+ и OH^- будут, в свою очередь, определять изменение pH в микроканале.

Концентрации реагентов, размеры микрофлюидного чипа и скорость потока в микроканале являются параметрами, значения которых задаются в ходе подготовки к эксперименту. Согласно результатам моделирования, скорость реакции оказывает крайне незначительное влияние на концентрационное распределение реагирующих веществ в микроканале, что можно объяснить намного более быстрым протеканием реакционных процессов в микроканале по сравнению с диффузией реагирующих компонентов [8]. Решения системы уравнений (4) при различных значениях k_f в диапазоне 10^2–10^9 л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$ показали, что положение зоны резкого падения pH по ширине микроканала изменяется не более чем на 1–1.5%.

Таким образом, главными параметрами, которые определяют концентрационное распределение реагирующих веществ в микроканале, являются коэффициенты диффузии реагирующих компонентов. Это позволяет определить коэффициент диффузии одного из данных компонентов по известному значению коэффициента диффузии другого компонента и положению реакционного фронта. Возможность детектирования положения реакционного фронта по изменению свойств системы внутри микроканала (выпадение осадка, изменение цвета раствора и т.д.) будет определять применимость данной методики к анализу диффузионных характеристик компонентов реакционных систем.

Для реакционной системы HCl–KOH в микроканале, положение реакционного фронта удобно регистрировать по изменению pH раствора. В свою очередь, pH раствора удобно определять по окраске раствора индикатора. В микрофлюидном устройстве, модель которого показана на рис. 1, раствор индикатора подается в центральный по-

ток микроканала, растворы реагентов – в боковые потоки.

На рис. 3 показаны экспериментальные результаты, полученные при данном расположении потоков растворов HCl, KOH и индикатора (фенолфталеина). Во всех выполненных экспериментах наблюдается четкая граница между окрашенной и прозрачной областями. Положение данной границы соответствует положению зоны резкого падения pH на рис. 2.

Путем подстановки известного значения коэффициента диффузии протона [25] в уравнения (4), в программе Matlab был оценен коэффициент диффузии гидроксид-аниона по положению границы между зонами с различной окраской раствора индикатора (рис. 3). Значение коэффициента диффузии составило ~$5.8 \cdot 10^{-9}$ м^2/с, что удовлетворительно согласуется со справочными и литературными данными по коэффициенту диффузии гидроксид-аниона ($5.23 \cdot 10^{-9}$ м^2/с) [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод оценки коэффициентов диффузии низкомолекулярных ионов в микрофлюидных устройствах путем анализа изменения значения pH по ширине микроканала в системе реагирующих компонентов. Коэффициент диффузии одного из реагирующих веществ определяется по известному коэффициенту диффузии другого компонента.

В отличие от существующих микрофлюидных методик определения коэффициентов диффузии различных веществ по их концентрационному распределению в микроканале, данный метод основан на анализе дискретного сигнала микрофлюидного устройства – положения границы окрашенной области в микроканале при добавлении pH-индикатора. Подобная методика является более простой и не требует дополнительного оборудования.

Предложенная методика была протестирована на системе соляная кислота – гидроксид калия. Результаты оценки коэффициентов диффузии гидроксид-аниона согласуются с литературными данными. Анализ занимает 1–2 мин. Объем реагентов, требуемый для анализа, не превышает 20–30 мкл.

Данная методика может быть использована в качестве дополнительного или альтернативного метода оценки коэффициентов диффузии низкомолекулярных ионов по изменению pH среды в микрофлюидном канале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Erbas-Cakmak S., Leigh D.A., McTernan C.T. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. No. 18. Art. No. 10081.
2. *Mircioiu C., Voicu V., Anuta V., Tudose A. et al.* // Pharmaceutics. 2019. V. 11. No. 3. P. 140.
3. *He Z., Ranganathan N., Li P.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. No. 49. Art. No. 492001.
4. *Ribeiro A.C.F., Esteso M.A.* // Biomolecules. 2018. V. 8. No. 4. P. 148.
5. *Hassan P.A., Rana S., Verma G.* // Langmuir. 2015. V. 31. No. 1. P. 3.
6. *Stetefeld J., McKenna S.A., Patel T.R.* // Biophys. Rev. 2016. V. 8. No. 4. P. 409.
7. *Артёмов В.Г., Волков А.А., Сысоев Н.Н., Волков А.А. мл.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 12. P. 1642; *Artemov V.G., Volkov A.A., Sisoev N.N., Volkov A.A. Jr.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 12. P. 1435.
8. *Berthier J., Silberzan P.* Microfluidics for biotechnology. Second Edition. London: Artech House, 2009. 512 p.
9. *Tabeling P.* Introduction to Microfluidics. Oxford University Press, 2005. 312 p.
10. *Li J., Mooney D.J.* // Nature Rev. Mat. 2016. V. 1. No. 12. Art. No. 16071.
11. *Evans R.* // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2020. V. 117. P. 33.
12. *Swyer I., Von der Ecken S., Wu B. et al.* // Lab. Chip. 2019. V. 19. No. 4. P. 641.
13. *Peters C., Thien J., Wolff L. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. No. 3. P. 1273.
14. *Kopp M.R.G., Villois A., Capasso Palmiero U. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. No. 21. P. 7112.
15. *Talebi S., Abedini A., Lele P. et al.* // Fuel. 2017. V. 210. P. 23.
16. *Yu M., Silva T.C., van Opstal A. et al.* // Biophys. J. 2019. V. 116. No. 4. P. 595.
17. *Kamholz A.E., Schilling E.A., Yager P.* // Biophys. J. 2001. V. 80. No. 4. P. 1967.
18. *Kamholz A.E., Weigl B.H., Finlayson B.A. et al* // Analyt. Chem. 1999. V. 71. No. 23. P. 5340.
19. *Kamholz A.E., Yager P.* // Biophys. J. 2001. V. 80. No. 1. P. 155.
20. *Azouz M., Gonin M., Fiedler S. et al.* // BBA Biomembranes. 2020. V. 1862. No. 6. Art. No. 183215.
21. *McDonald J.C., Duffy D.C., Anderson J.R. et al.* // Electrophoresis. 2000. V. 21. No. 1. P. 27.
22. *Zana R.* Dynamics of surfactant self-assemblies. Surfactant science series. V. 125. CRC Press, 2019. 537 p.
23. *Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B.* Surfactants and polymers in aqueous solution. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2003. 545 p.
24. *Безруков А.Н., Галяметдинов Ю.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1436; *Bezrukov A.N., Galyametdinov Y.G.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 8. P. 1436.
25. *Fischer S.A., Dunlap B.I., Gunlycke D.* // Chem. Sci. 2018. V. 9. No. 35. P. 7126.
26. *Lee S.H., Rasaiah J.C.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. No. 12. Art. No. 124505.

Evaluation of diffusion coefficients of small ions in a microfluidic channel

A. N. Bezrukov[a, *], Yu. G. Galyametdinov[a]

[a] *Kazan National Research Technological University, Kazan, 420075 Russia*

**e-mail: artem_bezrukov@kstu.ru*

We analyze reaction processes that occur in laminar flows of a flow focusing microfluidic device. The microfluidic reaction systems that comprise hydroxonium and hydroxyl ions are proposed as the media for evaluating diffusion coefficients of reacting particles. Diffusion coefficients are calculated by comparing the experimental data with the results of mathematical simulations. The diffusion coefficients evaluated with microfluidic chip agree well with the literature data.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1154–1158

УДК 539.143.43:539.199

ВЛИЯНИЕ ТРЕХСПИНОВЫХ ГРУПП НА СПАД СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ И ПЕРВИЧНОЕ СПИНОВОЕ ЭХО В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ СО СВОБОДНЫМИ КОНЦАМИ

© 2021 г. Т. П. Кулагина[1, *], Г. Е. Карнаух[1], И. Ю. Голубева[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия*

**E-mail: _tan@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Предложена теория сигналов спада свободной индукции и первичного спинового эха в линейных гибкоцепных полимерах, содержащих изолированные группы дипольно связанных трех спинов с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия. Предложен новый метод расчета сигналов первичного эха после воздействия двух радиочастотных импульсов в широком температурном интервале.

DOI: 10.31857/S0367676521080172

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемые спектры ЯМР бывают более простые, чем спектры изолированной группы спинов, вследствие уширения под влиянием окружающих спинов и частичного усреднения [1, 2] дипольного взаимодействия спинов. Обычно трехпиновые группы рассматриваются в модели эквивалентных ядер, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Однако, представляет интерес исследование трехспиновой группы с различными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ).

До последнего времени аналитические выражения для спада свободной индукции (ССИ) и первичного спинового эха (СЭ) в работах и [1–5] не приведены, что затрудняет расчеты и получение информации о структуре и ориентации трехспиновых групп из сигналов ЯМР. В данной работе предложен новый метод расчета ССИ и СЭ в системе дипольно-связанных трех спинов 1/2 с произвольными константами ДДВ. В этом методе впервые использованы симметрии, определяемые спиновым обменом и операцией переворота всех спинов вокруг оси начальной поляризации и направлением импульсов при формировании солид-эха. Использование этих симметрий позволило свести расчеты с матрицей 8-го порядка к расчетам на двух матрицах 3 порядка [6–8]. Расчеты показали качественное соответствие теории и эксперимента [5] в твердом теле.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе предложена теория сигналов первичного эха (СЭ) в полимерах, содержащих группы дипольно связанных трех спинов 1/2 с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Предложен новый метод расчета сигналов СЭ $A_3(t, \tau)$ после воздействия импульсной последовательности: $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t$ [6].

В данной системе гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия определяется формулой:

$$\begin{aligned}\hat{H}_d^z = {} & b_{12}(2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z - \hat{S}_1^x\hat{S}_2^x - \hat{S}_1^y\hat{S}_2^y) + \\ & + b_{23}(2\hat{S}_2^z\hat{S}_3^z - \hat{S}_2^x\hat{S}_3^x - \hat{S}_2^y\hat{S}_3^y) + \\ & + b_{31}(2\hat{S}_3^z\hat{S}_1^z - \hat{S}_3^x\hat{S}_1^x - \hat{S}_3^y\hat{S}_1^y).\end{aligned} \quad (1)$$

В расчете [6, 7] были использованы две симметрии, связанные со следующими операциями:

1. Переворот всех спинов вокруг оси x. Пространство всех состояний R разбивается на два подпространства четных R_e и нечетных R_0 относительно этого переворота состояний.

2. Спиновый обмен. Пространство всех состояний R разбивается на два подпространства симметрических R_s и антисимметрических R_a относительно спинового обмена состояний.

Проведены аналитические вычисления сигнала СЭ от изолированной группы трех спинов и получена следующая формула сигнала солид-эха $A_3(\tau, t)$ [6]:

$$\begin{gathered}A_3(\tau,t)=\frac{1}{64}(27\cos^4\beta-18\cos^2\beta+7)+\frac{3}{32}(\cos^2\beta+2\cos\beta+1)\cos\omega_{12}(\tau-t)+\\+\frac{3}{32}(\cos^2\beta-2\cos\beta+1)\cos\omega_{13}(\tau-t)+\frac{27}{128}(\cos^4\beta-2\cos^2\beta+1)\cos\omega_{23}(\tau-t)+\\+\frac{1}{32}(-3\cos^2\beta-2\cos\beta+1)\cos\omega_{12}(\tau+t)+\frac{1}{32}(-3\cos^2\beta+2\cos\beta+1)\cos\omega_{13}(\tau+t)+\\+\frac{3}{128}(9\cos^4\beta-10\cos^2\beta+1)\cos\omega_{23}(\tau+t)-\frac{3}{32}(\cos^2\beta-1)(\cos(\omega_{13}\tau-\omega_{12}t)+\\+\frac{3}{64}(-3\cos^3\beta+\cos^2\beta+3\cos\beta-1)(\cos(\omega_{24}\tau-\omega_{12}t)+\cos(\omega_{23}t-\omega_{12}\tau))+\\+\frac{9}{64}(\cos^3\beta-\cos\beta+1)(\cos(\omega_{23}\tau-\omega_{13}t)+\cos(\omega_{23}t-\omega_{13}\tau))+\frac{3}{32}(\cos^2\beta-1)\times\\\times(\cos(\omega_{13}\tau+\omega_{12}t)+\cos(\omega_{12}t+\omega_{12}\tau))+\frac{3}{64}(3\cos^3\beta+\cos^2\beta-3\cos\beta-1)\\(\cos(\omega_{23}\tau+\omega_{13}t)+\cos(\omega_{23}t+\omega_{13}\tau))-\frac{9}{64}(\cos^3\beta+\cos^2\beta-\cos\beta-1)(\cos(\omega_{23}\tau+\omega_{12}t)+\\+\cos(\omega_{23}t+\omega_{12}\tau))+\frac{1}{32}(9\cos^2\beta+3\cos^2\beta-5\cos\beta+1)(\cos\omega_{12}\tau+\cos\omega_{12}t)-\\-\frac{1}{32}(9\cos^3\beta-3\cos^2\beta-5\cos\beta+1)(\cos\omega_{13}\tau+\cos\omega_{13}t)-\\-\frac{3}{64}(9\cos^4\beta-10\cos^2\beta+1)(\cos\omega_{23}\tau+\cos\omega_{23}t),\end{gathered}\tag{2}$$

где $\sigma_1 = b_{12} + b_{23} + b_{31}$, $\sigma_2 = b_{12}b_{23} + b_{23}b_{31} + b_{31}b_{12}$,

$$\lambda_1=\frac{\sigma_1}{2},\ \lambda_2\frac{-\sigma_1-\chi}{4},\ \lambda_3=\frac{-\sigma_1+\chi}{4},$$

$$\chi=\sqrt{9\sigma_1^2-24\sigma_2},\ \cos\beta=\frac{\sigma_1}{\sqrt{9\sigma_1^2-24\sigma_2}},$$

$$\omega_{ij}=\lambda_i-\lambda_j.$$

Вводя $t = \tau$, получаем сигнал СЭ в трехспиновой группе с одинаковыми константами ДДВ b:

$$A_3(t)=\frac{5}{8}+\frac{1}{2}\cos\left(\frac{3bt}{2}\right)-\frac{1}{8}\cos(3bt).\tag{3}$$

При $\sigma_1 = 0$ введем $\omega=\frac{\sqrt{-6\sigma_2}}{2}=\sqrt{M/2}$, $M_2=\omega_{3loc}^2 = 3/2\left(b_{12}^2+b_{12}^2+b_{23}^2\right)$ – второй момент трехспиновой системы. Тогда СЭ определяется как:

$$\begin{gathered}A_3(t)=\frac{41}{128}+\frac{11}{16}\cos(\omega y)+\frac{5}{32}\cos(2\omega t)-\\-\frac{3}{16}\cos(3\omega t)+\frac{3}{128}\cos(4\omega t)=\\=1-4\sin^4\frac{\omega t}{2}+3\sin^8\frac{\omega t}{2}.\end{gathered}\tag{4}$$

При $t = \tau$ формула (2) приобретает вид:

$$\begin{gathered}A_3(t)=\frac{65}{128}-\frac{33}{64}\cos^2\beta+\frac{81}{128}\cos^4\beta+\frac{1}{32}(11-19\cos\beta-3\cos^2\beta+27\cos^3\beta)\cos(\omega_{12}t)\\+\frac{1}{32}(11+19\cos\beta-3\cos^2\beta-27\cos^3\beta)\cos(\omega_{13}t)+\frac{3}{32}(1+8\cos^2\beta-9\cos^4\beta)\cos(\omega_{23}t)+\\+\frac{1}{32}(1-2\cos\beta-3\cos^2\beta)\cos(2\omega_{12}t)+\frac{1}{32}(1+2\cos\beta-3\cos^2\beta)\cos(2\omega_{13}t)+\\+\frac{3}{128}(1-10\cos^2\beta+9\cos^4\beta)\cos(2\omega_{23}t)+\frac{3}{16}(-1+\cos^2\beta)\cos((\omega_{12}+\omega_{13})t)+\\+\frac{3}{32}(-1+3\cos\beta+\cos^2\beta-3\cos^3\beta)\cos((\omega_{12}-\omega_{23})t)+\\+\frac{3}{32}(-1-3\cos\beta+\cos^2\beta+3\cos^3\beta)\cos((\omega_{13}+\omega_{23})t).\end{gathered}\tag{5}$$

Сигнал между первым и вторым импульсом выражает сигнал ССИ $G_3(t)$, который определяется следующей формулой [8]:

$$G_3(t) = \frac{1}{8}(1 + 3\cos^2\beta) + \frac{3}{8}\sin^2\beta\cos\omega_{32}t + \\ + \frac{1}{2}\cos^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{12}t + \frac{1}{2}\sin^2\frac{\beta}{2}\cos\omega_{13}t. \quad (6)$$

В случае эквивалентных ядер с константой ДДВ b формула ССИ принимает вид:

$$G_3(t) = 1 - \sin^2\frac{3bt}{2}. \quad (7)$$

ССИ в линейных полимерах без зацеплений рассчитываются в модели Андерсона–Вейса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений $k_i(\tau)$ [9]:

$$G_i(t) = \exp\left(-\omega_{loc}^2\int_o^t (t-\tau)k_i(\tau)d\tau\right),\ i = 1, 2, \quad (8)$$

где ω_{loc} – среднее локальное поле, создаваемое на любом спине как спинами, принадлежащими выделенному сегменту, так и всеми остальными спинами цепи.

$$k(\tau) = (1-\alpha)k_1(\tau) + \alpha k_2(\tau), \quad (9)$$

где α – доля крупномасштабного движения (эмпирический коэффициент), для сетчатой структуры и цепей со свободными концами $\alpha = 0.05$.

$k_1(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)$ – корреляционная функция Бломбергена–Парселла–Паунда, характеризующая мелкомасштабные движения полимерной цепи в низкотемпературной области ($T_c < T < T_c + 50°$), где τ_c – характерное время корреляции молекулярных движений, которое связано с температурой T по закону Аррениуса: $\tau_c = \tau_0\exp\left(\frac{E}{kT}\right)$.

$k_2(\tau) = \frac{1}{N_0}\sum_{p=1}^{N_0}\exp\left(-\frac{p^2\pi^2\tau}{\tau_c N_0^2}\right)$ – корреляционная функция Каргина–Слонимского–Рауза, характеризующая крупномасштабные движения сегментов полимерной цепи в среднетемпературном интервале ($T_c + 50° < T < T_c + 100°$) N_0 – длина полимерной цепи в количестве длин сегментов.

Для цепей со свободными концами ССИ имеет вид [8]:

$$G_r(t) = G_1(t)G_2(t). \quad (10)$$

ССИ в линейном полимере, содержащем выделенные трехспиновые группы, выражается следующей формулой:

$$G(t) = G_3(t)G_r(t), \quad (11)$$

где $G_3(t)$ – ССИ в системе трех спинов (6).

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$A(t,\tau) = A_3(t,\tau)A_r(t,\tau), \quad (12)$$

где $A_r(t, \tau)$ – сигнал первичного эха в полимерах [9].

Формула для расчета первичного эха $A_r(t, \tau)$ – в полимерах получена на основе общего теоретического подхода, предложенного в работе [9], и связана со средним квадратом случайного изменения фазы $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$ вследствие изменения локального магнитного поля на спине ядра соотношением:

$$A_{id} = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\delta^2\varphi_i\rangle\right]. \quad (13)$$

Для определения связи $\langle\delta^2\varphi_i\rangle$ со средним квадратом смещения ядер получены формулы, справедливые для любых случайных процессов. По условию аддитивности смещений $r(t_i, t_j)$ на отрезке времени $[t_i, t_j]$ для каждой реализации случайного процесса справедливо равенство:

$$r(t_1,t_2) + r(t_2,t_3) = r(t_1,t_3). \quad (14)$$

Для корреляции смещений стационарных процессов получена эквивалентная (14) формула:

$$\langle r(t_1,t_2)\,r(t_3,t_4)\rangle = \frac{1}{2}(\langle r^2(t_1,t_4)\rangle + \\ + \langle r^2(t_2,t_3)\rangle - \langle r^2(t_1,t_3)\rangle - \langle r^2(t_2,t_4)\rangle). \quad (15)$$

С помощью формулы (15) получено выражение среднего квадрата смещений для эхо в стационарных условиях:

$$\langle(r(0,\tau) - r(\tau,\tau+t))^2\rangle = \\ = 2\langle r^2(\tau)\rangle + 2\langle r^2(t)\rangle - \langle r^2(\tau+t)\rangle. \quad (16)$$

Величина $\langle r^2(t)\rangle$ задается уравнением

$$\langle r^2(t)\rangle = 2\langle\omega_{loc}^2(0)\rangle\int_0^t (t-t')\,k(t')\,dt', \quad (17)$$

Из формул (16), (17), (8) следует связь сигнала СЭ с ССИ:

$$A_r(t,\tau) = \frac{G_r(t)^2 G_r(\tau)^2}{G_r(\tau+t)}. \quad (18)$$

В данной работе рассматривалась модель при слабом влиянии спинов полимерной цепи на трехспиновую группу ($\omega_{3loc}^2/(\omega_{loc}^2 > 1)$ и без учета подвижности спинов внутри группы. Проведено моделирование сигналов ССИ и СЭ в гибкоцепных линейных полимерах со свободными концами, содержащих изолированные группы трех спинов 1/2, по формулам (11), (18) с корреляционной функцией (9) при различных значениях времени корреляции τ_c (рис. 1–3). Из рис. 2 и 3

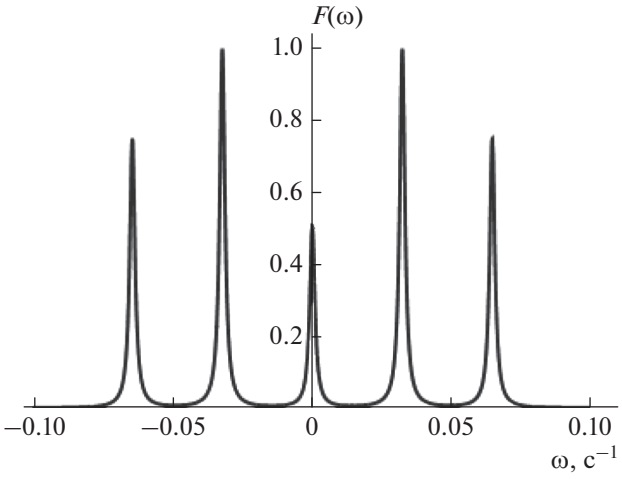

Рис. 1. Форма линии $F(\omega)$ при разных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $\tau_c = 0.001c$.

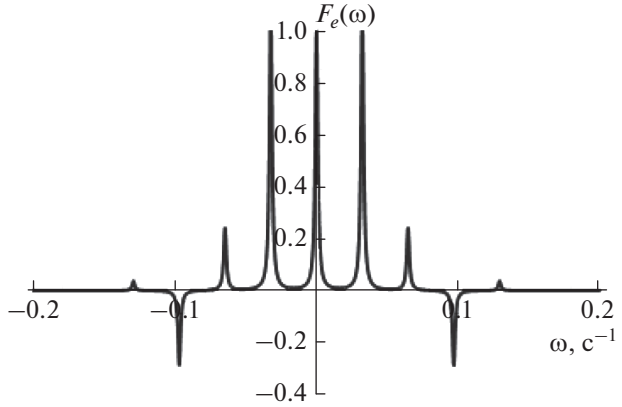

Рис. 2. Фурье-преобразование СЭ $F_e(\omega)$ при различных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $\tau_1 = 10^{-5}\ c$, $\tau_c = 0.001c$.

видно, что для расчетных параметров при уменьшении τ_c влияние спинов, принадлежащих полимерной цепи, уменьшается, и трехспиновая группа проявляется активнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах, содержащих изолированные трехспиновые группы с произвольными константами ДДВ. На основе предложенной ранее теории [9] получена формула первичного эха в линейных полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы, Проведены расчеты сигналов ССИ и СЭ в линейных полимерах с группой трех спинов 1/2 с эквивалентыми и произвольными константами ДДВ с использованием точной аналитической формулы [6, 7]. Расчеты сигналов ССИ указывают на то, что в форме линии при одинаковых константах ДДВ наблюдаются 3 пика, а при различных константах ДДВ – 5, 7 пиков.

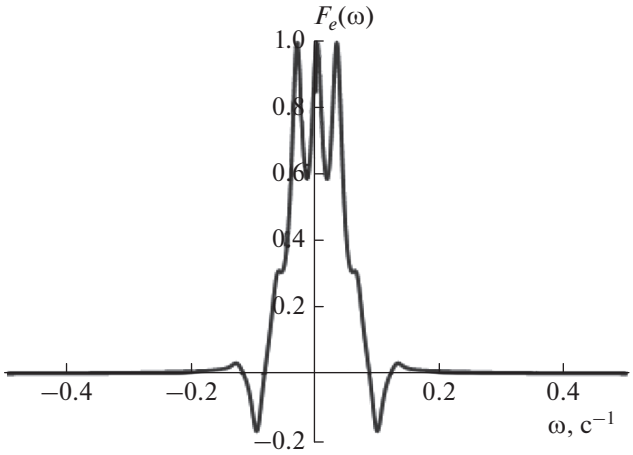

Рис. 3. Фурье-преобразование СЭ $F_e(\omega)$ при различных константах ДДВ $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4}\ c^2$, $N = 20$, $a = 0.05$, $\tau_1 = 10^{-5}\ c$, $\tau_c = 0.001c$.

Моделирование сигналов без учета внутригрупповой подвижности спинов показало существенное влияние трехспиновых групп при увеличении температуры. Это связано с более быстрым усреднением до нуля ДДВ спинов в полимерных цепях. В дальнейшем предполагается рассматривать ДДВ спинов в изолированной группе с учетом подвижности ядер.

Предложенная теория позволяет исследовать влияние трехспиновых групп на сигналы ССИ и СЭ в полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы, и получать информацию о структуре и константах ДДВ группы.

Работа выполнена как часть государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrew E.R., Bersohn R.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. No. 2. P. 159.
2. *Gutowsky H.S., Pake G.E.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 162.
3. *Powles J.G., Mansfield P.* // Phys. Lett. 1962. No. 2. P. 58.
4. *Moskvich Yu.N., Sergeev N.A., Dotsenko G.I.* // Phys. Stat. Sol. A. 1975. P. 409.
5. *Чижик В.И.* Квантовая радиофизика. СПбГУ, 2004. 689 с.

6. *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu.* // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. No. 2. C. 155.
7. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Голубева И.Ю.* // Хим. физ. 2020. Т. 39. № 4. С. 31; *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. No. 2. P. 290.
8. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Андрианов С.А.* // Бутлеровск. сообщ. 2013. № 7. С. 35.
9. *Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Кузина А.Н., Смирнов Л.П.* // Хим. физ. 2013. Т. 32. № 3. С. 62; *Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Kuzina A.N., Smirnov L.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. No. 2. P. 170.

Influence of three-spin groups on free induction decay and primary spin echo on linear polymers with free endings

T. P. Kulagina[a], *, G. E. Karnaukh[a], I. Yu. Golubeva[b]

[a] *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

[b] *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: tan@icp.ac.ru*

We propose a theory of free induction decay signals and primary echoes in linear flexible-chain polymers containing isolated groups of dipole-coupled three spins with arbitrary constants of dipole-dipole interaction. A new method for calculating primary echo signals after exposure to two radio frequency pulses in a wide temperature range is applied.

Физика космических лучей

Редакторы тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **А. Д. Панов**
докт. физ.-мат. наук **М. И. Панасюк**

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1160–1164

УДК 520.6.05

СИСТЕМА ОТБОРА СОБЫТИЙ ГАММА-ТЕЛЕСКОПА ГАММА-400

© 2021 г. А. И. Архангельский[1, 2, *], А. М. Гальпер[1, 2], И. В. Архангельская[2], А. В. Бакалдин[1, 3], Ю. В. Гусаков[1], О. Д. Далькаров[1], А. Е. Егоров[1], А. А. Леонов[1, 2], Н. Ю. Паппе[1], М. Ф. Рунцо[2], Ю. И. Стожков[1], С. И. Сучков[1], Н. П. Топчиев[1], М. Д. Хеймиц[2], И. В. Чернышева[1, 2], Ю. Т. Юркин[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"", Москва, Россия*

[3]*Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, Москва, Россия*

**E-mail: AIArkhangelskij@mephi.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Комплекс научной аппаратуры с высоким угловым и энергетическим разрешением ГАММА-400 разрабатывается в соответствии с Федеральными космическими программами России на 2009–2015 и 2016–2025 годы и предназначен для получения данных для определения природы "темной материи" во Вселенной, развития теории процессов в активных астрофизических объектах, происхождения высокоэнергичных космических лучей и физики элементарных частиц. Приведены особенности реализации, основные технические характеристики, а также текущее состояние разработки системы отбора событий гамма-телескопа комплекса.

DOI: 10.31857/S0367676521080032

Гамма-телескоп ГАММА-400 [1–5] предназначен для прецизионного измерения космического гамма-излучения в диапазоне энергий от десятков МэВ до сотен ГэВ, регистрации гамма-излучения от активных астрофизических объектов различной природы, проведения детальных обзоров и картографирования галактической плоскости и центра Галактики с высоким энергетическим и угловым разрешением. Планируемый срок активного существования комплекса не менее 7 лет. Вес и потребляемая мощность гамма-телескопа составляют ~2000 кг и ~1500 Вт соответственно. Важной составной частью гамма-телескопа является система отбора событий, обеспечивающая регистрацию с высокой вероятностью высокоэнергичного гамма-излучения в условиях значительного превышении уровня фона над полезным сигналом. Для орбиты ГАММА-400 (среднее расстояние от Земли ~120 000 км), поток фоновых частиц, главным образом протонов, электронов и позитронов [6, 7], превышает поток "полезных" событий на три-четыре порядка.

Обсуждаемая система отбора содержит ряд особенностей, выгодно отличающих ее от аналогов, реализованных в космических комплексах последних десятилетий, регистрирующих высокоэнергичное гамма-излучение, таких как AGILE [7], Fermi-LAT [8], DAMPE [9], CALET [10] и AMS-02 [11]. Во-первых, использование в качестве фотоприемников сцинтилляционных детекторов гамма-телескопа современных кремниевых фотоумножителей (OnSemi MicroFC-60035-SMT и аналогичных), параметры которых позволяют получить высокий уровень метрологических характеристик и надежности аппаратуры, при значительном снижении ее веса, энергопотребления и размеров, по сравнению с системами, выполненными на основе вакуумных фотоумножителей. Во-вторых, применение в качестве регистрирующих элементов конвертера-трекера телескопа сцинтилляционно-волоконных детекторов SciFi [12–14] диаметром 250 мкм со съемом информации с помощью 128-канальных кремниевых фотоумножителей Hamamatsu S13552–H2017. Трековые детекторы, выполненные с использованием SciFi, имеют высокие пространственное разрешение, эффективность регистрации заряженных частиц и радиационную стойкость, при существенно меньшей стоимости, чем используемые в аналогичных проектах кремниевые микрополосковые детекторы. В-третьих, применение для выработки быстрого триггера времяпролетной системы (ВПС), регистрирующей вторичные электроны и позитроны, возникающие при взаимодействии первичных гамма-квантов с веществом конвертера-трекера.

Ключевой особенностью является применение комплексной методики компенсации эффекта “обратного тока” (backsplash), вызванного воздействием на антисовпадательную систему АС телескопа низкоэнергичных вторичных электронов и позитронов, возникающих в результате взаимодействия гамма-квантов высоких (>5 ГэВ) энергий с веществом телескопа. При этом происходит ошибочная блокировка “полезных” событий, приводящая к снижению эффективности регистрации (рис. 1*а*). Для компенсации эффекта, помимо традиционных методов сегментирования детекторов, выполнения их многослойными, с раздельной регистрацией событий в каждом слое, используется метод временного анализа запаздывания сигнала “обратного тока” в АС по отношению к сигналу от времяпролетной системы [15] (рис. 1*б*). При этом сегменты соответствующих детекторов должны иметь собственное временное разрешение ~1 нс. В ходе экспериментальной отработки, для наибольшего из используемых в приборе сегментов (длина 1280 мм), было получено разрешение ~200 пс [16]. Кроме того, используется информация с других детектирующих систем гамма-телескопа, в частности, анализ энерговыделения в спектрометре предливневого калориметра (S3), имеющего ярко выраженную корреляцию с взаимодействием высокоэнергичных гамма-квантов с веществом телескопа (рис. 1*в* и 1*г*) [17]. В результате, на стадии быстрого аппаратного отбора, удается сохранить более 90% “полезных” событий. Примесь неидентифицированных на этой стадии заряженных частиц, большую часть которых можно исключить на финальном этапе бортового отбора и в процессе наземной обработки, не превышает 10%.

Физическая схема детектирующей части системы отбора событий гамма-телескопа ГАММА-400 приведена на рис. 2*а* и 2*б*. Электронная часть представляет собой многопоточную мультипроцессорную структуру, объединяющую блоки фронтальной электроники (БФЭ) [18] АС, ВПС и S3, а также процессорный блок, обеспечивающий прием импульсных сигналов с дискриминаторов фронтальной электроники и выработку на основании анализа временных параметров и комбинаций принятых импульсов, решения о прохождении через основную апертуру гамма-телескопа “полезного” события.

Триггер гамма-телескопа ГАММА-400 в основной апертуре вырабатывается на трехуровневой основе:

– быстрый триггер FT вырабатывается при пересечении заряженной частицей любых трех из четырех плоскостей ВПС в апертуре прибора, которая определяется, исходя из сравнения, в заданном временном окне длительностью ~200 нс, комбинации сработавших в ВПС сцинтилляционных полос с “разрешенными” шаблонами (масками). Набор масок определяется по результатам моделирования и калибровок гамма-телескопа и загружается при инициализации системы в регистры ПЛИС субмодулей МФБТ_1-МФБТ_4 модуля формирования быстрого триггера МФБТ (рис. 2*в*). При обнаружении совпадений, в субмодулях вырабатываются импульсные логические сигналы быстрых субтриггеров FT_x (x – индекс БФЭ), комбинация которых анализируется в модуле формирования “мастер”-триггера МФМТ. В результате генерируется сигнал FT, сигнализирующий о пролете заряженной частицы через апертуру гамма-телескопа. Частота сигнала FT составляет около 10 кГц;

– по сигналу FT производится анализ энерговыделения в детекторе S3, и при превышения порогового значения, определяемого по результатам расчетов и калибровок, вырабатывается сигнал, свидетельствующий о наличии кандидата на высокоэнергичное гамма-событие. Одновременно выполняется считывание в МФМТ содержимого буферов время-цифровых преобразователей МФБТ с временным разрешением ~20 пс, содержащих значения времен выработки быстрых субтриггеров FT_x детекторов АС и ВПС. По разности времен субтриггеров детекторов S1 и S2 оценивается направление движения частицы в апертуре прибора, а по разности времен субтриггеров ВПС и АС делается заключение о возможном присутствии в событии “обратного тока”. В итоге проведенного анализа формируется триггер первого уровня LVL1. На данном уровне отбора частота триггерного сигнала LVL1 составляет ~100 Гц;

– сигнал LVL1 выдается на системы гамма-телескопа и инициирует в них сбор и передачу данных в соответствующие процессорные блоки для финального этапа бортового отбора. При этом проводится экспресс-анализ информации с конвертера-трекера К и координатно-чувствительного калориметра КК, а также более детальный, по сравнению с уровнем LVL1, анализ данных АС и ВПС. В результате вырабатывается триггер второго уровня LVL2, который разрешает вывод информации о событии в систему сбора и хранения научной информации ССНИ [19] для передачи на наземный сегмент комплекса. Темп выдачи сигнала LVL2 составляет несколько десятков Гц.

Для обеспечения высокого уровня надежности, в системе отбора событий реализовано дублирование с перекрестным резервированием модулей, а также используется радиационно-стойкая электронная компонентная база, преимущественно отечественного производства. В качестве базовых процессоров для основных систем телескопа выбраны 32-разрядные 100 МГц микропроцессоры 1907ВМ056 с интегрированным восьмиканальным коммутатором SPACEWARE разработки ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, а для блоков фронтальной электроники – 32-разрядные 100 МГц микроконтроллеры 1806ВЕ8Т с ядром АРМ Cortex-M4F разработки АО “ПКК Миландр”. Быстрая

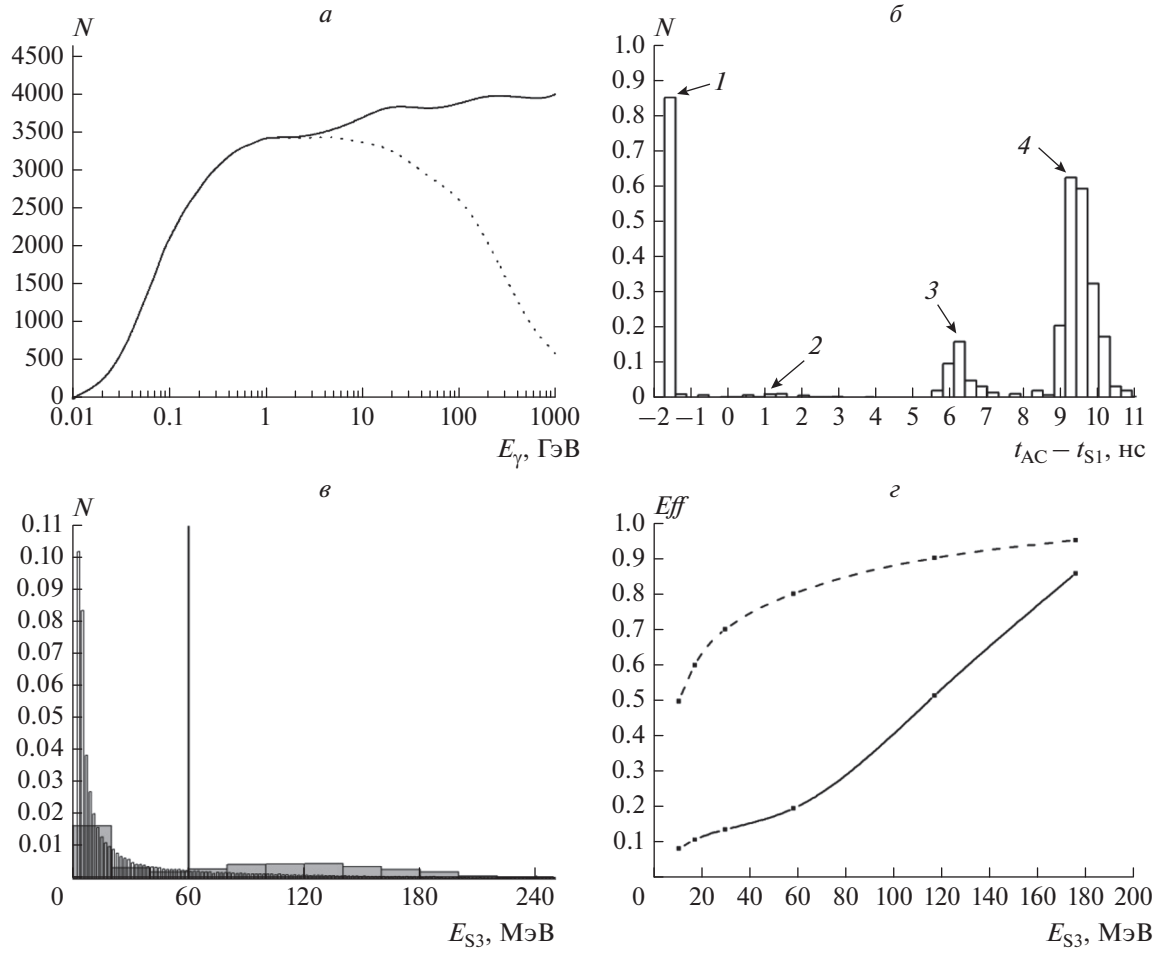

Рис. 1. Результаты расчетов, иллюстрирующие методику компенсации “обратного тока”: *а* – зависимость от энергии эффективной площади гамма-телескопа для вертикального потока гамма-излучения. Пунктирная линия соответствует регистрации событий без компенсации эффекта “обратного тока”, триггером является сигнал ВПС при условии отсутствия сигнала АС с порогом срабатывания 0.3 MIP (MIP – среднее энерговыделение минимально ионизирующих частиц). Резкий спад эффективности при энергии более 10 ГэВ вызван эффектом “обратного тока”. Сплошной линией показана расчетная оценка применения описанной методики; *б* – нормированное распределение числа событий по величине временных интервалов между моментами появления сигналов в детекторах ACtop и S1 при регистрации вертикального потока гамма-квантов с энергией 100 ГэВ. Цифрами обозначены временные интервалы, соответствующие: *1* – конверсии первичных гамма-квантов в АС, *2–4* – “обратному току” от конвертера-трекера K, предливневого калориметра KK1, и позиционно-чувствительного калориметра KK2 соответственно. Исключение из аппаратного отбора блокирующих сигналов АС в течение ~10 нс после срабатывания S1 позволяет подавить влияние большей части частиц “обратного тока”; *в* – нормированные распределения энерговыделения в детекторе S3 для вертикальных потоков гамма-квантов с энергией 10 ГэВ и протонов с энергией более 10 ГэВ и показателем спектра 2.7 (гистограммы с крупным и мелким шагом соответственно). Вертикальная линия – расчетный порог 60 МэВ, соответствующий регистрации ~80% гамма-квантов с “обратным током” при одновременной блокировке ~80% протонов космических лучей; *г* – зависимость эффективности блокировки протонов и гамма-квантов от энерговыделения в S3 (пунктирная и сплошная кривые соответственно), для событий, распределения по энерговыделению которых представлены на рис. 1*в*. Точки на графиках соединены сплайнами.

логика и многопоточные аппаратные вычисления реализуются в ПЛИС 5578ТС034 и 5576ХС6Т разработки АО “ВЗПП-С”. Для измерения энерговыделения в детекторах используются 16-канальные ASIC IDE3380 SIPHRA разработки IDEAS (Норвегия). Информационная сеть телескопа построена на основе интерфейса SPACEWARE. Для управления фронтальной электроникой применена дублированная шина CAN. Модули процессорного блока системы отбора событий типоразмера 6U размещаются в ударопрочном крейте, выполненном в стандарте VPX. Масса процессорного блока составляет ~40 кг, энергопотребление не более 80 Вт. Полное энергопотребление системы отбора событий не превышает 400 Вт.

В 2020 г. была завершена работа над дополнением к эскизному проекту на разработку комплекса научной аппаратуры космического проек-

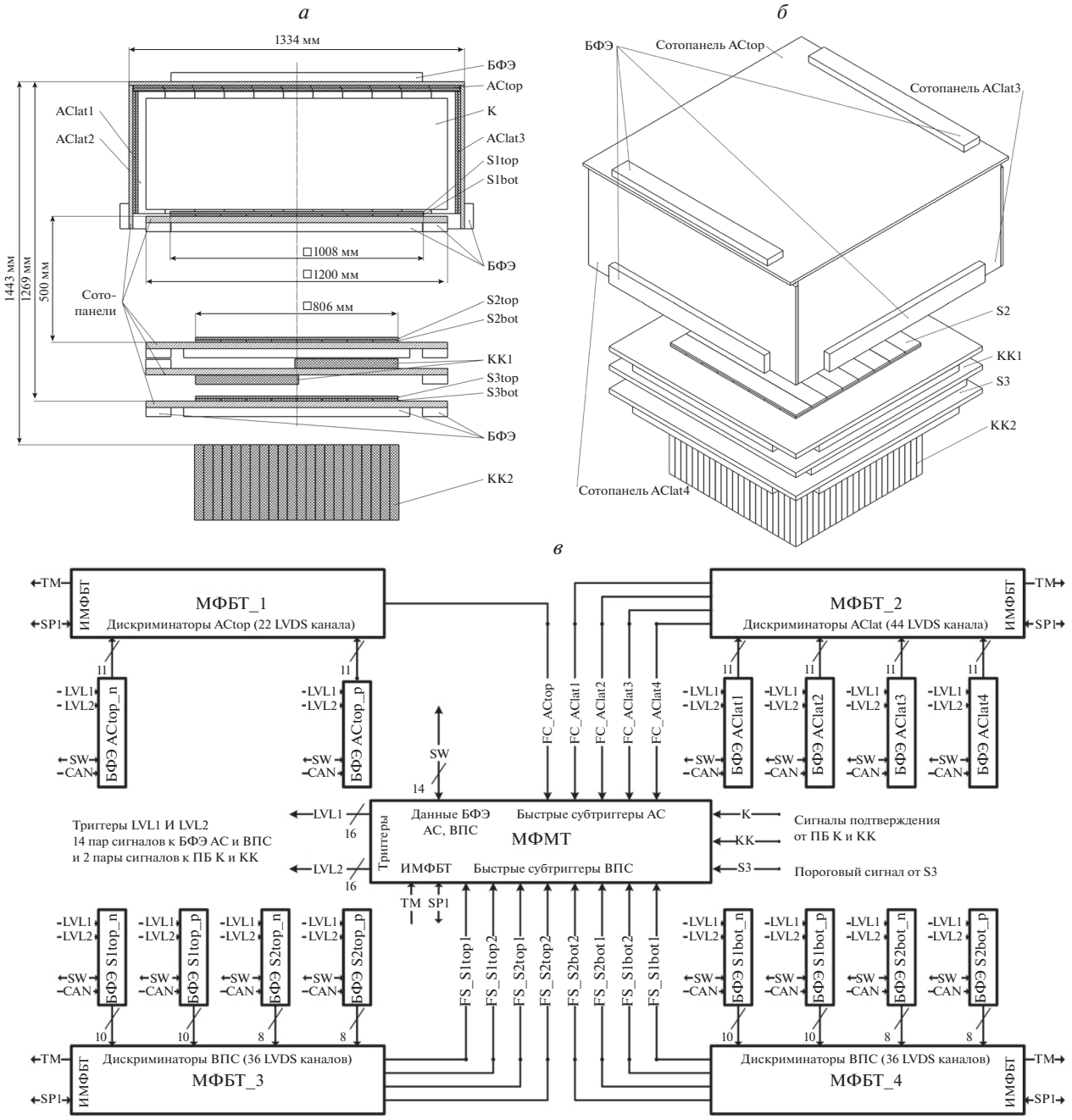

Рис. 2. Схемы системы отбора событий гамма-телескопа: *а*, *б* – физическая схема гамма-телескопа (показаны узлы имеющие отношение к бортовому отбору событий): ACtop и AClat1-AClat4 – двухслойные верхний и боковые антисовпадательные детекторы на основе полос сцинтиллятора BC-408 толщиной 10 мм, окружающие координатно-чувствительный конвертер-трекер K, состоящий из 13 пар координатных (x, y) SciFi плоскостей с пространственным разрешением ~50 мкм и 11 слоев вольфрамовых конвертеров суммарной толщиной ~1 р.е.д. (р.е.д. – радиационная единица длины); ВПС – времяпролетная система, состоящая из четырех, ориентированных взаимно ортогонально плоскостей, состоящих из набора полос сцинтиллятора BC-408 толщиной 10 мм и шириной 100 мм, объединенных попарно в детекторы S1 (S1top и S1bot) и S2 (S2top и S2bot), разнесенных на расстояние 500 мм; S3 (S3top и S3bot) – двухслойный сцинтилляционный спектрометр (на основе полос BC-408) предливневого калориметра KK1, представляющего собой сборку из 32 кристаллов CsI(Tl) толщиной ~2 р.е.д., расположенную непосредственно над S3; KK2 координатно-чувствительный калориметр толщиной ~15 р.е.д. представляющего собой сборку из 440 кристаллов CsI(Tl), размещенных вдоль оси телескопа; детекторы АС, ВПС и S3 выполнены из конструктивно и схемотехнически унифицированных модулей, размещенных на углепластиковых сотопанелях, и различаются размерами, количеством и ориентацией сцинтилляционных полос, а также количеством кремниевых фотоумножителей в фотоприемниках; БФЭ – блоки фронтальной электроники; *в* – функциональная схема взаимодействия процессорного блока с детектирующими системами гамма-телескопа: постфиксы _n и _p обозначают сигналы с блоков фронтальной электроники расположенных с противоположных торцов детекторов ACtop, ВПС и S3, для детекторов AClat съем сигналов осуществляется только с одного торца; SW – интерфейс SPACEWIRE; ИМФБТ – интерфейс модуля формирования быстрого триггера МФБТ, объединяющий информационные шины SPI и телеметрические сигналы TM; ПБ К и КК – процессорные блоки К и КК соответственно.

та ГАММА-400. На данном этапе были, в том числе, проработаны и обоснованы принципиальные решения по созданию системы отбора событий гамма-телескопа проекта, дающие представление о принципах ее работы и позволяющие обеспечить выполнение требований технического задания и общих технических требований. Разработан и изготовлен макет системы, проведены его испытания, подтвердившие правильность принятых технических решений и возможность получения требуемых технических характеристик.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ, договор № 02.a03.21.0005 от 27.08.2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://gamma400.lebedev.ru.
2. *Гальпер А.М., Адриани О., Аптекарь Р.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. № 77. № 11. С. 1605; *Galper A.M., Adriani O., Aptekar R.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 11. P. 1339.
3. *Топчиев Н.П., Гальпер А.М., Бонвичини В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 3. С. 454; *Topchiev N.P., Galper A.M., Bonvicini V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 3. P. 417.
4. *Топчиев Н.П., Гальпер А.М., Архангельская И.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 5. С. 688; *Topchiev N.P., Galper A.M., Arkhangelskaja I.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 83. No. 5. P. 629.
5. *Galper A.M., Topchiev N.P., Yurkin Yu.T.* // Astron. Rep. 2018. V. 62. No. 3. P. 882.
6. *Martucci M., Munini R., Boezio M. et al.* // Astrophys. J. Lett. 2018. V. 845. Art. No. L2.
7. *Giuliani A., Cocco V., Mereghetti S. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2006. V. 568. P. 692.
8. *Moiseev A.A., Hartman R.C., Ormes J.F. et al.* // Astropart. Phys. 2007. V. 27. P. 339.
9. *Yuhong Yu, Zhiyu Sun, Hong Su et al.* // Astropart. Phys. 2017. V. 94. P. 1.
10. *Adriani O., Akaike Y., Asaoka Y. et al.* // Nucl. Phys. B. Proc. Suppl. 2014. V. 256–257. P. 225.
11. *Basili A., Bindi V., Casadei V. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2013. V. 707. P. 99.
12. *Bachlechner A., Beischer B., Greim R. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2012. V. 695. P. 91.
13. *LHCb Collaboration*. LHCb tracker upgrade technical design report. CERN-LHCC-2014-001. LHCB-TDR-15, 2016. 196 p.
14. *LHCb Scintillating Fibre Tracker Collaboration*. LHCb scintillating fibre tracker: test beam report 2015. CERN-LHCB-PUB-2015-025. LHCB-PUB-2015-025, 2015. 66 p.
15. *Хеймиц М.Д., Гальпер А.М., Архангельская И.В. и др.* // ПТЭ. 2016. Т. 59. № 4. С. 27; *Kheymits M.D., Galper A.M., Arkhangelskaja I.V. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2016. V. 59. No. 4. P. 508.
16. *Arkhangelskiy A.I., Galper A.M., Arkhangelskaja I.V. et al.* // Phys. Atom. Nucl. 2020. V. 82. No. 6. P. 252.
17. *Leonov A.A., Galper A.M., Topchiev N.P. et al.* // Phys. Atom. Nucl. 2019. V. 83. No. 2. P. 855.
18. *Архангельский А.И., Гальпер А.М., Архангельская И.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 5. С. 684; *Arkhangelskiy A.I., Galper A.M., Arkhangelskaja I.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 5. P. 625.
19. *Bobkov S.G., Serdin O.V., Gorbunov M.S. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 798. Art. No. 012009.

Event selection system of the GAMMA-400 gamma-ray telescope

A. I. Arkhangelskiy[a, b, *], A. M. Galper[a, b], I. V. Arkhangelskaja[b], A. V. Bakaldin[a, c], Yu. V. Gusakov[a], O. D. Dalkarov[a], A. E. Egorov[a], A. A. Leonov[a, b], N. Yu. Pappe[a], M. F. Runtso[b], Yu. I. Stozhkov[a], S. I. Suchkov[a], N. P. Topchiev[a], M. D. Kheymits[b], I. V. Chernysheva[a, b], Yu. T. Yurkin[b]

[a] *Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[b] *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

[c] *Scientific Research Institute of System Analysis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia*

**e-mail: AIArkhangelskij@mephi.ru*

The high-precision scientific complex GAMMA-400 is developed according to the Russian Federal Space Programs for 2009–2015 and 2016–2025 and is intended for investigations in the field of the determination of the nature of "dark matter" in the Universe, the theory of the processes in the active astrophysical objects, particle physics and cosmic ray origin. The main technical characteristics, realization features and current development status of the event selection system of the GAMMA-400 gamma-ray telescope are presented.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1165–1168

УДК 524.1

МЕТОД ПОЛЕТНОЙ КАЛИБРОВКИ ОРБИТАЛЬНОГО ТЕЛЕСКОПА КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ТУС

© 2021 г. П. А. Климов[1], *, К. Ф. Сигаева[1], С. А. Шаракин[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия*

**E-mail: pavel.klimov@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Предложен и реализован метод полетной калибровки фотоприемника ТУС, основанный на анализе флуктуаций стационарного сигнала. Метод проверен на лабораторном макете. Получены новые оценки коэффициентов усиления большинства каналов ТУС и проанализированы произошедшие изменения.

DOI: 10.31857/S0367676521080111

ВВЕДЕНИЕ

Телескоп ТУС (Трековая УСтановка) является орбитальным детектором космических лучей предельно высоких энергий, регистрирующим флуоресцентные треки широкого атмосферного ливня в диапазоне длин волн 300–400 нм. Детектирование с околоземной орбиты позволяет достичь большой, по сравнению с наземными флуоресцентными детекторами, экспозиции и равномерного обзора всего неба [1]. ТУС состоит из зеркала-концентратора площадью 2 м^2 и фотоприемника на 256 каналов регистрации. В качестве светочувствительных сенсоров в каналах фотоприемника использованы фотоэлектронные умножители (ФЭУ) Hamamatsu R1463 [2]. В составе фотоприемника 256 каналов сгруппированы в 16 одинаковых модулей, имеющих общую систему высоковольтного питания, систему сбора и первичной обработки данных (см. также [3]).

Важной особенностью электроники ТУС является наличие системы автоматической регулировки усиления (АРУ): в процессе работы происходит постоянная подстройка усиления ФЭУ за счет регулировки высокого напряжения. В условиях минимальной интенсивности свечения напряжение на ФЭУ и их чувствительность максимальны, при увеличении интенсивности фона напряжение понижается, а чувствительность падает. Это позволяет функционировать детектору в условиях сильно переменного излучения атмосферы на ночной стороне орбиты.

28 апреля 2016 г. детектор в составе научной аппаратуры спутника Ломоносов был запущен на солнечно-синхронную орбиту с наклонением 97.3° и периодом обращения 94 мин на высоте около 500 км. Срок активного существования аппарата на орбите составил около полутора лет (первые результаты измерений приведены в [4–6]). Во время первых включений прибора на орбите произошел сбой в работе системы АРУ – не происходило понижения напряжения при частичной мощной засветке модуля фотоприемника. До исправления алгоритма работы АРУ прибор провел некоторое время на дневной стороне орбиты с максимальным усилением. В результате этого часть ФЭУ вышла из строя, а все остальные каналы изменили свою чувствительность. В работе [7] рассмотрен вариант относительной калибровки фотоприемника ТУС на основе данных, полученных самим прибором. В настоящей работе предложена методика абсолютной калибровки, т.е. определение коэффициентов усиления ФЭУ, которая проверена на лабораторном макете и применена фотоприемнику детектора ТУС.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КАНАЛОВ

Стационарный поток фотонов на входе фотоприемника в канале преобразуется в цифровой сигнал (код АЦП), флуктуирующий вокруг определенного среднего значения – базового уровня. Базовый уровень определяется интенсивностью

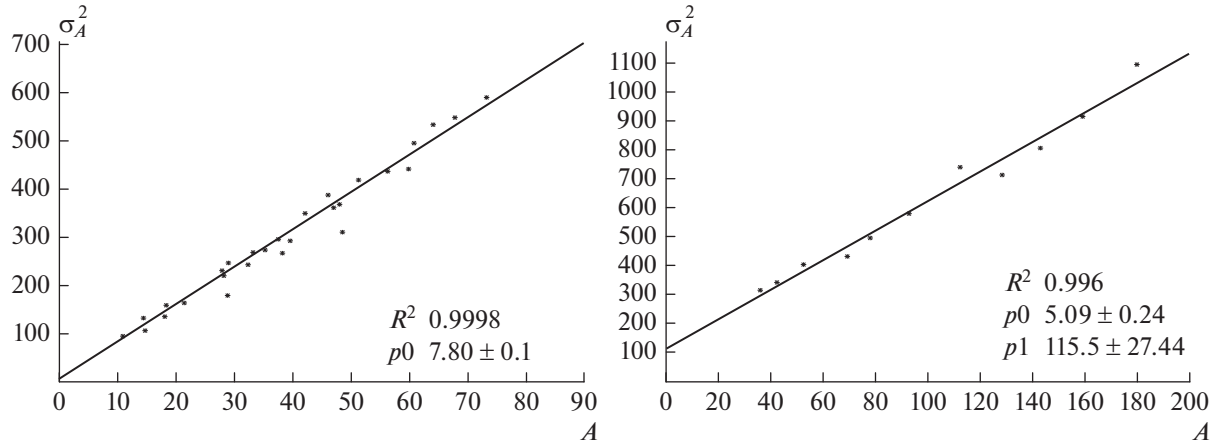

Рис. 1. Диаграмма Базовый уровень–Дисперсия, слева – прямая пропорциональность в канале 211, справа – линейная зависимость, полученная для ФЭУ VE0689 в ходе лабораторного эксперимента.

входного потока, а величина флуктуаций – случайным процессом образования фотоэлектронов на фотокатоде ФЭУ.

Традиционным способом калибровки ФЭУ в режиме постоянного тока является расчет коэффициента усиления G по базовому уровню A стационарного потока света: $G \sim A/(pI)$, где I – интенсивность потока фотонов на фотокатоде ФЭУ, p – его квантовая эффективность.

Существенным для реализации данного метода является наличие калибровочного сигнала с известной интенсивностью. В отсутствии калибровочного сигнала можно воспользоваться тем, что в простейшем случае “нешумящего” усилителя дисперсия кода АЦП σ_A^2 линейным образом связана с базовым уровнем. Точнее, $\sigma_A^2 \sim pIG^2$, и в этом приближении зависимость $\sigma_A^2(A)$ является прямой пропорциональностью, а ее угловой коэффициент p_0 позволяет определить усиление ФЭУ:

$$G_f = p_0 2C/(\alpha q_e) \quad (1)$$

(здесь C – емкость анодной цепи, α – коэффициент трансформации аналогового сигнала в цифровой, q_e – фундаментальный заряд). Пример зависимости $\sigma_A^2(A)$ для одного из каналов детектора приведен на рис. 1 слева.

Для проверки методики был проведен лабораторный эксперимент на макете фотоприемника, представляющем собой один модуль и материнскую плату обработки сигнала, идентичные используемым в детекторе ТУС. В измерениях при фиксированной мощности определялся базовый уровень и дисперсия. Варьируя интенсивность излучения источника, были получены наборы точек на диаграмме Базовый уровень-Дисперсия, позволяющие оценить угловой коэффициент p_0 и коэффициент усиления G_f из (1). На рис. 1 справа приведен пример применения данной процедуры для одного из ФЭУ макета. Основным отличием от теоретической модели является замена пропорциональности линейной зависимостью (ненулевой свободный член связан с наличием в канале аддитивного шума АЦП).

Одновременно с этим на специально собранном стенде производились измерения интенсивности излучения непосредственно на входе ФЭУ. Это позволяло провести прямое измерение коэффициента усиления G. В рамках лабораторного эксперимента для каждого канала макета были получены обе оценки коэффициента усиления. Оказалось, что оценка усиления по флуктуациям кода АЦП почти в три раза превышает значение, полученное в ходе прямого измерения: $K = G_f/G = 2.7 \pm 0.9$.

Отличие K от единицы вызвано наличием в электронике шумов, существенно увеличивающих флуктуации сигнала, не изменяя его среднего значения (в частности, шум вносит импульсный источник высокого напряжения). Большой разброс значений K связан с тем, что коэффициент усиления зависит как от самого ФЭУ, так и от его положения в модуле (т.е. от распределения напряжения питания по динодной системе). Как следствие, данная методика обладает достаточно большой погрешностью, более 30%.

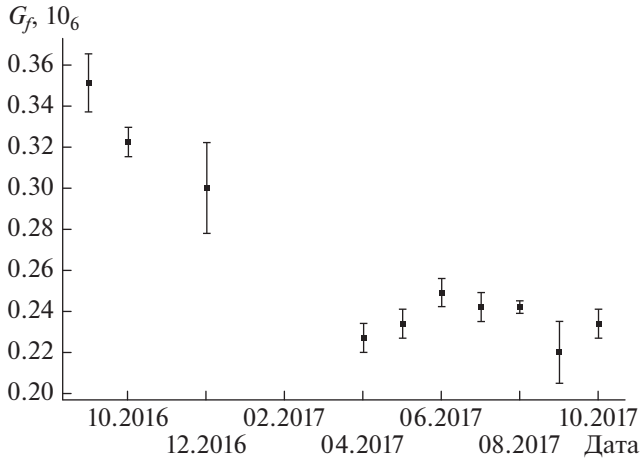

Рис. 2. Вариации коэффициента усиления G_f канала 24 с сентября 2016 по октябрь 2017 г.

КАЛИБРОВКА ФОТОПРИЕМНИКА ДЕТЕКОТОРА ТУС

Для калибровки фотоприемника ТУС предварительно из базы данных были отобраны события со стационарным сигналом, зарегистрированные при максимально возможной чувствительности каналов с базовым уровнем, превышающим значение 10, – в этом случае можно пренебречь ошибкой, связанной с дискретностью оцифровки слабых сигналов. Для каждого из 196 каналов (для остальных калибровку провести не удалось) по отобранным стационарным сигналам строилась линейная аппроксимация зависимости $\sigma_A^2(A)$, что позволяло рассчитать G_f и $G = G_f/2.7$. Медианное значение полученных коэффициентов усиления G составило 0.51×10^6. По сравнению с результатами предполетной калибровки распределение G стало заметно шире: стандартное отклонение увеличилось от 0.21×10^6 до 0.38×10^6.

Действие мощного излучения на солнечной стороне орбиты может вызывать постепенное уменьшение чувствительности. Для анализа такого “эффекта старения” было проведено отдельное исследование зависимости G от времени функционирования на орбите. В качестве примера на рис. 2 изображены вариации чувствительности одного из каналов, построенные по ежемесячным данным в течение года. Видно, что в 2016 г. происходило постепенное снижение чувствительности канала, а в 2017 г. – ее стабилизация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена полетная калибровка фотоприемника орбитального детектора, основанная на линейной зависимости дисперсии стационарного сигнала от его базового уровня. Получаемый таким образом коэффициент усиления с точностью до поправочного множителя (оценка которого получена в рамках лабораторного эксперимента с макетом) совпадает коэффициентом усиления, измеряемом по калиброванному источнику. На основании этого была осуществлена полетная калибровка фотоприемника ТУС по отобранным из базы зарегистрированных данных стационарным сигналам и проведен анализ произошедшие изменений чувствительности каналов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК Роскосмос и МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках программы “Перспективные направления развития”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adams J., Ahmad S., Albert J.-N. et al.* // Astropart. Phys. 2013. V. 44. P. 76.
2. https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R1463_TPMH1349E.pdf.
3. *Klimov P.A., Panasyuk M.I., Khrenov B.A. et al.* // Space Sci. Rev. 2017. V. 212. P. 1687.
4. *Khrenov B.A., Klimov P.A., Panasyuk M.I. et al.* // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2017. V. 2017. No. 9. Art. No. 006.
5. *Klimov P.A., Kaznacheeva M.A., Khrenov B.A. et al.* // IEEE Geosci. Remote Sens. Lett. 2018. V. 15. No. 8. Art. No. 1139.
6. *Khrenov B.A., Garipov G.K., Kaznacheeva M.A. et al.* // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2020. V. 2020. No. 3. Art. No. 033.
7. *Grinyuk A., Lavrova M., Tkachenko A., Tkachev L.* // Phys. Atom. Nucl. 2020. V. 82. No. 6. P. 754.

Method of the inflight calibration of the orbital telescope TUS

P. A. Klimov[a], *, K. F. Sigaeva[a], S. A. Sharakin[a]

[a] *Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: pavel.klimov@gmail.com*

The method of inflight calibration of the TUS photoreceiver based on the analysis of the stationary signal fluctuations has been proposed and implemented. The method was tested with a laboratory model. New estimates of the majority of TUS channels PMT gains have been obtained and their changes have been analyzed.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1169–1172

УДК 524.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ РАДИОМЕТОДОМ НА ЧАСТОТЕ 30–35 МГц НА ЯКУТСКОЙ УСТАНОВКЕ

© 2021 г. С. П. Кнуренко[1], И. С. Петров[1, *]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт космофизических исследований и аэрономии имени Ю.Г. Шафера Сибирского отделения Российской академия наук, Якутск, Россия*

**E-mail: igor.petrov@ikfia.ysn.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Приводятся результаты исследования ливней предельных энергий $E \geq 10^{18}$ эВ, с помощью радиоантенн в диапазоне частот 30–35 МГц на Якутской установке. Описываются методы определения основных характеристик космических лучей: энергии широкого атмосферного ливня, глубины максимума X_{max}, углов прихода по измерениям радиоизлучения. Для ливней с энергией $E \geq 10^{19}$ эВ было найдено их расположение на карте неба в галактических координатах с целью поиска источников космических лучей предельных энергий.

DOI: 10.31857/S0367676521080123

ВВЕДЕНИЕ

Радиоизлучение широкого атмосферного ливня (ШАЛ) производится заряженными частицами в магнитном поле Земли [1, 2] и благодаря эффекту Аскарьяна [3], который возникает при избытке отрицательного заряда в диске ШАЛ в атмосфере. Амплитуда излучения зависит от условий развития ливня в атмосфере: высоты максимума каскадной кривой, зенитного угла прихода диска ливня на плоскость установки и энергии ШАЛ.

Радиометод позволяет не только оценить энергию, но и восстановить картину продольного развития ливня, а именно, глубину максимума развития ШАЛ X_{max} [4, 5]. Используя глубину максимума и энергию, можно определить тип частицы, вызвавшей ливень в атмосфере.

В работе использованы данные по радиоизлучению, зарегистрированные на Якутской установке за 1986–1989 и 2009–2018 гг. За этот период было зарегистрировано ~7000 ливней с радиоизлучением различных энергий. Энергия ливней определялась методом баланса энергий всех измеряемых на установке компонент ШАЛ [6]. Для установления зависимости амплитуды радиосигнала от энергии и связи формы ФПР радиоизлучения с глубиной максимума развития ШАЛ X_{max} был использован 421 ливень с энергией $\geq 10^{17}$ эВ и зенитными углами ≤45°. Дополнительным условием было наличие измерений черенковского света в этих ливнях.

РАДИОУСТАНОВКА

На Якутской установке [7] для выбора оптимальной частоты регистрации радиоизлучения было проведено сканирование частотного спектра от 1 до 100 МГц [8], как в [9]. На частотах до 20 МГц из-за наличия сильных шумов природного происхождения (в основном грозы), не представляется возможным различить импульсы ШАЛ с достаточной эффективностью. Выше 20 МГц, амплитуда галактических шумов уменьшается намного медленнее с частотой, чем грозовые шумы и на частоте 32 МГц составляет 1.0–2.0 мкВ · м$^{-1}$ · МГц$^{-1}$. Тепловые шумы антенны намного ниже галактических шумов на частотах до 100 МГц и, почти никак не влияют на наши измерения. Поэтому, оптимальная полоса частот это 30–40 МГц, где ожидается наилучшее отношение сигнал–шум, из-за того, что на более высоких частотах спектр ограничен сильными шумами антропогенного характера, например, помехами, создаваемыми широковещательными станциями.

Установка состоит из 12 скрещенных на 90° приемных антенн, ориентированных по направлениям В–З, С–Ю, периферийного регистрирующего устройства (ПРУ) и электронного накопителя данных на базе персонального компьютера.

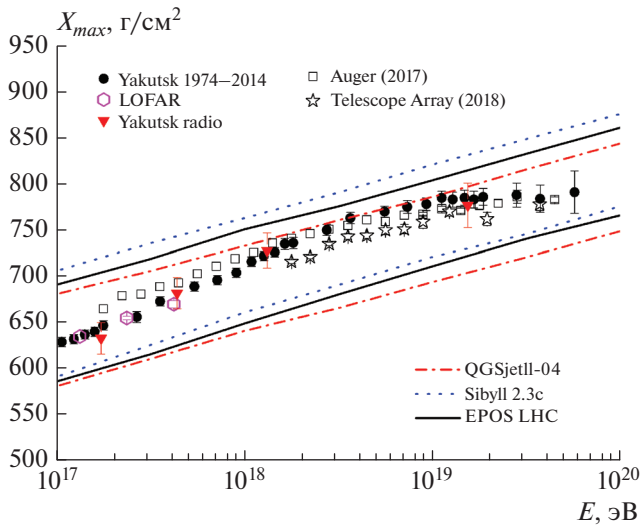

Рис. 1. Зависимость $\langle X_{max}\rangle$ радиоизлучения от энергии E. Для сравнения приведены экспериментальные данные по черенковским измерениям Якутской установки, экспериментальные данные других установок: Auger, TA и LOFAR. Также, нанесены модельные расчеты QGSJetII-04, Sibyll 2.3c и EPOS-LHC.

ПРУ размещалось непосредственно на территории антенного поля. Антенное поле располагались вблизи центра основной установки ШАЛ и состояло из двух независимых кустов, синхронизация которых осуществлялась с помощью системы GPS. Расстояние между антеннами было 50, 100 и 500 м. Располагались антенны на удалении 50–100 м от станций наблюдения [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимость амплитуды радиоизлучения от энергии ливня

Для нахождения зависимости амплитуды радиоизлучения от энергии ливня использовались ливни, зарегистрированные одновременно и радиоантеннами и черенковскими детекторами [10].

Так как большая часть антенн с радиосигналами находилась на расстоянии 200–500 м от оси ШАЛ, то для нормировки амплитуд радиосигналов было взято медианное расстояние равное $\langle R_{med}\rangle = 350$ м. Сигналы с антенн на разных расстояния от оси ливня приводились к $\langle R_{med}\rangle$ Нормированные сигналы были использованы для нахождения корреляции между амплитудой радиоизлучения и энергией ливня. Энергия ливня определялась согласно работе [6], точность оценки энергии составляла ~25% [10]. При оценке энергии ливня по амплитуде радиосигнала была учтена зависимость амплитуды от зенитного угла, энергии и глубины максимума развития ШАЛ. Формула связи амплитуды и энергии ливня хорошо описывается выражением вида (1). Коэффициенты в уравнении (1) найдены методом максимального правдоподобия.

$$\varepsilon = (188 \pm 1.6)\left(\frac{E}{5\times 10^{17}}\right)^{0.83\pm 0.03}(1.16 - \cos\alpha)\times$$
$$\times\cos\theta\exp\left(-\frac{R}{162\pm 8 + (84\pm 3)[(X-675)/100}\right). \quad (1)$$

Зависимость формы ФПР радиоизлучения от X_{max}

Как было показано в работах [11–14], функция пространственного развития радиоизлучения ШАЛ отражает продольный профиль развития ливня. По форме ФПР можно определить глубину максимума развития (X_{max}), для этого используется отношение амплитуд на разных расстояниях от оси ливня $P = A_1/A_2$, где A_1 – амплитуда радиоизлучения на расстоянии 175 м, A_2 – амплитуда радиоизлучения на расстоянии 725 м. На Якутской установке связь $P = A(R_1)/A(R_2)$ с X_{max} была получена эмпирически, используя совместные измерения радио и черенковского излучений [9]:

$$X_{\max} = (660\pm 15) + (100\pm 5)\frac{P-11.5}{3}. \quad (2)$$

Формула (2) с достаточной точностью справедлива для интервала глубин $\Delta X_{max} = 600$–800 г · см$^{-2}$, ниже этих глубин ошибки определения X_{max} возрастают [15]. Точность определения X_{max} составляет ~55 г/см^2, что обусловлено погрешностью определения оси ШАЛ и малым количеством антенн [16].

Далее формула (2) использовалась для определения X_{max} в индивидуальных радиоливнях. Используя массив отобранных ливней, по формуле (2), была получена средняя оценка $\langle X_{max}\rangle$ при разных первичных энергиях (рис. 1).

Данные Якутской установки, полученные из измерений черенковского света 1974–2014 гг. (черные точки) и радиоизлучения ШАЛ (красные треугольники) показаны на рис. 1. На этом же рисунке для сравнения приводятся гибридные данные (BR/LR + SD) установки Telescope Array за 2018 год [17], установки Auger за 2019 год [18], данные радиотелескопа LOFAR [19]. На рис. 1 нанесены и расчеты по моделям адронных взаимодействий QGSJetII-04 [20], Sybill 2.3 c [21], EPOS LHC [22]. Видно, что экспериментальные данные всех установок указывают на неравномерное продвижение X_{max} вглубь атмосферы.

Широкие атмосферные ливни с энергией выше $5\cdot 10^{18}$ эВ

На рис. 2 на карте неба показано распределение ШАЛ с $E_0 \geq 5\cdot 10^{18}$ эВ, приходящих друг за

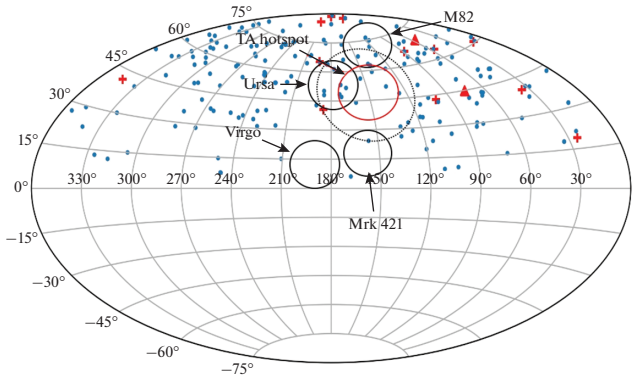

Рис. 2. Распределение на карте неба событий ШАЛ с $E_0 \geq 5 \cdot 10^{18}$ эВ, зарегистрированных на Якутской установке. Крестики – ливни с радиоизлучением. Треугольники – ливни с энергией $E_0 \sim 10^{20}$ эВ. Точки – парные ливни.

другом с интервалом по времени меньше 24 ч [7]. Ливни имели близкие характеристики: энергию, зенитный и азимутальный углы. Точность определения зенитного угла в этих ливнях составляла 1.5°–2.5°. В какой-то мере близкие по времени прихода и физическим характеристикам ливни можно считать парными ШАЛ. Галактические координаты в этих ливнях близки, расхождение составляет 3°–5°. Эти ливни можно использовать для поиска источников космических лучей предельных энергий. В то же время имеются пары, у которых расхождение координат достигает 10° и более градусов. Если предположить, что эти ливни имеют одинаковую природу происхождения, то их расхождение по координатам может быть связано с разным характером взаимодействия пучка частиц с магнитными полями и реликтовым фоном Вселенной. Нельзя исключать и то, что парные события ШАЛ с предельными энергиями, могут быть образованы за счет серфинга в космической плазме.

На рис. 2 крестиками показаны ливни с энергиями $E_0 \geq 5 \cdot 10^{18}$ эВ, зарегистрированные Якутской радиоустановкой, за периоды наблюдения 1986–1989 гг. и 2009–2018 гг. Треугольниками показаны ливни с энергией $E_0 \sim 10^{20}$ эВ. Зенитные и азимутальные углы в этих ливнях определялись по сцинтилляционным детекторам Якутской установки.

Вероятными источниками космических лучей могут быть такие активные области: созвездие Медведицы, Девы, M82 и Маркарян 421. Также, для сравнения, нанесена горячая область (hot spot) найденная экспериментом TA [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была построена зависимость средних $\langle X_{max} \rangle$ от энергии E по данным измерения детекторов черенковского света и данным радиоизлучения ШАЛ в области энергий с 10^{17} до $5.7 \cdot 10^{19}$ эВ (рис. 1). Средние значения глубины максимума $\langle X_{max} \rangle$ от энергии первичной частицы E изменяются неравномерно, что связано с изменением массового состава. Сравнение $\langle X_{max} \rangle$ с модельными расчетами указывает на то, что для энергий 10^{17}–10^{18} эВ в массовом составе преобладает доля протонов и ядер с малым атомным весом. Для энергий выше 10^{19} эВ массовый состав начинает изменяться в сторону более тяжелых ядер, CNO и Fe.

Используя данные наблюдения на радиоустановке за 1986–1989 гг. и 2009–2018 гг., были выделены ливни с энергией выше $5 \cdot 10^{18}$ эВ, которые нанесены на карту неба. Ливни найденные по данным радиоизлучения не совпадают с известными источниками рентгеновских, радио и оптических излучений, но это не означает, что источников там нет. Скорее всего мы еще не знаем о других источниках, которые могут быть генераторами космических лучей предельных энергий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kahn F., Lerche I.* // Proc. Royal Soc. A. 1966. V. 289. P. 206.
2. *Falcke H., Gorham P.* // Astropart. Phys. 2003. V. 19. P. 477.
3. *Аскарьян Г.А.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. № 2. С. 616.
4. *Apel W., Arteaga-Velazquez J.C., Bahren L. et al.* // Phys. Rev. D. 2014. V. 90. Art. No. 062001.
5. *Knurenko S., Petrov I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 632. Art. No. 012100.
6. *Кнуренко С.П., Иванов А.А., Слепцов И.Е., Сабуров А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 563.
7. *Кнуренко С.П., Петров И.С.* // Тр. БШФФ “Физ. проц. в косм. и околозем. среде”. XVI Конф. мол. уч. “Взаим. полей и изл. с вещ.” (Иркутск, 2019). С. 99.
8. *Kozlov V., Knurenko S., Mullayarov V. et al.* // Proc. 1st Int. Conf. Electromagn. Meth. Environ. Stud. 2012. P. 215.
9. *Ellingson S., Simonetti J., Patterson C.* // IEEE Trans. Antennas Propag. 2007. V. 55. No. 3. P. 826.
10. *Knurenko S.P., Petrov Z.E., Petrov I.S.* // NIM A. 2017. V. 866. P. 230.
11. *Huege T., Ulrich R., Engel R.* // Astropart. Phys. 2008. V. 30. P. 96.
12. *de Vries K.D., van den Berg A.M., Scholten O.* // Astropart. Phys. 2010. V. 34. P. 267.
13. *Kalmykov N.N., Konstantinov A.A.* // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2012. V. 12. Art. No. 029.
14. *Bezyazeekov P.A., Budnev N.M., Gress O.A. et al.* // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2016. V. 01. Art. No. 052.

15. *Кнуренко С.П., Петров И.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 8. С. 1111; *Knurenko S.P., Petrov I.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 8. P. 1010.
16. *Кнуренко С.П., Петров З.Е., Петров И.С., Дьячковский Н.А.* // Тр. XXIV междунар. симп. "Опт. атм. и океана. Физ. атм." (Томск, 2018). С. D175.
17. *Abbasi R., Abe M., Abu-Zayyad T. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 858. P. 76.
18. *Bellido J., Aab A., Abreu P. et al.* // Proc. Sci. 2018. V. 301. Art. No. 506.
19. *Buitink S., Corstanje A., Falcke H. et al.* // Nature. 2016. V. 531. P. 470.
20. *Ostapchenko S.* // Phys. Rev. D. 2011. V. 83. Art. No. 014018.
21. *Riehn F., Engel R., Fedynitch A. et al.* // Proc. Sci. 2015. V. 236. Art. No. 558.
22. *Pierog T., Karpenko I., Katzy J. et al.* // Phys. Rev. C. 2015. V. 92. Art. No. 034906.
23. *Matthews J.N., Abbasi R.U., Abe M. et al.* // Proc. Sci. 2018. V. 301. Art. No. 1096.

Study of the characteristics of cosmic rays with highest energies by radio method at frequency of 30–35 MHz at the Yakutsk array

S. P. Knurenko[a], I. S. Petrov[a, *]

[a] *Shafer Institute of Cosmophysical Research and Aeronomy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, 677980 Russia*

**e-mail: igor.petrov@ikfia.ysn.ru*

We present the results of a study of showers with highest energies $E \geq 10^{18}$ eV using radio antennas in the frequency range 30–35 MHz at the Yakutsk array. Methods for determining the main characteristics of cosmic rays are described: EAS energy, depth of maximum X_{max} and angles of arrival from radio emission measurements. For air showers with energies $E \geq 10^{19}$ eV, the location on the sky map in galactic coordinates was found in order to search for sources of cosmic rays of highest energies.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1173–1176

УДК 537:591.15

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ШИРОКИХ АТМОСФЕРНЫХ ЛИВНЕЙ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ ЗАПАЗДЫВАЮЩИХ ЧАСТИЦ И МЮОНОВ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ НА УСТАНОВКЕ ШАЛ МГУ

© 2021 г. Г. К. Гарипов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

**E-mail: ggkmsu@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

На установке ШАЛ МГУ изучались временные распределения частиц в широких атмосферных ливнях, в которых образуется от 10^4 до 10^8 частиц. В 3.5% событий были зарегистрированы запаздывающие частицы, а в 60% событий – мюоны. Обсуждается, что запаздывающие частицы образуются выше, чем мюоны и электроны. Число частиц в широких атмосферных ливнях, в которых наблюдаются запаздывающие частицы, больше, чем в ливнях с мюонами.

DOI: 10.31857/S0367676521080081

ВВЕДЕНИЕ

Частицы широких атмосферных ливней (ШАЛ), в основном электроны и мюоны, образуются в атмосфере и движутся компактной группой в виде диска частиц со скоростью близкой к скорости света. Толщина диска на расстояниях менее 200 м от оси не превышает нескольких метров, а временные интервалы между частицами ливня не превышают десятков нс. Если возникают тяжелые долгоживущие частицы, то такие частицы отстают от диска ШАЛ из-за большой массы, сигналы от которых могут быть обнаружены при изучении временных распределений частиц, образующихся в ШАЛ. С увеличением расстояния до оси ливня, уменьшается плотность частиц и увеличивается время прихода частиц на уровень наблюдения, т.е. фронт частиц имеет кривизну. Чем выше область возникновения частиц в атмосфере, тем меньше кривизна фронта. Целью исследований временных распределений являются изучение процессов при взаимодействиях космических лучей высоких энергий и поиск новых тяжелых долгоживущих частиц.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВРЕМЕННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В ШАЛ

Исследования временных распределений частиц проводились с помощью сконструированной осциллографической установки, сконструированного из центрального неэкранированного сцинтилляционного детектора площадью 4 м^2, состоящего из четырех частей площадью 1 м^2, и детектора площадью 5 м^2, экранированного слоем грунта толщиной, соответствующей 20 метрам водного эквивалента. Детекторы располагались в центре установки ШАЛ МГУ. Сигналы с детекторов регистрировались с помощью двулучевого аналогового осциллографа. Длительность развертки осциллографа составила около 500 нс. Осциллограф запускался при совпадении сигналов, поступающих с четырех равных частей центрального неэкранированного детектора. Осциллограммы сигналов фотографировались с экрана электроннолучевой трубки при совпадении сигнала запуска осциллографа и сигнала срабатывания установки ШАЛ МГУ. Одновременно с осциллограммой с экрана цифрового дисплея, фотографировались дата, время и номер ливня. Для изучения корреляций временных распределений частиц в диске ШАЛ использовался дополнительный неэкранированный сцинтилляционный детектор площадью 4 м^2, расположенный на расстоянии 22.5 м от центра установки ШАЛ МГУ.

СТАТИСТИКА ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ СИГНАЛОВ

В рассматриваемом эксперименте за 1000 ч наблюдений на установке ШАЛ МГУ с помощью ос-

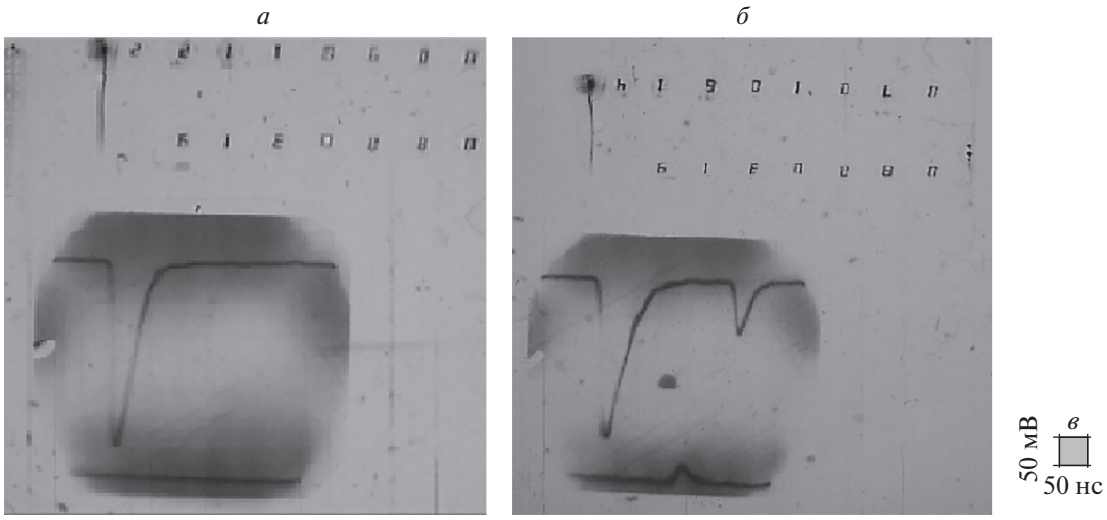

Рис. 1. Примеры осциллограмм временных распределений частиц в диске ШАЛ. Верхняя кривая – сигнал с неэкранированного детектора, нижняя кривая – сигнал с экранированного детектора. Пример осциллограммы сигналов типичного ШАЛ. Число частиц $Ne \approx 2.1 \cdot 10^5$, расстояние до оси $R \approx 35$ м, число частиц, соответствующих сигналу сцинтилляционного детектора, $n \approx 39$ (*а*). Пример осциллограммы ШАЛ, в котором зарегистрирована запаздывающая частица. Первый импульс – сигнал от частиц диска ШАЛ, второй импульс, сигнал, от запаздывающей частицы, следующей за диском ШАЛ. Параметры ШАЛ: $Ne = 1.1 \cdot 10^5$, $R = 61$ м, $n = 34$, ионизационные потери от запаздывающей частицы соответствуют 15 релятивистским частицам. Время задержки относительно фронта частиц ШАЛ около 300 нс. На нижней развертке представлен пример регистрации мюона с помощью экранированного сцинтилляционного детектора (*б*). Масштаб шкалы осциллографа (*в*).

циллографической установки было зарегистрировано около 35000 осциллограмм временных распределений частиц в ШАЛ. Наблюдения проводились с 1986 по 1990 годы сеансами по несколько сотен часов ежегодно. Осциллограф запускался примерно 4 раза в мин. Осциллограмма с экрана электроннолучевой трубки фотографировалась примерно один раз в 3 мин. За время наблюдений примерно в 1200 случаях запаздывающие частицы были зарегистрированы с помощью центрального неэкранированного детектора, время запаздывания их превышало 100 нс. Среди этих ШАЛ наблюдалось 110 случаев, когда в тех же событиях запаздывающие частицы регистрировались в центральном неэкранированным детекторе, и в дополнительном неэкранированном детекторе. При этом примерно в 21 000 осциллограмм были зарегистрированы мюоны с помощью экранированного детектора.

Более подробно описание установки ШАЛ МГУ приведено в [1, 2]. Основные свойства задержанных частиц, зарегистрированных на этой установке, представлены в работе [3, 4], основные свойства запаздывающих частиц на уровне гор представлены в работах [5, 6]. Свойства запаздывающих частиц на расстояниях более 1 км от оси представлены в [7].

На рис. 1 приведены примеры осциллограмм регистрации временных распределений частиц в типичных ШАЛ (без запаздывающих частиц) (*а*) и ШАЛ, в которых наблюдались запаздывающие частицы (*б*).

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ СОБЫТИЙ ОТ ЧИСЛА ЧАСТИЦ В ШИРОКИХ АТМОСФЕРНЫХ ЛИВНЯХ

На рис. 2 показана вероятность регистрации ШАЛ в зависимости от числа частиц Ne. На рис. 2*а* сравниваются две выборки: для типичных ШАЛ и для ШАЛ, в которых зарегистрированы мюоны, а на рис. 2*б* – типичные ШАЛ и ШАЛ, в которых есть задержанные частицы.

Из рис. 2*а* и 2*б* видно, что вероятность регистрации ШАЛ с мюонами больше, чем типичных ШАЛ (в которых не зарегистрированы мюоны) при числе частиц $Ne = 10^5–10^6$. Вероятность регистрации ШАЛ с запаздывающими частицами оказывается больше, чем типичных ШАЛ, в диапазоне числа частиц $Ne = 10^6–10^7$. При этом, в интервалах, отмеченных буквами α и β, вероятность регистрации отличаются более чем на 5σ. В диапазоне числа частиц $Ne = 10^4–10^5$ вероятность регистрации событий с мюонами и запаздывающими частицами меньше, чем в типичных ШАЛ.

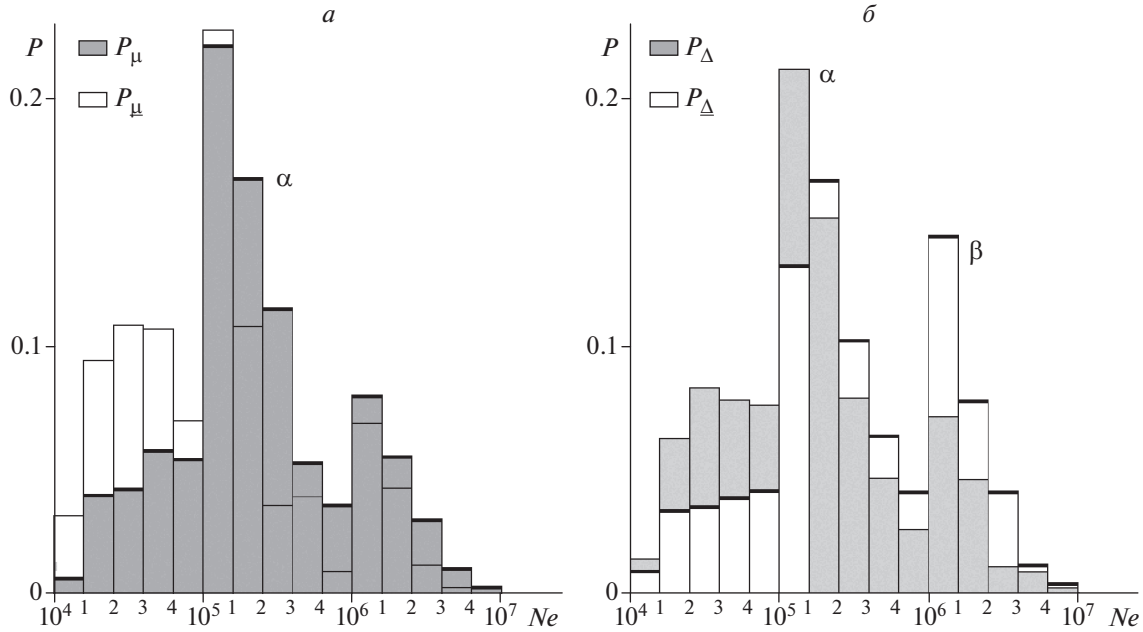

Рис. 2. Вероятность регистрации ШАЛ в зависимости от числа частиц *Ne* в ШАЛ: для типичных ШАЛ, в которых не зарегистрированы мюоны (тонкие линии); для ШАЛ, в которых зарегистрированы мюоны (жирные линии) (*а*); вероятность регистрации ШАЛ в зависимости от числа частиц *Ne*: в типичных ШАЛ (тонкие линии); и в ШАЛ, в которых есть задержанные частицы (жирные линии) (*б*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные распределения вероятности регистрации типичных ШАЛ, ШАЛ с мюонами и ШАЛ с запаздывающими частицами в зависимости от *Ne* можно объяснить, если исходить из того, что вероятность регистрации задержанных частиц не зависит от расстояния до оси ШАЛ, а вероятность зарегистрировать мюоны зависит. Иными словами, функция пространственного распределения (ФПР) мюонов более узкая, чем ФПР запаздывающих частиц, откуда следует, что высота возникновения запаздывающих частиц находится выше, чем высоты возникновения основной части мюонов в ШАЛ. Вместе с тем, среднее время запаздывания на расстояниях менее 200 м не зависит от расстояния до оси ШАЛ и составляет около 115 ± 10 нс, что соответствует плоскому фронту и, следовательно, большой высоте возникновения запаздывающих частиц. При этом распределения по возрасту ШАЛ, в которых зарегистрированы запаздывающие частицы, и типовых ШАЛ с точностью до статистических ошибок совпадают, что соответствует тому, что высота возникновения ШАЛ, в которых зарегистрированы запаздывающие частицы, совпадает с высотой возникновения типовых ШАЛ. Из этого также следует, что запаздывающие частицы заметно не влияют на развитие ливня и возникают на больших высотах, чем основная часть электронов и мюонов как в типовых ШАЛ, так и в ШАЛ, в которых регистрируются запаздывающие частицы и мюоны.

Автор выражает благодарность своим коллегам за помощь в создании и эксплуатации осциллографической установки, обработке и обсуждении полученных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вернов С.Н., Христиансен Г.Б., Атрашкевич В.Б. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 9. С. 1822.
2. *Atrashkevich V.B., Chernykh R.I., Fomin Yu.A. et al.* // Proc. 20th ICRC. (Moscow, 1987). V. 6. P. 63.
3. *Khristiansen G.B., Atrashkevich V.B., Chernykh R.I. et al.* // Proc. 21th ICRC. (Adelaida, 1990). V. 9. P. 150.
4. *Гарипов Г.К., Силаев А.А.* // Яд. физ. 2020. Т. 83. № 3. С. 235.
5. *Яковлев В.И., Вильданова М.И., Вильданов Н.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. № 2. С. 111.
6. *Бейсембаев Р.У., Вавилов Ю.Н., Вильданов Н.Г. и др.* // Яд. физ. 2009. Т. 72. № 11. С. 1913.
7. *Linsley J.* // Proc. 19th ICRC. (La Jolla, 1985). V. 7. P. 355.

Some features of extensive air showers in the study of muons and delayed particles observed at the MSU EAS array

G. K. Garipov*

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: ggkmsu@yandex.ru*

At the MSU EAS array, have been studied the temporal distributions of particles in extensive air showers in which from 10^4 to 10^8 particles are formed. Delayed particles were recorded in 3.5% events, and muons were recorded in 60% events. It is shown that delayed particles are formed at higher altitudes than muons and electrons, and the number of particles in extensive air showers in cases where delayed particles were observed is recorded significantly more particles than in cases of the observations of muons.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1177–1179

УДК 523.165

ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГИЧНЫХ МАГНИТОСФЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В 22–24 ЦИКЛАХ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. О. Н. Крякунова[1, 2, *], А. В. Белов[3], А. А. Абунин[3], Н. Ф. Николаевский[1], М. А. Абунина[3], У. С. Байдельдинов[1], С. К. Султангазинов[1], Б. Б. Сейфуллина[1], И. Л. Цепакина[1]

[1]*Дочернее товарищество с ограниченной ответственностью "Институт ионосферы", Алматы, Казахстан*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия*

**E-mail: krolganik@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Рассмотрено поведение высокоэнергичных магнитосферных электронов с энергией >2 МэВ на геостационарной орбите в 22–24 циклах солнечной активности. Показано, что наибольшее количество электронных возрастаний происходит на фазе спада солнечной активности, когда наблюдается большее количество геоэффективных корональных дыр. Обнаружено, что в целом по данным 2003–2015 гг. наблюдается соответствие поведения количества электронных возрастаний и площади геоэффективных корональных дыр.

DOI: 10.31857/S0367676521080159

ВВЕДЕНИЕ

Исследование поведения высокоэнергичных магнитосферных электронов с энергией >2 МэВ на геостационарной орбите является актуальной задачей физики магнитосферы и космической погоды. Известно, что именно эти частицы представляют собой наибольшую опасность для функционирования как геостационарных, так и низкоорбитальных спутников с большим наклонением орбит [1–4]. Геостационарные спутники имеют много различий в конструкции, компонентах, средствах защиты от воздействия факторов космического пространства и операционных процедур. Некоторые спутники могут быть более восприимчивы к воздействию факторов космической среды, в частности, космической радиации, чем другие, но эта информация, как правило, недоступна. В связи с этим установить общий уровень опасности высокоэнергичных электронов для всех геостационарных спутников очень сложно. Большинство аномалий вызваны накоплением заряда внутри электронных компонентов, связанным с воздействием электронов высоких энергий [5]. В данной работе мы считали опасным электронное возрастание, когда суточный флюенс превосходил 10^8 электронов · (см^2 · ср · сут)$^{-1}$.

Исследование поведения высокоэнергичных магнитосферных электронов в циклах солнечной активности важно для проектирования космических аппаратов при расчете срока активного существования, т. к. для этого необходимо сделать оценки уровня основных негативных факторов космического пространства на ближайшие 10–15 лет, а значит иметь информацию о поведении высокоэнергичных электронов за длительный период [6].

КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗРАСТАНИЙ В ЦИКЛАХ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

Для исследования была создана база данных, включающая в себя значения потока высокоэнергичных электронов на геостационарной орбите с энергией >2 МэВ. Данные по высокоэнергичным электронам с космических аппаратов GOES взяты из базы данных OMNI [7].

По измерениям серии спутников GOES был составлен каталог электронных возрастаний за 1987–2015 гг., в который вошли возрастания, где суточный флюенс превосходил 10^8 электронов · · (см^2 · ср · сут)$^{-1}$.

Построим количество электронных возрастаний *Ne* по нашей выборке электронных возраста-

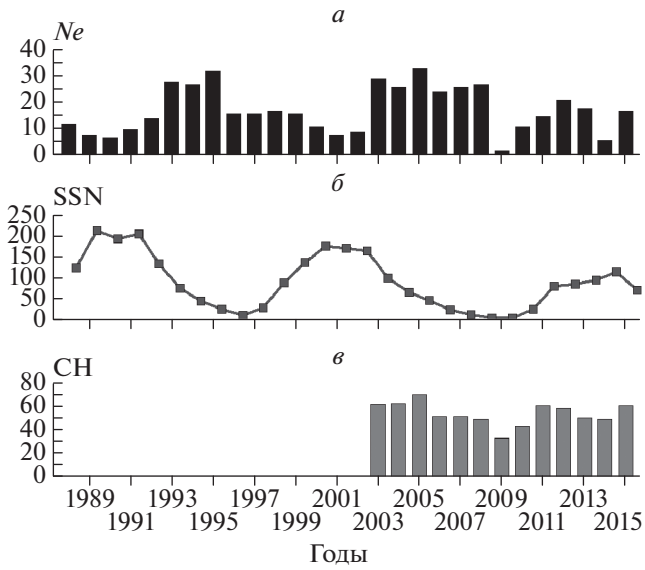

Рис. 1. Изменение количества электронных возрастаний и количества геоэффективных корональных дыр в 22–24 циклах солнечной активности: *а* – количество электронных возрастаний, *б* – количество солнечных пятен, *в* – количество геоэффективных корональных дыр.

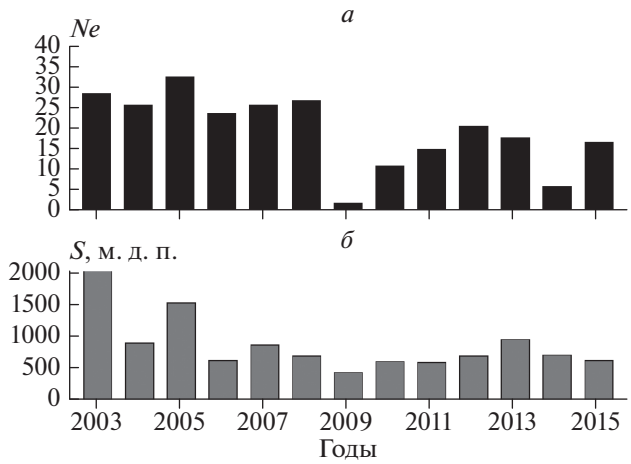

Рис. 2. Изменение количества электронных возрастаний и площади корональных дыр в 2003–2015 гг.: *а* – количество электронных возрастаний, *б* – площадь геоэффективных корональных дыр.

ний в циклах солнечной активности, представленных по числу солнечных пятен SSN, и количество корональных геоэффективных дыр CH [8] (рис. 1). Видно, что наибольшее количество электронных возрастаний происходит на фазе спада солнечной активности, когда геоэффективных корональных дыр тоже больше. На фазах спада и минимума солнечной активности существенно возрастает количество корональных дыр, являющихся источником высокоскоростного солнечного ветра [9], а высокоскоростной солнечный ветер приводит к повышению уровня магнитосферных высокоэнергичных электронов [6].

Можно сравнить количество электронных возрастаний в 2003–2015 гг. с площадью корональных дыр [10] (рис. 2). Видно, что в целом наблюдается хорошее соответствие поведения количества электронных возрастаний и площади геоэффективных корональных дыр в 2003–2015 гг.

В табл. 1 представлены результаты расчета количества электронных возрастаний на разных фазах солнечной активности. Видно, что количество электронных возрастаний в минимумах 22 и 23 циклов (39 и 55 возрастаний) значительно превосходит количество электронных возрастаний в максимумах циклов (25 и 31 возрастание). В максимуме 24 цикла зарегистрировано 51 возрастание, однако максимум самого цикла ниже по сравнению с предыдущими циклами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе базы данных высокоэнергичных магнитосферных электронов с энергией >2 МэВ на геостационарной орбите получено их изменение в 22–24 циклах солнечной активности. Показано, что на фазы спада приходится максимальное количество возрастаний электронов на геостационарной орбите. Количество электронных возрастаний в цикле солнечной активности хорошо коррелирует с количеством корональных геоэффективных дыр. Количество электронных возрастаний в минимумах 22 и 23 циклов значительно

Таблица 1. Количество электронных возрастаний на различных фазах 22–24 циклов солнечной активности

	Цикл 22		Цикл 23		Цикл 24	
	годы	*Ne*	годы	*Ne*	годы	*Ne*
Фаза подъема	1987.3–1989.0	22	1997.7–1999.5	27	2009.8–2011.3	16
Фаза максимума	1989.0–1992.0	25	1999.5–2002.7	31	2011.3–2014.8	51
Фаза спада	1992.0–1995.5	89	2002.7–2007.0	120	2014.8–2018.0	97
Фаза минимума	1995.5–1997.7	39	2007.0–2009.8	55		

превосходит количество электронных возрастаний в максимумах циклов.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855916) и Российского научного фонда (проект № 20-72-10023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wrenn G.L., Rodgers D.J., Ryden K.A.* // Ann. Geophys. 2002. V. 20. P. 953.
2. *Wrenn G.L.* // J. Atm. Sol. Terr. Phys. 2009. V. 71. P. 1210.
3. *Belov A., Dorman L., Iucci N. et al.* Effects of space weather on technology infrastructure. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 147.
4. *Белов А.В., Крякунова О.Н., Абунин А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 2. С. 244; *Belov A.V., Kryakunova O.N., Abunin A.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 2. P. 244.
5. *Horne R.B., Glauert S.A., Meredith N.P. et al.* // Space Weather. 2013. V. 11. P. 169.
6. *Li X., Temerin M., Baker D.N. et al.* // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. Art. No. A11207.
7. http://omniweb.gsfc.nasa.gov/ow.html.
8. http://www.solen.info/solar/coronal_holes.html.
9. *Kryakunova O., Belov A., Abunin A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 632. Art. No. 012062.
10. *Tlatov A., Tavastsherna K., Vasil'eva V.* // Sol. Phys. 2014. V. 289. No. 4. P. 1349.

The behavior of high-energy magnetospheric electrons in 22–24 solar activity cycles

O. N. Kryakunova[a, b, *], A. V. Belov[c], A. A. Abunin[c], N. F. Nikolayevskiy[a], M. A. Abunina[c], U. S. Baideldinov[a], S. K. Sultangazinov[a], B. B. Seifullina[a], I. L. Tsepakina[a]

[a] *Institute of Ionosphere, Almaty, 050020 Kazakhstan*

[b] *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[c] *Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia*

**e-mail: krolganik@yandex.ru*

The behavior of high-energy magnetospheric electrons with an energy >2 MeV in geostationary orbits in 22–24 solar activity cycles is considered. It is shown that the largest number of electron increases occurs in the declining phase of solar activity cycles, when there are more geoeffective coronal holes. It was obtained that in general in 2003–2015 there is a correspondence between the behavior of the number of electron increases and the square of geoeffective coronal holes.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1180–1184

УДК 537.591.5

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ И ПРОТОНЫ ВО ВСПЫШКАХ С ВЫРАЖЕННОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ФАЗОЙ

© 2021 г. А. Б. Струминский[1, *], И. Ю. Григорьева[2], Ю. И. Логачев[3], А. М. Садовский[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт космических исследований Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Главная астрономическая обсерватория Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия*

**E-mail: astrum@iki.rssi.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Рассмотрены вспышки с ярко выраженной импульсной фазой, а именно X9.7 (S18W63) 06.11.1997, X6.9 (N17W69) 09.08.2011 и X1.1 (S13W59) 06.07.2012, сопровождавшиеся быстрыми корональными выбросами, потоками релятивистских электронов и протонов >100 МэВ в межпланетном пространстве с подобными временными профилями. Интенсивности электронов и протонов не коррелировали с ускорениями и скоростями корональных выбросов, максимальными потоками нетеплового солнечного излучения. По-видимому, частицы ускорялись стохастически во многих элементарных актах, длительностью меньше самой вспышки, и захватывались вблизи ударного фронта. Потоки частиц определялись условиями их выхода в межпланетное пространство на постэруптивной фазе.

DOI: 10.31857/S0367676521080305

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на длительную историю исследований нерешенным является вопрос о взаимосвязи между вспышками и корональными выбросами массы (КВМ), т.е. о последовательности процессов на Солнце, приводящих к положительной обратной связи между движением и нагревом плазмы, ускорением электронов, а в итоге, к формированию ударных волн и ускорению протонов вплоть до релятивистских энергий. Нам неизвестно точно, где, когда и как ускоряются солнечные космические лучи (СКЛ). Дилемма, что является ускорителем, "вспышка" или "КВМ" продолжает вызывать споры и дискуссии [1–4].

Для выбора определенного механизма ускорения, работающего в солнечных вспышках, критичным является возможность ускорять электроны ~10 МэВ и протоны ~100 МэВ [5]. Электроны ~10 МэВ генерируют радиоизлучение на гиросинхротронных частотах и информация о них ограничена модельными представлениями. Информацию о протонах, взаимодействующих на Солнце, с энергиями от 30 МэВ поставляют ядерные γ-линии, >300 МэВ – π_0-мезоны. Это позволяет получить общий спектр, считая его степенным [6]. Кроме того, потоки СКЛ регистрируются различными космическими аппаратами (КА).

Проблема происхождения СКЛ может быть решена путем совместного анализа данных по возрастаниям интенсивности солнечных электронов 1–10 МэВ и протонов >100 МэВ после эруптивных вспышек сопровождавшихся КВМ, как с сильным, так и слабым ЭМ излучением [4, 7, 8].

Здесь мы будем анализировать наблюдения на Солнце и в межпланетном пространстве (МП), связанные с тремя импульсными вспышками (длительностью мягкого рентгеновского (SXR) излучения <15 мин), их КВМ и СКЛ: 1) 06.11.1997 X9.7 (S18W63), 2) 09.08.2011 X6.9 (N17W69) и 3) 06.07.2012 X1.1 (S13W59) (см. табл. 1). События анализируются относительно начала излучения на 15.4 ГГц – нулевого времени, как это было сделано в [7, 8].

Эти вспышки сопровождались быстрыми КВМ (V > 1500 км/с) с ускорениями (a ~ 10 км/с^2) [9, 10] близкими к предельному [11], потоками релятивистских электронов и протонов >100 МэВ. Первая вспышка связана с наземным возрастанием интенсивности космических лучей (GLE), – единственное наблюдение КВМ без предвари-

Таблица 1. А – дата, нулевое время UT – начало излучения на 15.4 ГГц, балл и координаты вспышки, Б – начало, максимум и конец SXR вспышки (GOES); В – время T_{max}, запаздывание EM_{max} относительно T_{max}; Г – время первого появления КВМ (LASCO_C2) и его средняя скорость, начальное ускорение; Д – наименьшая частота регистрируемого радиоизлучения (Radio Solar Telescope Network (RSTN), моменты начала и максимума; Е – момент и величина максимума излучения на 15.4ГГц (СЕП); Ж – начало радио всплесков III, II и IV типов; З – начало роста сглаженных средних потоков протонов >100 МэВ (GOES); электронов 2.64–6.12 кэВ (SOHO/EPHIN) для первой и второй фаз ускорения (см. [7, 8] и ссылки там)

А	06.11.1997 11:51 X9.7/S18W63	09.08.2011 08:01 X6.9/N17W69	06.07.12 23:03 X1.1/S13W59
Б, мин	–2/ +4/+10	–5/+5/ +7	–2/+5/+11
В, мин	+3/2	+2/2	+4/2
Г, мин/км/с/км/с^2	+19/1556/7.30 [9]	+11/1610 /6.93 [10]	+21/1828/5.87 [10]
Д, МГц/мин	245/–2/+2	245/–1/+1	245/+2/+3
Е, мин/СЕП	+2/9800	+2/1600	+3/1900 (8.8 ГГц)
Ж, мин	?/?/+1	+16/0/+19	+1/+6/+19
З, мин	+24/+2/+28	+14/+3/+14	+40/+2/+29

тельного ускорения коронографом LASCO_C1 [9]; 2-я – интересна своей экстремальной температурой [12], а 3-я – величиной всплеска в жестком рентгеновском (HXR) диапазоне [13]. Во 2-ой и 3-ей вспышках Fermi/LAT наблюдал длительное γ-излучение >100 МэВ [6, 13].

Задача статьи (в продолжение цикла наших работ по анализу солнечных электронных и протонных событий [4, 7, 8, 14]) – сопоставить времена выхода частиц с особенностями их родительских вспышек и КВМ; оценить возможный вклад в потоки СКЛ отдельных актов ускорения, видимых в нетепловом излучении, эффективность выхода СКЛ в МП на различных высотах КВМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Временные профили интенсивности электронов 2.64–10.4 МэВ SOHO EPHIN [15] показаны на рис. 1*а*, протонов >100 МэВ GOES [16] – на рис. 1*б*.

В событиях с ярко выраженной импульсной фазой [7, 8, 14] наблюдаются возрастания интенсивности электронов, ускоренных непосредственно в

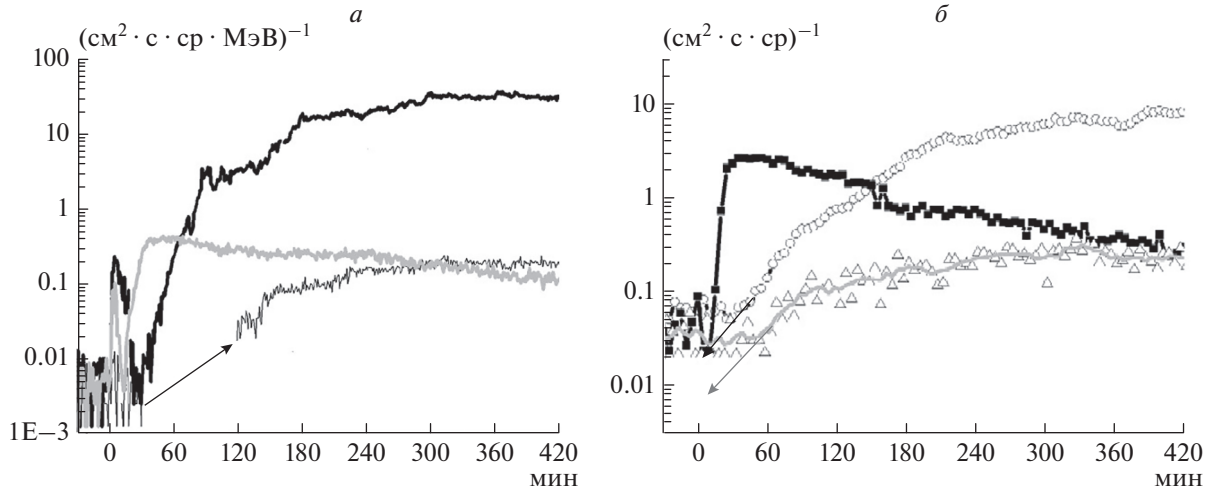

Рис. 1. Временные профили: потока электронов 2.64-10.4 МэВ EPHIN 1 мин средние (06/11/1997 – толстая черная линия, 09/08/2011 – толстая серая линия, 06/07/2012 – тонкая черная линия, стрела – разрыв в данных) (*а*); потока протонов >100 МэВ GOES 5-мин средние (06/11/1997 – открытые кружки, 09/08/2011 – черные квадраты, 06/07/2012 – открытые треугольники, серая линия – сглаженные средние за 25 мин, стрелки – возможное начало протонных возрастаний) (*б*).

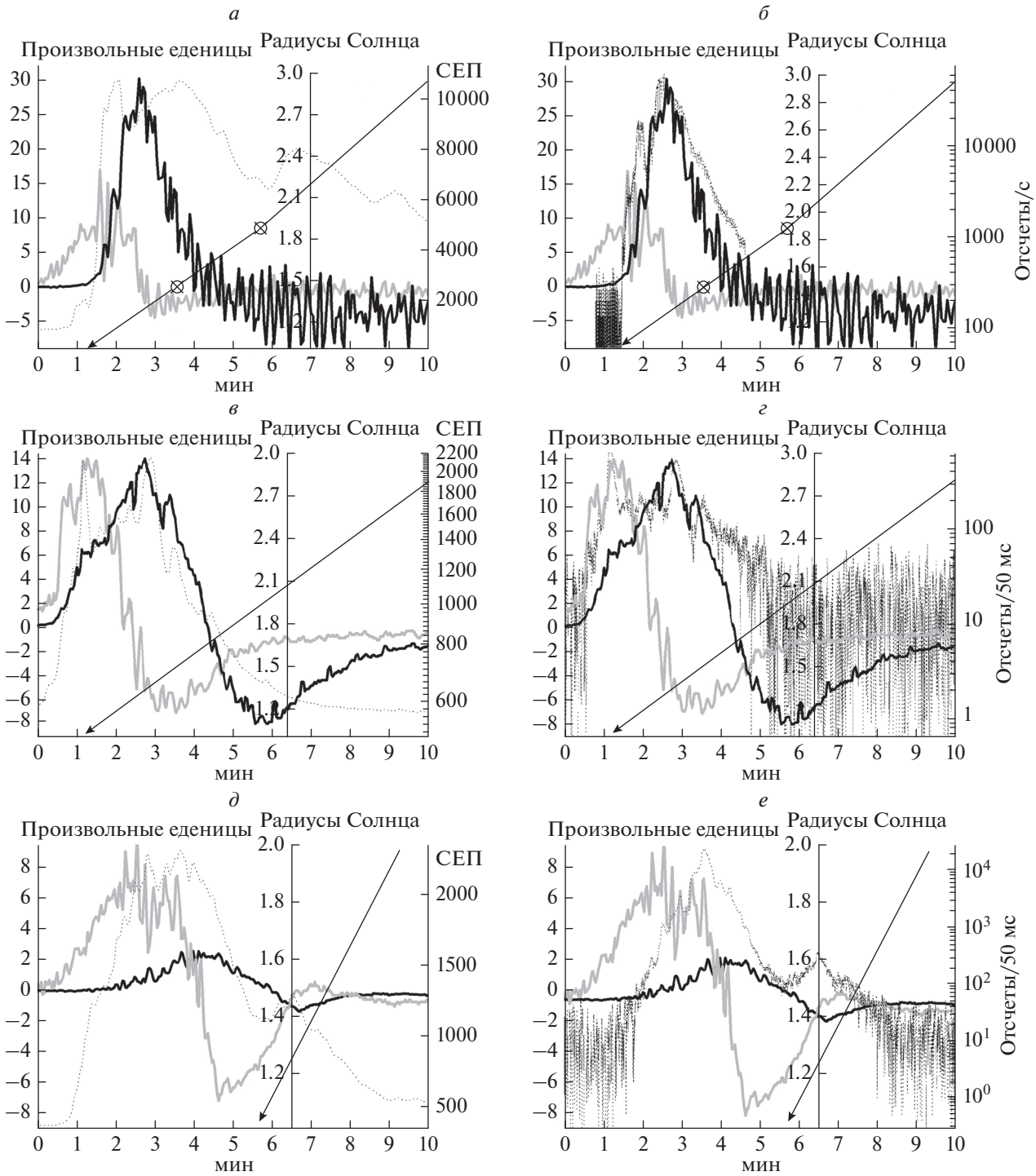

Рис. 2. Сравнение временных профилей производной температуры (серые кривые) и меры эмиссии (черные кривые) с временными профилями μ – излучения (RSTN) и HXR – излучения (пунктирные кривые) в событиях: 06.11.1997 – 15.4 ГГц (*а*) и отсчеты/с в канале 300–1136 кэВ KONUS-WIND (*б*); 09.08.2011 – 15.4 ГГц (*в*) и отсчеты ACS SPI за 50 мс сглаженные за 1 с (20 точек) (*г*); 06.07.2012 – 8.8 ГГц (*д*) и отсчеты ACS SPI за 50 мс, сглаженные средние за 1 с (20 точек) (*е*). Прямые линии показывают ожидаемое положение КВМ, перечеркнутые кружки на (*а*) и (*б*) – положение КВМ по данным LASCO C1.

ней. По времени их первого прихода можно определить минимальную длину пройденного ими пути, считая, что они были ускорены в нулевой момент. В выбранных событиях такие электроны наблюдались, и длины пройденного ими пути были ≈1.3 ± 0.1 а. е. (рис. 1*а* и табл. 1). Для протонов

100 и 500 МэВ ($V/c = 0.43$ и 0.76) время запаздывания при такой длине пути будет ~16 ± 2 мин и 6 ± 1 мин. Момент первой регистрации детектором GOES протонов >100 МэВ (табл. 1) определяет время их выхода в МП, которое для рассматриваемых событий будет (+10, 0, +26) мин. Согласно [8] во 2-ом событии возрастание протонов >500 МэВ началось на +10 мин, т.е. время их выхода в МП должно быть (+4 ± 1) мин.

Как было показано [17, 18] в фазе роста интенсивности протонов до максимума преимущественную роль играет инжекция в МП, которая может быть малой интенсивности и большой длительности. Очевидно, что при малых интенсивностях инжекции требуется большее время для подъема над уровнем фона, что соответствует более поздней регистрации первого прихода частиц. Тогда иерархия событий по интенсивности инжекции будет 2), 1) и 3), а по ее длительности – 1), 3) и 2). Стрелки на рис. 1*б* показывают, что возможное время первого прихода протонов в событиях 1) и 3) могло быть таким же ранним, как во 2-ом событии. Тогда их самый ранний выход в МП был на временном интервале [0, +4] ±1 мин, до максимума SXR излучения, т.е. в импульсной фазе вспышек по определению [19].

При статистическом анализе КВМ и СКЛ используют средние скорости КВМ, представленные в каталоге LASCO [1, 20], а начало КВМ определяют линейной экстраполяцией измерений C2 и C3 LASCO к поверхности Солнца. Такой подход не учитывает начальное ускорение КВМ [10], которое может быть оценено по наблюдениям на расстояниях $<2.5R_s$. Для наших трех событий средние скорости и начальные ускорения близки (табл. 1). При таких величинах ускорения КВМ средние скорости будут достигнуты непосредственно в импульсной фазе, а КВМ успеет пройти путь, равный $0.24R_s$, $0.27Rs$ и $0.41R_s$.

Совместный анализ нетеплового солнечного излучения, производных температуры (T) – dT/dt и меры эмиссии вспышечной плазмы (EM) – dEM/dt, а также положения КВМ на расстояниях $<2.5R_s$ (рис. 2) позволяет выделить фазы преимущественного изменения T и EM, уточнить начало ускорения КВМ. Отметим, что рост dT/dt соответствует росту μ-излучения, а рост dEM/dt – HXR излучения. Два первых перечеркнутых кружка на рис. 2*а*, 2*б* соответствуют наблюдениям LASCO C1 в 1-ом событии, согласно [7] ускорение КВМ началось не ранее 11:52:13 UT (+1 мин). Этот момент соответствует росту dEM/dt (рис. 2*а*, 2*б*), который связан с увеличением плотности плазмы (хромосферное испарение) и объема (рост числа петель) за счет развития КВМ. Во 2-ом событии аналогичный рост dEM/dt начался раньше (рис. 2*в*, 2*г*) между 0 и +1 мин. В 3-ем событии сопоставимого роста dEM/dt (рис. 2*д*, 2*е*) не видно, что может быть связано с длительным и меньшим по величине ускорением КВМ, между +4 и +6 мин. Возможные разные комбинации слабого и сильного ускорения КВМ отмечены в [21–23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Временные профили потоков релятивистских электронов и протонов >100 МэВ и электронов были подобны на фазе роста и свидетельствовали в пользу их общего механизма ускорения и распространения. Постепенный рост интенсивностей потоков показывал длительную и постепенную инжекцию частиц в МП, которая может являться результатом продолжительного ускорения или захвата. Так как продолжительный захват электронов маловероятен, то, скорее всего, имело место длительное ускорение.

Максимальные интенсивности потоков электронов и протонов в МП в этих событиях не коррелировали с характеристиками КВМ, SXR, HXR μ-излучения. Таким образом, всплески нетеплового излучения в импульсной фазе и ударная волна КВМ имели только косвенное отношение к ускорению солнечных протонов и большинства релятивистских электронов. Вероятно, частицы ускорялись стохастически во множество элементарных актов, чья длительность меньше всего события, до и после ускорения КВМ [4, 7, 8]. Протоны СКЛ, находящиеся между областью вспышки и КВМ, могли быть источником длительного γ-излучения.

Работа была поддержана субсидиями по темам “Плазма” (АБС и АМС) и “Энерговыделение” (ИЮГ), а также РФФИ (проект № 19-02-00264 (ЮИЛ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klein K.-L., Dalla S.* // Space Sci. Rev. 2017. Nos. 3–4. P. 1107.
2. *Cliver E.W., Kahler S.W., Kazachenko M. et al.* // Astrophys. J. 2019. V. 877. Art. No. ID 11.
3. *Grechnev V.V., Kuzmenko I.V.* // Solar Phys. 2020. V. 295. Art. No. ID55.
4. *Григорьева И.Ю., Струминский А.Б., Шаховская А.Н.* // Геомагн. и аэроном. 2020. Т. 60. № 6. С. 710.
5. *Miller J.A., Cargill P.J., Emslie, A.G. et al.* // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. Art. No. 14631.
6. *Share G.H., Murphy R.J., White S.M. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 869. Art. No. ID 182.
7. *Струминский А.Б., Григорьева И.Ю., Логачев Ю.И. и др.* // Физ. плазмы. 2020. Т. 46. № 2. С. 139; *Struminskii A.B., Grogor'eva I.Yu., Logachev Yu.I. et al.* // Plasma Phys. Rep. V. 46. No. 2. P. 176.
8. *Струминский А.Б., Григорьева И.Ю., Логачев Ю.И. и др.*// Астрофизика. 2020. Т. 63. № 3. С. 437; *Stru-*

minsky A.B., Grigorieva I.Yu., Logachev Yu.I. et al. // Astrophys. 2020. V. 63. No. 3. P. 388.
9. *Zhang J., Dere K.P., Howard R.A. et al.* // Astrophys. J. 2001. V. 559. P. 452.
10. *Gopalswamy N., Yashiro S., Thakur N. et al.* // Astrophys. J. 2016. V. 833. P. 216.
11. *Green L.M., Török T., Vršnak B. et al.* // Space Sci. Rev. 2018. V. 214. P. 46.
12. *Шарыкин И.Н., Струминский А.Б., Зимовец И.В.* // Письма в астрон. журн. 2015. Т. 41. С. 57; *Sharykin I.N., Struminsky A.B., Zimovets I.V.* // Astron. Lett. 2015. V. 41. P. 53.
13. *Struminsky A., Gan W.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 632. Art. No. 012081.
14. *Struminskii A.B., Logachev Yu.I., Grogor'eva I.Yu. et al.* // Geomagn. Aeronomy. 2020. V. 60. No. 8. P. 1057.
15. http://www2.physik.uni-kiel.de/SOHO/phpeph/EPHIN.htm.
16. https://cdaw.gsfc.nasa.gov/CME_list/NOAA/particle.
17. *Струминский А.Б.* // Астрон. журн. 2003. Т. 80. № 11. С. 992; *Struminskii A.B.* // Astron. Rep. 2003. V. 47. No. 11. P. 916.
18. *Struminsky A.* // Proc. 28-th ICRC. (Tsukuba, 2003). P. 3317.
19. *Benz A.* // Living Rev. Solar Phys. 2017. V. 14. Art. No. ID2.
20. *Белов А.В.* // Геомагн. и аэроном. 2017. Т. 57. № 6. С. 783; *Belov A.V.* // Geomagn. Aeronomy. 2017. V. 57. No. 6. P. 727.
21. *Gou T., Veronig A.M., Liu R. et al.* // Astrophys. J. 2020. V. 897. Art. No. L36.
22. *Gopalswamy N., Yashiro S., Mäkelä P. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 863. Art. No. L39.
23. *Veronig A.M., Podladchikova T., Dissauer K. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 868. P. 107.

Solar electrons and protons in flares with pronounced impulsive phase

A. B. Struminsky[a], *, I. Yu. Grigorieva[b], Yu. I. Logachev[c], A. M. Sadovskii[a]

[a]*Space Research Institute, Moscow, 117997 Russia*

[b]*Central (Pulkovo) Astronomical Observatory, St.-Petersburg, 196140 Russia*

[c]*Lomonosov Moscow State University, Scobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 111234 Russia*

**e-mail: astrum@iki.rssi.ru*

Flares with a pronounced impulsive phase were considered, namely X9.7 (S18W63) 11/06/1997, X6.9 (N17W69) 08/09/2011 and X1.1 (S13W59) 07/06/2012, which were accompanied by fast coronal mass ejections and fluxes of relativistic electrons and protons >100 MeV in interplanetary space with similar time profiles. The intensities of electrons and protons did not correlate with the values of acceleration and velocity of coronal mass ejections, maximum fluxes of non-thermal solar radiation. Apparently, the particles were accelerated stochastically in many elementary events, the duration of which was shorter than the flare itself, and were trapped at the shock front. Their fluxes were determined by the conditions of exit into the interplanetary space at the post-eruptive phase.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1185–1188

УДК 524.1-52:523.9

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ПРОТОННЫХ СОБЫТИЙ И ДЛИТЕЛЬНЫХ ГАММА-ВСПЫШЕК В 24 ЦИКЛЕ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. Г. А. Базилевская[1, *], Е. И. Дайбог[2], Ю. И. Логачев[2], Н. А. Власова[2], Е. А. Гинзбург[3], В. Н. Ишков[4, 5], Л. Л. Лазутин[2], М. Д. Нгуен[2], Г. М. Сурова[2], О. С. Яковчук[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение "Институт прикладной геофизики имени академика Е.К. Федорова", Москва, Россия*

[4]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия*

[5]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геофизический центр Российской академии наук, Москва, Россия*

*****E-mail: bazilevskayaga@lebedev.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Проведено сравнение характеристик солнечных космических лучей на базе Каталога солнечных протонных событий 24-го цикла солнечной активности и солнечных событий с длительным высокоэнергичным гамма-излучением по данным измерений на гамма-телескопе Ферми. Высокоэнергичные γ-кванты являются в основном продуктом распада π_o, которые возникают при взаимодействии на Солнце протонов высокой энергии. Источники гамма-вспышек, не сопровождавшихся солнечными протонами, находились в восточной полусфере Солнца, и связанные с ними выбросы корональной массы двигались не в сторону Земли. Солнечные протоны от таких источников, как правило, не регистрируются земным наблюдателем.

DOI: 10.31857/S0367676521080044

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные события с длительным высокоэнергичным гамма-излучением, или солнечные гамма-вспышки, являются одним из наиболее ярких проявлений взрывного энерговыделения на Солнце. Энергия гамма-квантов в большинстве случаев превышает 100 МэВ, а длительность иногда достигает 20 ч [1]. Начало излучения всегда можно связать с солнечной вспышкой балла X или M, одновременно наблюдаются корональные выбросы массы (КВМ), большинство которых относится к типу гало и имеет скорость ~1000 км · $с^{-1}$ [2–4]. В настоящее время большинство авторов предполагает, что гамма-излучение возникает при взаимодействии с атмосферой Солнца протонов с энергией выше 300 МэВ, ускоренных на внутренней стороне ударной волны, связанной с КВМ, и движущихся в сторону Солнца [4–6].

Связь между гамма-вспышками и солнечными космическими лучами (СКЛ) является предметом дискуссии. Авторы [7] не нашли корреляции между событиями, в которых наблюдались солнечные протоны с энергией выше сотен МэВ и событиями с длительным гамма-излучением с энергией $E \geq 100$ МэВ. С другой стороны, авторы [5, 6] представили доказательства того, что солнечные протоны, наблюдаемые в межпланетном пространстве, и протоны, генерировавшие длительное гамма-излучение при взаимодействии с веществом Солнца, были ускорены одной и той же ударной волной, связанной с КВМ.

Задачей настоящей работы является сопоставление некоторых характеристик СПС и источников солнечных гамма-событий, опубликованных в [3–5, 7]. Особый интерес представляют вопросы: почему не все солнечные протонные события (СПС) с высокоэнергичными протонами

Таблица 1. События СКЛ и с солнечные гамма-вспышки

Тип события	Всего	Число совпадений СКЛ и гамма	Процент совпадений
Все события СКЛ ($J10$)	93	23	25
Из них с протонами с $E \geq 100$ МэВ ($J100$)	56	20	36
Солнечные гамма-вспышки	37	23	62

(>100 МэВ) сопровождаются гамма-вспышками и почему не все гамма-вспышки сопровождаются СПС.

ДАННЫЕ НАБЛЮДЕНИЙ

Работа выполнена на базе Каталога солнечных протонных событий 24-го цикла солнечной активности, который является продолжением серии [8–13]. В Каталог входят события, в которых наблюдались протоны с $E \geq 10$ МэВ и потоком $J10 \geq 1$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$ в максимуме временного профиля. Далее будем называть этот ряд $J10$. В этой статье мы рассматриваем потоки $J10$ и потоки протонов с $E \geq 100$ МэВ (ряд $J100$), а также предполагаемые источники СКЛ, причем учитывались только вспышки и КВМ, давшие основной вклад в СПС согласно [14]. Список гамма-вспышек был составлен на базе работ [4–7].

ОТЛИЧИЯ СОБЫТИЙ СКЛ С ГАММА-ВСПЫШКАМИ И БЕЗ НИХ

В таблице 1 представлена статистика изучаемых событий. Из нее можно сделать следующие выводы: 75% всех событий СКЛ $J10$ не сопровождается гамма-вспышками. Для событий СКЛ с протонами с $E > 100$ МэВ эта доля меньше, т.е. при увеличении энергии СКЛ связь с гамма-вспышками растет. Только 3 события СКЛ без протонов ≥100 МэВ из общего числа 37 сопровождались гамма-вспышками: 13 мая 2013 г. (N14E85), 21 июня 2015 г. (N12E13) и 25 июня 2015 г. (N9W42). Отметим, что 2 из них были от восточного источника, а событие 25 июня 2015 г. имело необычный временной профиль, не характерный для западного источника. Можно утверждать, что практически все СПС без протонов ≥100 МэВ не сопровождаются гамма-вспышками.

Протонные события, сопровождаемые гамма-вспышками, отличались более высокими потоками частиц в максимуме временного профиля события, как это можно видеть на рис. 1. Это особенно заметно для $J100$, для которых доля событий с гамма-вспышками велика, причем гамма-вспышки сопровождают наиболее мощные события: в 75% СПС с гамма-вспышками $J100 > 0.3$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$. В 67% событий без гамма-вспышек $J100 < 0.1$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$. Можно видеть, что гамма-излучение от протонных событий с $J100 < 1$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$ слишком слабое и практически не регистрируется телескопом Ферми.

Для анализа источников СПС были взяты только вспышки и КВМ, которые были отмечены в [14] как главные. Средний рентгеновский балл родительских вспышек СКЛ [15], совпадающих с гамма-вспышками, – X2.3, значительно выше,

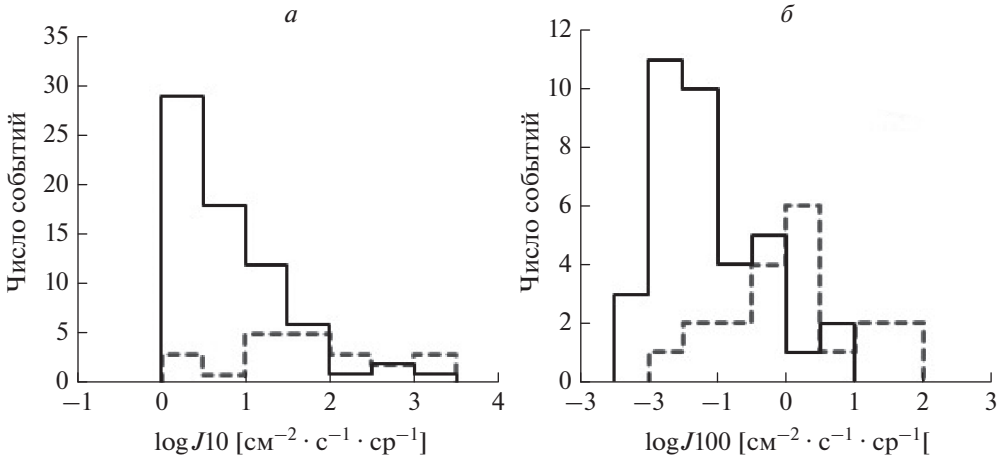

Рис. 1. Распределения СПС по потоку протонов в максимуме временного профиля для протонов с $E \geq 10$ МэВ (*а*), для протонов с $E \geq 100$ МэВ (*б*). Сплошные линии относятся к событиям без гамма-вспышек, штриховые линии – к событиям с гамма-вспышками.

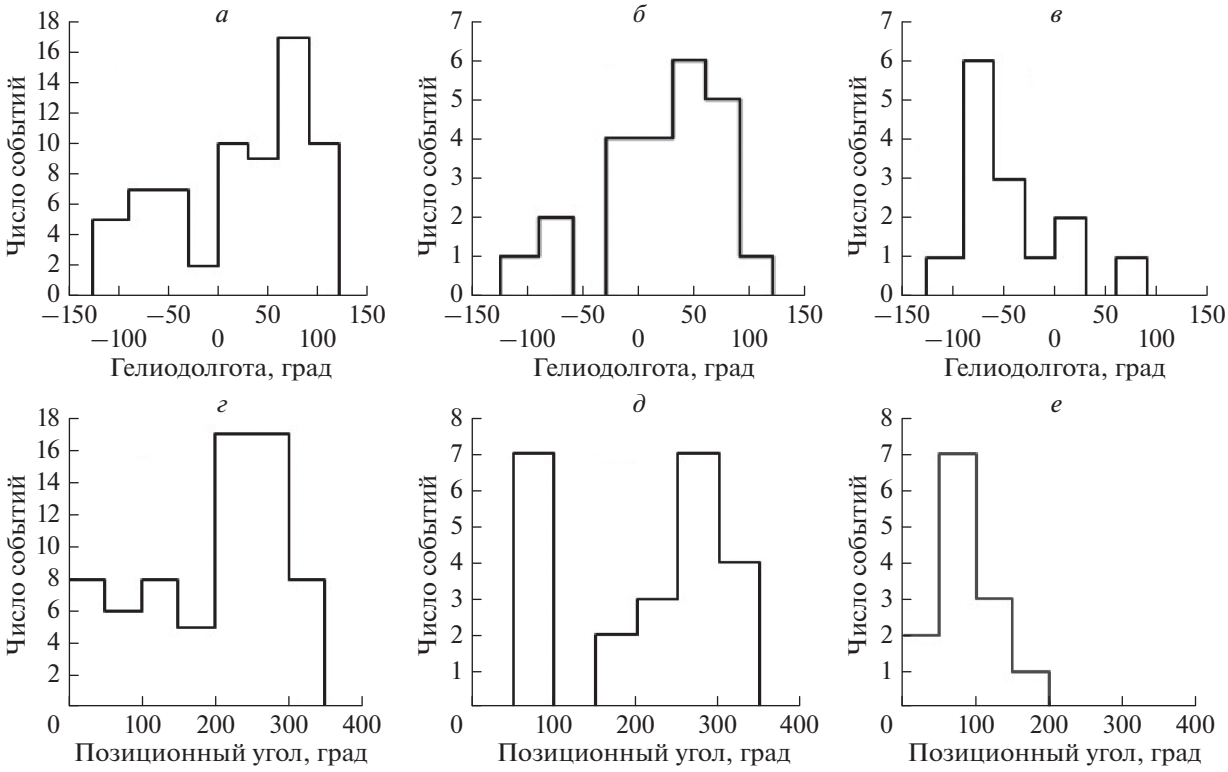

Рис. 2. Верхняя панель: долготные распределения родительских вспышек для СПС без гамма-вспышек (*а*), для событий, где были СКЛ и гамма-вспышки (*б*), для гамма-вспышек без СКЛ (*в*). Нижняя панель: распределения значений позиционных углов КВМ для СПС без гамма-вспышек (*г*), КВМ событий, где были СПС и гамма-вспышки (*д*), КВМ с гамма-вспышками без СКЛ (*е*).

чем для СКЛ без гамма-вспышек – M4.4. В то же время для гамма-вспышек без СКЛ средний балл рентгеновских вспышек X1.2. Скорость КВМ [16] демонстрирует аналогичные результаты: для совпадающих событий 1650 ± 135 км · с$^{-1}$, для СКЛ без гамма-вспышек 1060 ± 140 км · с$^{-1}$, для гамма-вспышек без СКЛ 1220 ± 160 км · с$^{-1}$. Таким образом, отсутствие гамма-вспышки в событии СКЛ может объясняться слабым источником, что является вполне ожидаемым результатом.

На рис. 2 показаны долготные распределения источников СПС и гамма-вспышек. Для СКЛ распределения на рис. 2*а* и 2*б* качественно одинаковы: максимум СПС происходит в западном полушарии Солнца, где наибольшая вероятность соединения наблюдателя с родительской вспышкой. Для гамма-вспышек без СКЛ (рис. 2*в*) распределение имеет максимум в восточном полушарии. Это свидетельствует о том, что СКЛ могли сопровождать эти гамма-вспышки, но они не наблюдались на Земле. Дальнейшее подтверждение этого находим в распределении позиционных углов КВМ. Позиционный угол (*PA*) определяется как направление наиболее быстро движущегося сегмента КВМ. Он отсчитывается против часовой стрелки и, таким образом, КВМ, преимущественно движущиеся в сторону Земли, имеют *PA* > 180°. Рисунки 2*г* и 2*д* свидетельствуют, что подавляющее большинство КВМ-источников СКЛ двигаются преимущественно в сторону Земли, но поскольку большинство из них типа гало, Земля попадает в сферу влияния даже тех КВМ, которые движутся в другом направлении. Распределение позиционных углов КВМ для гамма-вспышек без СКЛ, имеет максимум <180°. Таким образом, с большой вероятностью, все гамма-вспышки сопровождаются выходом СКЛ в межпланетную среду, но из-за условий распространения СКЛ мы недостаточно эффективно регистрируем СПС, если активная область, где произошло энерговыделение, находилась далеко от долготы соединения и КВМ, сопровождающий гамма-вспышку, двигался в сторону, противоположную Земле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С большой вероятностью все гамма-вспышки сопровождаются выходом СКЛ в межпланетное пространство. В тех случаях, когда СКЛ не были зарегистрированы, гамма-вспышки произошли в активной области, далекой от долготы соединения с Землей и соответствующий КВМ распространялся не в сторону Земли.

75% солнечных протонных событий с максимальным потоком (J ($E \geq 10$ МэВ) ≥ 1 см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$) не сопровождается длительным гамма-излучением. Это события, в которых не наблюдались протоны с $E \geq 100$ МэВ и события со слабой интенсивностью таких протонов. В большинстве событий СКЛ, сопровождающихся гамма-вспышками, J ($\geq$100 МэВ) $\geq$ ≥ 0.3 см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ ср$^{-1}$.

Работа поддержана РФФИ (проект № 19-02-00264). Г.А. Базилевская благодарна за обсуждения в рамках проекта ISSI HEROIC “Анализ событий СКЛ высокой энергии” под руководством Докт. А. Папаиоанноу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ackermann M., Ajello M., Albert A. et al.* // Astrophys. J. 2014. V. 787. Art. No. 15.
2. *Pesce-Rollins M., Omodei N., Petrosian V. et al.* // Astrophys. J. Lett. 2015. V. 805. Art. No. L15.
3. *Share G.H., Murphy R.J., White S.M. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 869. Art. No. 182.
4. *Winter L.M., Bernstein V., Omodei N. et al.* // Astrophys. J. 2018. V. 864. Art. No. 39.
5. *Gopalswamy N., Mäkelä P., Yashiro S. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1332 Art. No. 012004.
6. *Gopalswamy N., Mäkelä P., Yashiro S. et al.* // Solar Phys. 2020. V. 295. Art. No. 18.
7. *De Nolfo G.A., Bruno A., Ryan J.M. et al.* // Astrophys. J. 2019. V. 879. Art. No. 90.
8. *Логачев Ю.И. (ред.)* Каталог солнечных протонных событий. 1970–1979 гг. М.: ИЗМИРАН, 1982. 184 с.
9. *Логачев Ю.И. (ред.)* Каталог энергетических спектров солнечных протонных событий 1970–1979 гг. М.: ИЗМИРАН, 1986. 236 с.
10. *Логачев Ю.И. (ред.)* Солнечные протонные события. Каталог, 1980–1986 гг. Данные наблюдений частиц и электромагнитных излучений. М.: МГК АН СССР, 1990. 160 с.
11. *Логачев Ю.И. (ред.)* Солнечные протонные события. Каталог, 1980–1986 гг. Временные профили интенсивности и энергетические спектры протонов, синоптические карты и схемы групп пятен. М.: МГК АН СССР, 1990. 204 с.
12. *Логачев Ю.И. (ред.)* Каталог солнечных протонных событий. 1987–1997 гг. М.: МГУ, 1998. 246 с.
13. *Логачёв Ю.И., Базилевская Г.А., Вашенюк Э.В. и др.* Каталог солнечных протонных событий 23-го цикла солнечной активности (1996–2008 гг.). Москва, 2016.
14. *Логачев Ю.И. Базилевская Г.А., Дайбог Е.И. и др.* Список солнечных протонных событий 24 цикла солнечной активности (2009–2019). Москва, 2020.
15. https://www.ngdc.noaa.gov/stp/space-weather/solar-data/solar-features/solar-flares/x-rays/goes/xrs.
16. https://cdaw.gsfc.nasa.gov/CME_list.

Some features of solar proton events and long-duration gamma-ray flares in the 24-th solar cycle

G. A. Bazilevskaya[a, *], E. I. Daibog[b], Yu. I. Logachev[b], N. A. Vlasova[b], E. A. Ginzburg[c], V. N. Ishkov[d, e], L. L. Lazutin[b], M. D. Nguyen[b], G. M. Surova[b], O. S. Yakovchouk[b]

[a] *Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

[c] *Fedorov Institute of Applied Geophysics, Moscow, 129128 Russia*

[d] *Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia*

[e] *Geophysical Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119296 Russia*

**e-mail: bazilevskayaga@lebedev.ru*

Comparison of solar proton events based on the Catalog of solar proton events in the 24-th solar cycle and solar events with long-duration high-energy gamma radiation based on measurements at the Fermi gamma-ray telescope is carried out. The sources of gamma-ray flares, which were not accompanied by solar protons, were located in the eastern hemisphere of the Sun, and the associated coronal mass ejections were moving not towards the Earth. Solar protons from such sources are usually not recorded by the terrestrial observer.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1189–1193

УДК 523.985

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ИНЖЕКЦИИ ПРОТОНОВ В СОЛНЕЧНЫХ ПРОТОННЫХ СОБЫТИЯХ ПО ИХ ВРЕМЕННОМУ ХОДУ

© 2021 г. Ю. П. Очелков*

Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт прикладной геофизики имени академика Е.К. Федорова, Москва, Россия
**E-mail: yur_och@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Предложен способ определения времени инжекции протонов с энергиями 10–100 МэВ в солнечных протонных событиях, обладающих свойством масштабного подобия. В таких событиях можно определить момент инжекции по временному ходу. На примере ряда событий показано, что инжекция протонов в них происходит при распространении коронального выброса масс в момент времени, когда он достигает расстояния один – полтора радиуса Солнца.

DOI: 10.31857/S0367676521080202

ВВЕДЕНИЕ

Определение момента инжекции протонов в солнечных протонных событиях (СПС) имеет большое значение в решении вопроса о том, где ускоряются солнечные протоны: в солнечных вспышках или при движении корональных выбросов масс (КВМ). Этот вопрос является важнейшим в физике солнечных космических лучей и до сих пор не решен [1, 2]. Существуют различные точки зрения и различные подходы к его решению. Обычно исследуется начальная стадия СПС и по первому приходу протонов делаются попытки определить момент инжекции протонов в область свободного распространения [3, 4]. Недостатки такого подхода: использование только одного измерения для решения задачи и трудности определения времени распространения частиц от Солнца до Земли. Другой подход – определение момента инжекции по временному ходу – также встречается с трудностями, так как временные ходы событий СПС отличаются большим разнообразием из-за многообразия условий распространения частиц, и, поэтому, отсутствует достаточно хорошая их аппроксимация. В [5] было показано, что существуют события с достаточно простым временным ходом, который описывается функцией, одинаковой для всех энергий и событий и содержащей только один временной параметр. Это означает, что существует целый ряд событий, временной ход которых обладает свойством масштабного подобия (для энергий от 10 до 100 МэВ), что позволяет определять момент инжекции протонов в этих событиях по их временному ходу.

МАСШТАБНО-ПОДОБНЫЕ СОБЫТИЯ

Если временной ход зависит от одного временного параметра, то его можно записать в виде:

$$J(t) = J_m(E) f(t, \tau_1, \alpha(E)). \quad (1)$$

В (1) $J(t)$ – наблюдаемый поток протонов на орбите Земли, $J_m(E)$ – поток протонов в максимуме события, f – безразмерная функция, зависящая от одного макроскопического временного параметра τ_1. В общем виде существует также зависимость от энергии протонов в виде параметра $\alpha(E)$. В [5] было показано, что зависимость от энергии отсутствует: $\alpha(E) = \mathrm{const}(E)$ (по крайней мере, в диапазоне энергий от 10 до 100 МэВ). В этом случае можно говорить о существовании масштабного подобия и перейти к безразмерным переменным: $x = t/\tau_1$ и J/J_m (см. также [6]). Тогда временные профили таких событий будут описываться функцией одной переменной x для всех энергий из указанного выше диапазона. В качестве параметра τ_1 удобно выбрать интервал времени от момента инжекции T_{inj} протонов до момента времени достижения максимума в протонном событии T_m: $\Delta T_m = T_m - T_{inj}$.

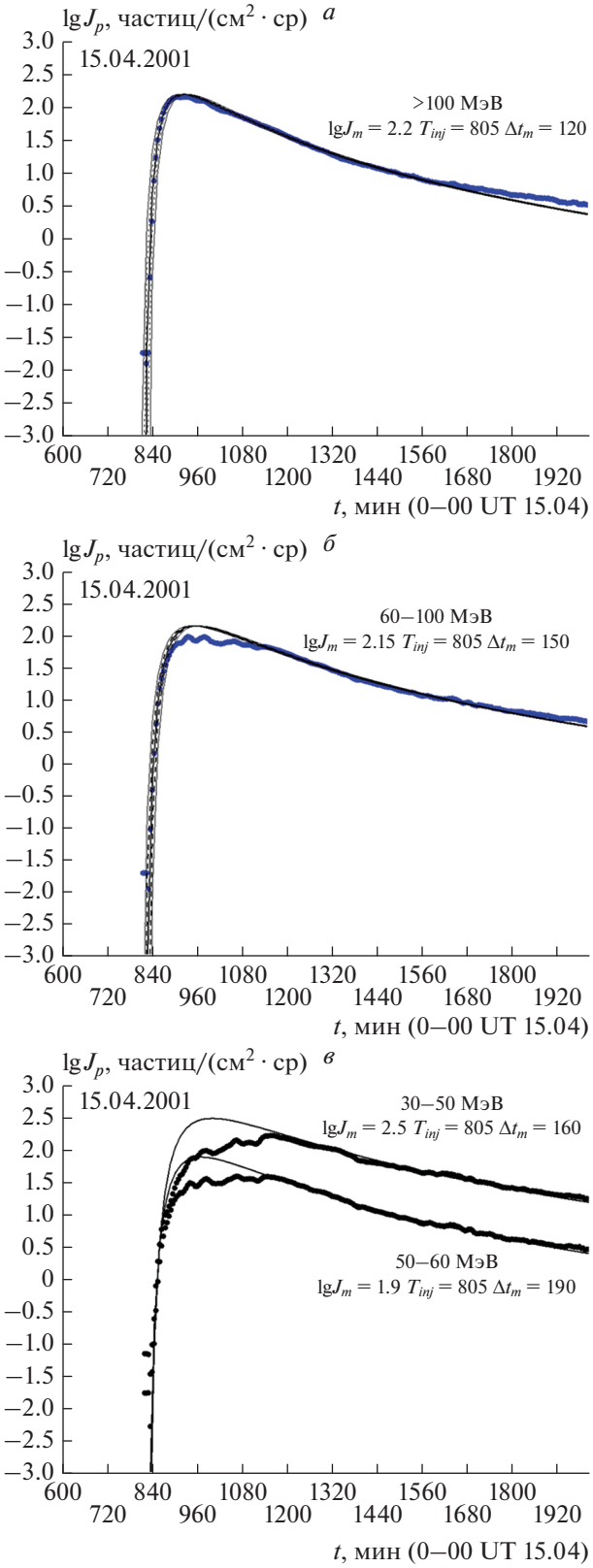

Рис. 1. Аппроксимация временного хода события 15.04.2001. Точки – экспериментальные данные, жирная линия – зависимость (2), по которой определялось T_{inj}. Пунктир для (*а*) и (*б*) – зависимости (2) для $T_{inj} \pm 5$ мин, тонкие линии для (*а*) и (*б*) – зависимости (2) для $T_{inj} \pm 10$ мин.

В [5] показано, что временной профиль масштабноподобных событий хорошо описывается функцией:

$$\lg J(t) = \\ = \lg J_m - 3\left(\lg\frac{t-T_{inj}}{\Delta T_m} - \left(1-\frac{\Delta T_m}{t-T_{inj}}\right)\Big/\ln 10\right). \quad (2)$$

Такая зависимость соответствует диффузионному распространению протонов в двумерном пространстве с коэффициентом диффузии, зависящим от расстояния r по степенному закону с показателем степени, равным 1 для всех энергий (от 10 до 100 МэВ).

Следует отметить, что масштабно-подобный временной ход часто искажается возмущениями особенно для малых энергий. На фазе максимума эти возмущения могут быть объяснены длительной инжекцией протонов [5], приводящей как бы к срезанию вершины кривой (см. рис. 1*б*, 1*в*), а на фазе спада влиянием ударной волны от КВМ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ИНЖЕКЦИИ ДЛЯ КОНКРЕТНЫХ СОБЫТИЙ

Аппроксимация реальных временных ходов с помощью зависимости (2) осуществлялась путем подбора параметра T_{inj}, при котором совпадение кривых (реального временного хода и аппроксимирующего) будет наилучшим. Из рис. 1*а*, 1*б* и 2*а*, 2*б* видно, что T_{inj} при этом можно определить с точностью ±5 мин. При этом нельзя использовать данные по интегральным энергетическим каналам, так как масштабное подобие справедливо для потоков протонов с определенной энергией.

С целью определения времени инжекции протонов в протонных событиях были построены временные ходы для следующих событий СПС: 4.11.1997, 6.11.1997, 15.04.2001, 20.05.2001, 13.12.2006 (17 временных ходов для разных энергий), обладающих свойством масштабного подобия, и в которых возмущения временного хода проявляются слабо. На рис. 1 и 2 приведены временные ходы для событий 15.04.2001, 13.12.2006 для разных энергий протонов. Как видно из рисунков, зависимость (2) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при одинаковом времени инжекции для всех энергий.

Для исследования временных ходов и анализа момента инжекции были использованы следующие данные: данные по потокам протонов с КА GOES с пятиминутным усреднением [7] (данные для каналов 10–30, 30–50, 50–60 и 60–100 МэВ получены путем вычитания данных интегральных каналов 10, >30, >50, >60, >100 МэВ); данные по мягкому рентгеновскому излучению с КА

GOES (диапазон 0.1–0.8 нм) с минутным временным разрешением [7]); данные по жесткому рентгеновскому излучению RHESSI [8]; данные по КВМ (CME) [9]; время инжекции релятивистских протонов, рассчитанное по первому их приходу, взято из [3] (это время с точностью до погрешностей совпадает с результатами [4] для событий 15.04.2001 и 13.12.2006). Все интенсивности потоков протонов в част. · см$^{-2}$ · с$^{-1}$ · ср$^{-1}$, все временные параметры в минутах; на всех рисунках ось X – время в мин, начало отсчета – 00 UT для суток начала протонного события. Для всех величин, определяемых по электромагнитному излучению, время соответствует времени на Солнце. Характерные времена для КВМ получены путем экстраполяции данных коронографов C2 и C3 LASCO.

В табл. 1 для каждого из событий приведены параметры $\lg J_m$, ΔT_m и T_{inj}, рассчитанные при экстраполяции временных ходов для разных энергий протонов (колонки 10–12). Из рис. 1 и 2 видно, что ошибка в определении T_{inj} не превышает 5 мин. В 4-ой колонке таблицы 1 приведено время максимума мягкой рентгеновской вспышки, в 5-ой – время ее начала, в 6-ой – время старта КВМ, в 7-ой – время достижения КВМ расстояний равных радиусу Солнца (R_s) и удвоенному радиусу Солнца, в 8-ой – время инжекции релятивистских протонов.

Как следует из полученных результатов, время инжекции протонов для всех 17 временных ходов (выделено жирным шрифтом) совпадает (с указанной точностью в 5 мин) со временем достижения КВМ расстояния $r = (1–2)R_s$ и не совпадает с другими характерными временами солнечной вспышки: $T_{sx,start}$, $T_{sx,max}$, T_{HXmax} (для события 13.12.2006 оно равно 151 мин).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показало проведенное исследование, для всех 5 событий (4.11.1997, 6.11.1997, 15.04.2001, 20.05.2001, 13.12.2006) инжекция протонов связана с КВМ и происходит в момент достижения КВМ расстояния в $(1–2)R_s$. Инжекция начинается для всех энергий в диапазоне от 10 до 100 МэВ практически одновременно (с точностью до 5 мин). Для протонов малых энергий часто наблюдается длительная инжекция (с характерным временем инжекции, сравнимым с временем достижения максимума временного хода). Имеется существенное различие найденного времени инжекции с временем инжекции релятивистских протонов, определенным по первым наблюдением прихода релятивистских протонов. Причины различия требуют дополнительного анализа.

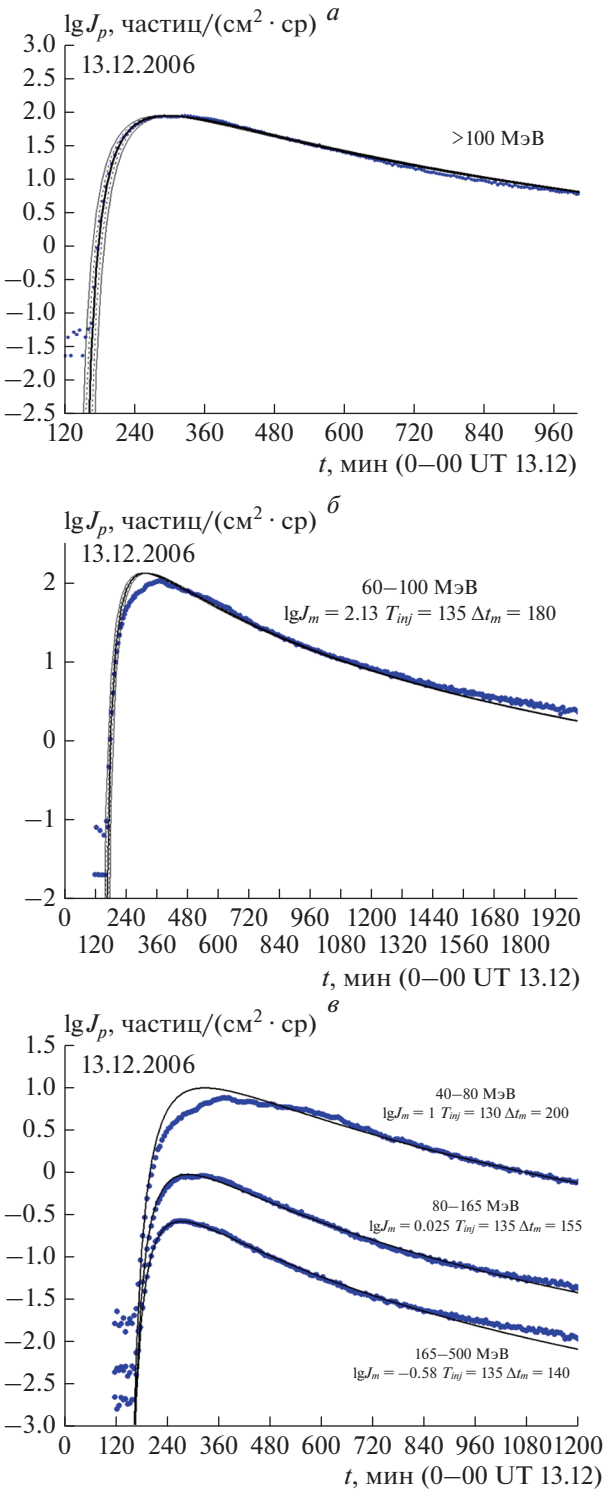

Рис. 2. Аппроксимация временного хода события 13.02.2006. Точки – экспериментальные данные, жирная линия–зависимость (2), по которой определялось T_{inj}. Пунктир для (*а*) и (*б*) – зависимости (2) для $T_{inj} \pm 5$ мин, тонкие линии для (*а*) и (*б*) – зависимости (2) для $T_{inj} \pm 10$ мин.

Таблица 1. Параметры протонных событий. Пояснения см. в тексте

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Дата	класс, балл	λ, ϕ, град	$T_{sx,start}$, мин	$T_{sx,max}$, мин	$T_{cme,start}$, мин	$T_{cme\ r=Rs}$ $T_{cme\ r=2Rs}$, мин	$T_{RP\ inj}$, мин	E_p, МэВ	$\lg J_m$, част./см^2 · с · ср	ΔT_m, мин	T_{inj}, мин
04.11.1967	X2.1 3B	S14 W34	350	347	300	318 340	–	>100 60–100	0.43 0.58	200 250	340 340
06.11.1997	X9.4 2B	S18 W63	707	703	682	690 698	726	>100 60–100 30–50	1.79 1.75 1.60	270 305 325	684 690 690
15.04.2001	X14.4 2B	S20 W84	822	818	794	802	827	>100 60–100 50–60 30–59	2.2 2.15 1.9 2.5	120 150 160 190	805 805 805 805
20.05.2001	M6.4 –	S18 W90	355	353	310	331 352	–	>100 60–100	0.1 0.15	215 255	337 340
13.12.2006	X3.4 4B	S07 W24	152	128	130	137	158	>100 60–100 50–60 40–80 80–165 165–500	1.95 2.13 1.9 1 0.025 –0.58	160 180 217 200 155 140	135 135 130 130 135 135

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cane H.V., Lario D.* // Space Sci. Rev. 2006. V. 123. P. 45.
2. *Trottet G., Samwel S., Klein K.-L. et al.* // Solar Phys. 2015. V. 290. No. 3. P. 819.
3. *Bazilevskaya G.A.* // Adv. Space Res. 2009. V. 43. P. 530.
4. *Reams D.V.* // Astrophys J. 2009. V. 706. P. 844.
5. *Очелков Ю.П.* // Гелиогеофиз. иссл. 2018. Т. 19. С. 47.
6. *Беловский М.Н., Очелков Ю.П.* // Геомагн. и аэроном. 1981. Т. 21. № 5. С. 793.
7. https://satdat.ngdc.noaa.gov/sem/goes/data/avg.
8. https://hesperia.gsfc.nasa.gov/rhessi3.
9. https://cdaw.gsfc.nasa.gov/CME_list.

Determination of the moment of proton injection in solar proton events by their time profile

Yu. P. Ochelkov*

Institute of Applied Geophysics, Moscow, 119517 Russia

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

We propose a method for determining the injection time of solar protons with energies of 10–100 MeV in solar proton events that have the property of scale similarity (scailing). It is shown that in such events it is possible to determine the time of injection by their time profile. It is shown by the example of a series of events that the injection of protons in them occurs when the coronal mass ejection propagates at the time when it reaches a distance of one or one and a half Solar radii.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1194–1197

УДК 521.4

НАЗЕМНОЕ ВОЗРАСТАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ НА ФАЗЕ СПАДА 24 СОЛНЕЧНОГО ЦИКЛА: СПЕКТРЫ И АНИЗОТРОПИЯ

© 2021 г. М. В. Кравцова[1], *, В. Е. Сдобнов[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия*

**E-mail: rina@iszf.irk.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

По данным наземных и спутниковых наблюдений интенсивности космических лучей на мировой сети станций методом спектрографической глобальной съемки исследованы вариации жесткостного спектра и анизотропия в период наземного возрастания интенсивности космических лучей 10 сентября 2017 г. Показано, что ускорение протонов в период этого события наблюдалось до жесткости ~5–7 ГВ.

DOI: 10.31857/S0367676521080147

ВВЕДЕНИЕ

За период 4–10 сентября 2017 г. было зарегистрировано 27 вспышек М-класса и 4 вспышки Х-класса, причем три из них: 4 сентября (М5.5), 6 сентября (Х 9.3) и 10 сентября (Х8.2) по данным коронографа SOHO/LASCO [1] сопровождались крупными корональными выбросами массы (КВМ) типа гало. Особый интерес исследователей вызвало мощное СПС, произошедшее 10 сентября 2017 г., после продолжительной прилимбовой вспышки балла Х8.2 (координаты расположения S09W92, время начала вспышки ~ в 15:38 UT, а основной выброс энергии вспышки наблюдался ~16:00 UT), породившей сверхбыстрый КВМ с линейной скоростью ~3136 км/с, например [2–4]. СПС было достаточно энергичным, чтобы сгенерировать ливень вторичных частиц в атмосфере Земли, который затем был зарегистрирован мировой сетью станций нейтронных мониторов (НМ) в виде GLE (наземное возрастание интенсивности космических лучей (КЛ)), записанное как GLE72 в базе данных [5]. В 24 солнечном цикле зарегистрировано всего два заметных возрастания интенсивности КЛ, и GLE72 стало вторым [6–8]. GLE72 также наблюдалось аппаратом, вращающимся вокруг Луны [9] и в дозиметрическом эксперименте на поверхности Марса [10].

10 сентября 2017 г. ~16:15 UT мировой сетью станций КЛ было зарегистрировано начальное повышение интенсивности нейтронной компоненты КЛ. Особенностью этого события является то, что оно произошло на фазе восстановления Форбуш-понижения, начавшегося после геомагнитной бури 7 сентября 2017 г. НМ, расположенный на ст. Форт Смит (R_c = 0.3 ГВ), первым (16:06–16:08 UT) зафиксировал прибытие высокоэнергичных частиц на Землю, а НМ на ст. Южный Полюс (R_c = 0.10 ГВ) зафиксировал это событие чуть позднее, но с наибольшей амплитудой (~8%). На высокогорных среднеширотных ст. Алматы (R_c = 6.69 ГВ) и Ломницкий Штит (R_c = = 3.84 ГВ) наблюдалось увеличение амплитуды вариаций КЛ менее 1%, что указывает на то, что на орбиту Земли пришли протоны, ускоренные до жесткостей свыше 6 ГВ.

Целью настоящей работы является получение энергетических спектров в широком диапазоне энергий и анизотропии КЛ в период GLE72.

ДАННЫЕ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа GLE в нерелятивистском диапазоне энергий использовались часовые данные измерений протонов на орбите Земли с космического аппарата (КА) GOES-15 [11] (протоны в 7 энергетических интервалах 0.8–4, 4–9, 9–15, 15–40, 40–80, 80–165 и 165–500 МэВ, при релятивистских энергиях – результаты обработки усредненных за часовые интервалы данные наземных измерений на мировой сети НМ (38 станции) [12].

Амплитуды модуляции отсчитывались от фонового уровня 6 сентября 2017 г. Выбор спокойного периода обусловлен тем, что в этот период по сравнению с периодом, когда наблюдалось GLE, электромагнитная обстановка в межпланетном пространстве и геомагнитная обстановка были спокойными, а спектр галактических КЛ наименее модулирован.

Анализ выполнен с применением метода СГС [13]. В отличие от существующих методов, метод СГС позволяет использовать для анализа весь имеющийся комплекс наземной регистрирующей аппаратуры (мировую сеть НМ, расположенных на разных уровнях в атмосфере Земли, а также наземные и подземные мюонные телескопы и т.д.). Метод СГС дает возможность, наряду с фазами первой и второй гармоник питч-угловой анизотропии, определять жесткостной спектр вариаций изотропной составляющей.

Для расчета дифференциальных спектров КЛ использовано выражение, полученное в рамках модели модуляции КЛ регулярными электромагнитными полями гелиосферы [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1*а* приведены временные хода часовых значений амплитуд вариаций нейтронной компоненты КЛ на отдельных НМ мировой сети в зависимости от пороговой жесткости геомагнитного обрезания; временной ход часовых значений интенсивности протонов, зарегистрированных на КА GOES-15 в трех энергетических диапазонах 40–80, 80–165 и 165–500 МэВ; рассчитанные методом СГС временной ход часовых вариаций изотропной составляющей интенсивности первичных КЛ с жесткостью 4 ГВ. Выбор жесткости 4 ГВ обусловлен с одной стороны близостью этой величины к жесткости геомагнитного обрезания в Иркутске (R_c = 3.64 ГВ), с другой стороны тем, что максимальные значения коэффициентов связи для среднеширотных станций находятся в пределах 3–6 ГВ, т.е. в этом диапазоне жесткостей корни системы уравнений при решении обратной задачи определяются с наименьшими погрешностями.

Из рис. 1*а* видно, что относительно выбранного уровня отсчета амплитуда эффекта в часовом осреднении на высокоширотной НМ Форт Смит (R_c = 0.30 ГВ) составляет ~6%, на среднеширотных НМ: Москва (R_c = 2.39 ГВ) – ~4% и Иркутск (R_c = 3.64 ГВ) – ~2%, Ломницкий Штит (R_c = 3.84 ГВ) амплитуда эффекта менее 1%.

Начиная с 16:00 UT 10 сентября (см. рис. 1*б*), потоки протонов на орбите Земли в диапазонах 40–80, 80–165 и 165–500 МэВ выросли на ~1.5–2 порядка по сравнению с потоками частиц в 15:00 UT.

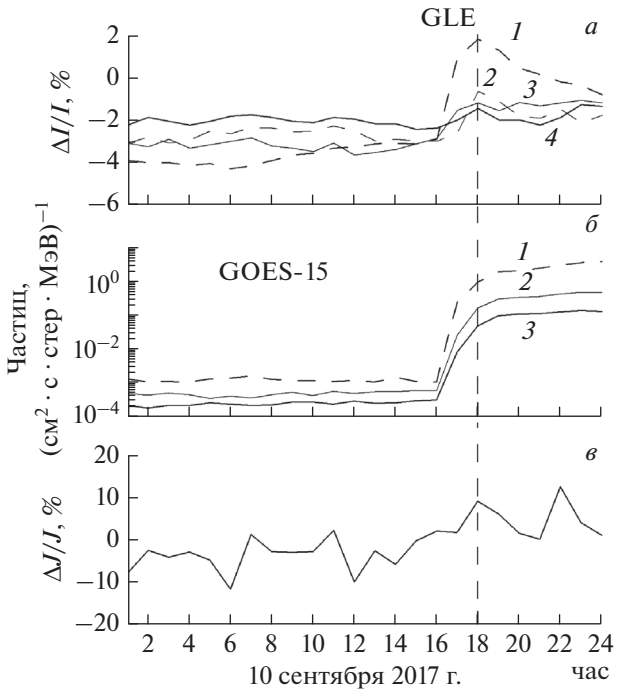

Рис. 1. Временной ход амплитуд вариаций нейтронной компоненты КЛ на отдельных станциях мировой сети (*1* – Форт Смит (R_c = 0.30 ГВ), *2* – Москва (R_c = 2.43 ГВ), *3* – Иркутск (R_c = 3.64 ГВ), *4* – Ломницкий Штит (R_c = 3.84 ГВ)) (*а*); временной ход интенсивности протонов, зарегистрированных на КА GOES-15 в трех энергетических диапазонах (*1* – 40–80, *2* – 80–165, *3* – 165–500 МэВ) (*б*); вариации изотропной составляющей интенсивности первичных КЛ с жесткостью 4 ГВ (*в*).

На рис. 1*в* видно, что поток протонов с жесткостью 4 ГВ на границе магнитосферы Земли в 18:00 UT увеличился на ~7% относительно потока в 17:00 UT.

Рассчитанные дифференциальные жесткостные спектры КЛ на орбите Земли в рамках модели [14] по данным измерений на КА GOES-15 и мировой сети НМ представлены на рис. 2*а*. Видно, что используемый вид спектра хорошо описывает наблюдаемую зависимость интенсивности КЛ от их жесткости. Дифференциальный жесткостной спектр СКЛ в этот период не описывается ни степенной, ни экспоненциальной функцией от жесткости частиц в широком диапазоне жесткостей. Однако эти спектры приближенно можно описать в узком диапазоне. Мы аппроксимировали полученные нами спектры КЛ степенной функцией по жесткости. По мере развития GLE спектры становятся более жесткими, если на начальной стадии данного события показатель спектра γ составляет порядка 7–10, к концу события – 4–5. Полученные нами значения показателя степени близки по величине к значениям, полученным в работе [6].

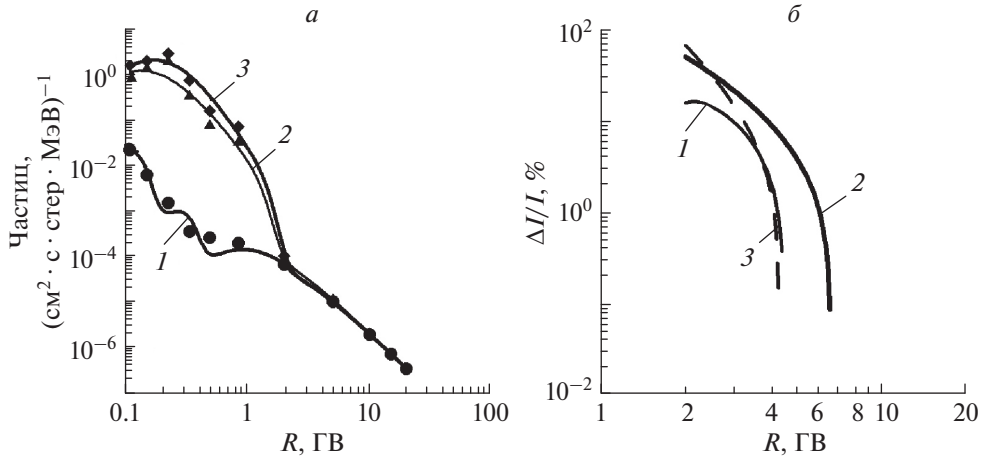

Рис. 2. Дифференциальные жесткостные спектры КЛ (кривые – результаты расчетов, значки – данные наблюдений) (*а*); жесткостные спектры вариаций КЛ в отдельные моменты времени развития GLE72 (*1* –16:00 UT, *2* – 18:00 UT, *3* – 20:00 UT) (*б*).

На рис. 2*б* представлены жесткостные спектры вариаций КЛ в последовательные моменты времени развития GLE72 относительно уровня 16:00–17.00 UT. Очевидно, что спектры вариаций КЛ не являются степенными. Максимальная жесткость ускоренных протонов в 18:00 UT (спустя два часа после GLE72) по результатам обработки данных мировой сети методом СГС составила ~7 ГВ. В последующие моменты этого события ускоренные частицы с жесткостью выше ~4–5 ГВ не наблюдаются.

10 сентября 2017 г. в 16:00–19:00 UT наблюдалась двунаправленная анизотропия с повышенной интенсивностью из направлений ~120°, ~8° и ~325°, ~18°. Появление A_2 свидетельствует о петлеобразной структуре ММП [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенных результатов можно сделать следующие выводы. Ускорение протонов в период GLE72 наблюдалось до жесткости ~7 ГВ. Спектры КЛ в период GLE72 в широком диапазоне не описываются ни степенной, ни экспоненциальной функцией от жесткости частиц. По мере развития GLE спектры становятся более жесткими, показатель спектра γ изменяется от 10 до 4. В распределении КЛ по направлениям прихода к Земле во время GLE присутствует вторая гармоника питч-углового распределения КЛ, появление которой свидетельствует о том, что в это время Земля находилась внутри КВМ с петлеобразной структурой ММП. Полученные результаты могут быть полезны при разработке моделей генерации СКЛ и их распространении до орбиты Земли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Ангара” http://ckp-rf.ru/ckp/3056/ и Уникальной научной установки “Российская национальная наземная сеть станций космических лучей” (Сеть СКЛ) [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://cdaw.gsfc.nasa.gov/CME_list/halo/halo.htms.
2. *Gopalswamy N., Yashiro S., Mäkelä P. et al.* // Astrophys. J. Lett. 2018. V. 863. No. 2. Art. No. L39.
3. *Seaton D.B., Darnel J.M.* // Astrophys. J. Lett. 2018. V. 852. Art. No. L9.
4. *Zhao M.-X., Le G.-M., Chi Y.-T.* // Astron. Astrophys. 2018. V. 18. No. 7. Art. No. 074.
5. http://gle.oulu.fi.
6. *Mishev A., Usoskin I., Raukunen O. et al.* // Solar Phys. 2018. V. 293. P. 136.
7. *Augusto C.R.A., Navia C.E., de Oliveira M.N. et al.* // Astron. Soc. Pac. 2019. V. 131. Art. No. 024401.
8. *Kurt V., Belov A., Kudela K. et al.* // Solar Phys. 2019. V. 294. No. 2. P. 22.
9. *Schwadron N.A., Rahmanifard F., Wilson J.* // Space Weather. 2018. V. 16. P. 289.
10. *Ehresmann B., Hassler D.M., Zeitlin C. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2018. V. 45. P. 5305.
11. http://satdat.ngdc.noaa.gov./sem/goes/data/new_avg.
12. www.nmdb.eu.
13. *Dvornikov V.M., Sdobnov V.E.* // Solar Phys. 1998. V. 178. No. 2. P. 405.
14. *Дворников В.М., Кравцова М.В., Сдобнов В.Е.* // Геомагн. и аэроном. 2013. Т. 53. № 4. С. 457; *Dvornikov V.M., Kravtsova M.V., Sdobnov V.E.* // Geomagn. Aeronomy. 2013. V. 53. No. 4. P. 430.
15. https://ckp-rf.ru/usu/433536.

Ground-level enhancement in cosmic ray intensity at the decay phase of 24 solar cycle: spectra and anisotropy

M. V. Kravtsova[a], *, V. E. Sdobnov[a]

[a] *Institute of Solar-Terrestrial Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: rina@iszf.izk.ru*

Based on data of ground-based and satellite observations of cosmic ray intensity at the worldwide network of stations, rigidity spectrum variations and anisotropy during the ground-level enhancement in cosmic ray intensity on September 10, 2017 were investigated using the spectrographic global survey method. It was shown that during this event proton acceleration to rigidity ~5–7 GV was observed.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1198–1200

УДК 524.1

РАСЧЕТ ПРОХОЖДЕНИЯ СОЛНЕЧНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ЧЕРЕЗ АТМОСФЕРУ ЗЕМЛИ ДЛЯ СОБЫТИЯ GLE № 69

© 2021 г. Е. А. Маурчев[1, *], Ю. В. Балабин[1], А. В. Германенко[1], Б. Б. Гвоздевский[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Полярный геофизический институт", Апатиты, Россия*

**E-mail: maurchev1987@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Представлен частный случай моделирования прохождения космических лучей через атмосферу Земли для события возрастания приземного фона, произошедшего 20 января 2005 г. Показаны высотные профили ионизации, полученные при расчетах прохождения солнечных протонов с энергетическими спектрами, соответствующими быстрой и медленной компоненте.

DOI: 10.31857/S0367676521080184

ВВЕДЕНИЕ

Событиями GLE (Ground level enhancement) называется явление возрастания скорости счета нейтронных мониторов, возникающее вследствие увеличения числа протонов (в основном с энергией до 10 ГэВ) в потоке первичных космических лучей (КЛ). Этому явлению, естественно, сопутствует увеличение скорости образования пар ионов на высотах от 0 до 80 км. Ранее в ПГИ была разработана методика, позволяющая получать энергетические спектры во время событий GLE методом решения обратной задачи с использованием данных сети станций нейтронных мониторов [1]. Полученные спектры применяются нами как входные параметры при моделировании программным комплексом RUSCOSMICS прохождения частиц через атмосферу Земли, в ходе которого получаются точные оценки скорости образования пар ионов, в частности в области высоких широт. В этой работе представлен такой результат, полученный для события, GLE № 69, которое произошло 20.01.2005. Проводится анализ полученных профилей скорости счета, принимая во внимание особенности, обусловленные характеристиками спектра первичных частиц.

Основными частицами, входящими в состав первичных солнечных космических лучей (СКЛ), являются протоны, их доля составляет до 90%. Оставшаяся часть состоит из электронов и ядер с зарядовым числом $Z \geq 2$. Вторгаясь в вещество атмосферы Земли эти частицы испытывают серии взаимодействий (в основном, с ядрами азота и кислорода), теряя свою энергию как на электромагнитные потери, так и на ядерные реакции, в ходе которых рождаются целые каскады вторичных частиц (электроны, протоны, нейтроны, пионы, каоны, мюоны, гамма-кванты) [2].

Современный подход к исследованию частиц вторичных КЛ в атмосфере Земли включает в себя как экспериментальные методы [3], так и численное моделирование, например [4, 5]. В ПГИ был разработан специальный модуль RUSCOSMICS [6, 7], позволяющий детально изучать характеристики каскадов КЛ и получать их в виде количественных значений энергетических спектров, высотных кривых, а также вклада в скорость ионообразования. В этой работе представлен результат для частного случая, когда в качестве входных значений модели используется спектр СКЛ, соответствующий событию GLE № 69 для времени 7.00 UT и 8.00 UT.

МЕТОДИКА

Применяемый в работе модуль программного комплекса RUSCOSMICS для расчета прохождения частиц КЛ через атмосферу Земли разработан как самостоятельная модель, в основе которой лежат классы и методы пакета для разработки программ GEANT4 [8]. Такой подход позволяет использовать принцип наследования и реализовывать возможности создания геометрии, описания процессов взаимодействий, а также генерировать первичные частицы с заданными энергетическими характеристиками. Атмосфера Земли моделировалась в виде столба воздуха с распределением ее физических параметров по высоте (например, элементы в количестве 5% от общей мас-

сы в каждом слое), значения получаются при помощи эмпирической модели атмосферы Земли NRLMSISE-00 [9]. В совокупности с алгоритмами оптимизации это дает существенный вклад в уменьшение потребления расчетных мощностей и увеличение скорости вычислений до нескольких раз. В зависимости от заданной широты и долготы также вычисляется необходимое значение жесткости геомагнитного обрезания с использованием модели IGRF [10], конкретно для представленной работы эти параметры составляют 65.57 с.ш., 33.39 в.д. и $R_{cutoff} = 0.65$ ГВ.

Модельный источник первичных частиц реализуется при помощи специально разработанной нами программы, в которой есть код для чтения файлов данных и обработчик для создания необходимой функции плотности вероятности, соответствующей энергетическому спектру первичных КЛ. Как уже было сказано выше, модель атмосферы Земли задается в виде столба воздуха высотой 80 км. На верхней границе размещается генератор частиц, вектор скорости которых направлен перпендикулярно в нижнюю полусферу.

Прохождение через атмосферу и взаимодействие частиц с веществом реализуется при помощи набора моделей QGSP_BERT_HP (стандартные электромагнитные процессы, для адронов с энергией выше 10 ГэВ – кварк-глюонная струнная модель (QGS – Quark-Gluon String) [11], каскады Бертини для адронов с энергией ниже 10 ГэВ (BERT – Bertini cascades) [12], специальные наборы сечений для расчета взаимодействия нейтронов при низких энергиях 0.025 эВ–20 МэВ (HP – High Precision) [13]), который официально рекомендован разработчиками GEANT4 для решения задач астрофизики КЛ. Накопление и обработка информации о потоках вторичных КЛ в модели осуществляется на разных высотах, для этой работы – через каждый километр. Также нами реализован код, позволяющий производить вывод результата в виде гистограмм.

ВХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Были проведены расчеты для потока протонов ГКЛ, суммированных с потоком протонов СКЛ во время события GLE № 69. Энергия протона, который испускает источник первичных частиц, выбирается случайно в соответствии с заданным спектром. Для этого сам дифференциальный спектр, нормированный к единице, выступает в качестве нормализованной функции плотности вероятности и является основной характеристикой. Для случая, рассматриваемого в этой статье, используются данные, полученные при помощи методики, разработанной в ПГИ г. Апатиты [1].

На фазе роста профиля возрастания и в максимуме энергетический спектр СКЛ имеет экспоненциальную форму, а питч-угловое распределение достаточно узкое, менее 90 град. На фазе спада энергетический спектр СКЛ становится степенным, а питч-угловое распределение уширяется вплоть до изотропии. Такое поведение СКЛ, как показывает обработка многих событий GLE, типично для СКЛ, так что эти две формы спектра были выделены в быструю (PC) и медленную (DC) компоненты соответственно [1]. Таким образом, в том случае, когда моделируется прохождение протонов СКЛ через атмосферу Земли, каждая компонента выражается через набор формул:

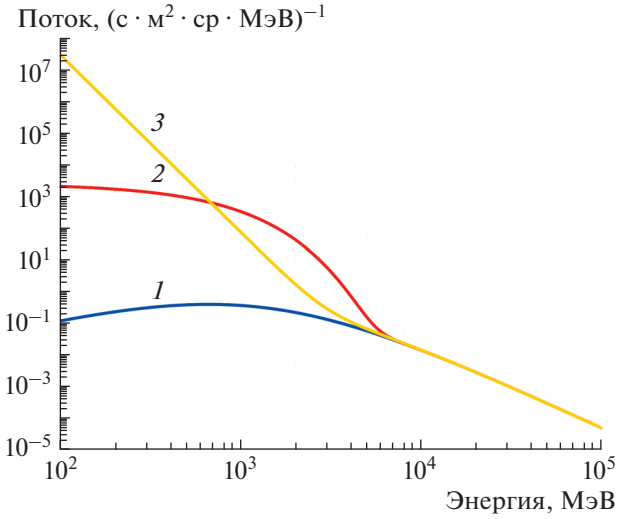

Рис. 1. Дифференциальные по энергии спектры протонов первичных КЛ, полученные по данным сети наземных станций НМ, используемые как входные параметры для расчета скорости ионообразования в атмосфере Земли во время события GLE № 69. *1* – ГКЛ, *2* – ГКЛ + СКЛ(PC), *3* – ГКЛ + СКЛ(DC). Время начала быстрой компоненты (PC) – 7.00 UT, медленной (DC) – 8.00 UT.

$$\left.\begin{aligned} J_{PC} &= J_0 \exp\left(-E/E_0\right) \\ J_{DC} &= J_1 E^{-\gamma} \end{aligned}\right\}, \qquad (1)$$

где для события GLE69 $J_0 = 1.5 \cdot 10^5$, $E_0 = 0.72$, $J_1 = 7.5 \cdot 10^4$, $\gamma = 6.2$, результирующие спектры представлены на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием дифференциальных энергетических спектров, представленных на рис. 1, и высотных профилей скорости ионизации, представленных на рис. 2, в этой работе показано что для PC, быстрой компоненты СКЛ, характерно почти пропорциональное увеличение числа образования пар ионов относительно ГКЛ, лишь с небольшим смещением максимума профиля по высоте (максимальное увели-

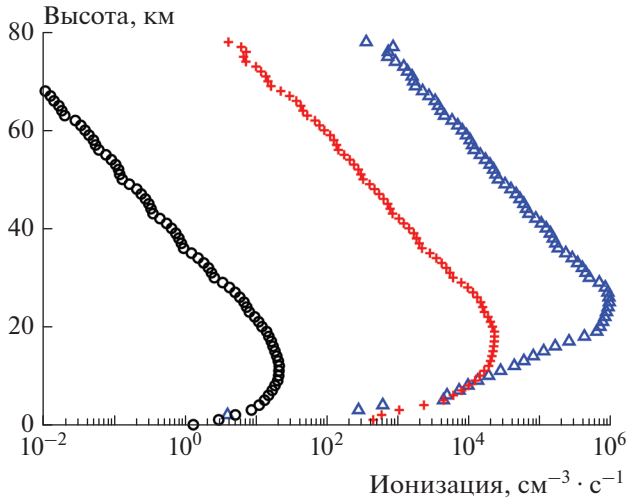

Рис. 2. Высотные профили скорости ионизации атмосферы Земли частицами КЛ во время события GLE № 69 в случае моделирования прохождения через атмосферу Земли протонов с использованием спектра для медленной компоненты (треугольники), быстрой компоненты (крестики) и ГКЛ (кружки).

чение потока на высоте 10–15 км на два порядка). Для DC ситуация другая, поскольку большое количество не испытывающих ядерные взаимодействия первичных частиц с низкой энергией вызывает пропорциональный рост ионизации со смещением максимума вверх (увеличение потока на четыре порядка со смещением максимума на высоту 20–25 км).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 18-77-10018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vashenyuk E.V., Balabin Yu.V., Gvozdevsky B.B. et al.* // Astrophys. Space Sci. Trans. 2011. V. 7. No. 4. P. 459.
2. *Дорман Л.И.* Экспериментальные и теоретические основы астрофизики космических лучей. М.: Наука, 1975. 462 с.
3. *Stozhkov Yu.I., Svirzhevsky N.S., Bazilevskaya G.A. et al.* // Adv. Space Res. 2009. V. 44. No. 10. P. 1124.
4. *Usoskin I.G., Kovaltsov G.A., Mironova I.A.* // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. Art. No. D10302.
5. *Velinov P.I.Y., Balabin Yu.V., Maurchev E.A.* // Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 2017. V. 70. No. 4. P. 545.
6. *Маурчев Е.А., Балабин Ю.В., Гвоздевский Б.Б., Вашенюк Э.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 5. С. 711; *Maurchev E.A., Balabin Yu.V., Gvozdevskii B.B., Vashenyuk E.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 5. P. 657.
7. *Маурчев Е.А., Балабин Ю.В.* // Солн.-земн. физ. 2016. Т. 2. № 4. С. 3; *Maurchev E.A., Balabin Yu.V.* // Solar-Terr. Phys. 2016. V. 2. No. 4. P. 3.
8. *Agostinelli S., Allisonas J., Amako K. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2003. V. 506. P. 250.
9. *Picone J.M., Hedin A.E., Drob D.P. et al.* // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. No. A12. P. 1468.
10. *Thébault E., Finlay C.C., Beggan C.D. et al.* // Earth Planet Sp. 2015. V. 67. No. 79. P. 1.
11. *Amelin N.S., Gudima K.K., Toneev V.D. et al.* // Sov. J. Nucl. Phys. 1990. V. 51. P. 327.
12. *Heikkinen A., Stepanov N., Wellish J.P. et al.* // arXiv: nucl-th/0306008. 2003.
13. *Garny S., Leuthold G., Mares V., Paretzke H.G., Ruhm W.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2009. V. 56. No. 4. P. 2392.

Calculation of solar cosmic rays propagation through the Earth's atmosphere for the GLE no. 69 event

E. A. Maurchev[a], *, Yu. V. Balabin[a], A. V. Germanenko[a], B. B. Gvozdevskiy[a]

[a] *Polar Geophysical Institute, Apatity, 184209 Russia*

**e-mail: maurchev1987@gmail.com*

We study a special case of modeling the cosmic ray's passage through the Earth's atmosphere for the event of the ground level enhancement that occurred on January 20, 2005. The ionization profiles obtained from calculation are shown for different components of the secondary cosmic rays, such as electrons, positrons. muons, protons.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1201–1204

УДК 523.4-852

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА УСКОРЕНИЯ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ВО ВРЕМЯ СОЛНЕЧНЫХ ВСПЫШЕК ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ В ТОКОВОМ СЛОЕ СОЛНЕЧНОЙ КОРОНЫ

© 2021 г. А. И. Подгорный[1, *], И. М. Подгорный[2], А. В. Борисенко[1], Э. В. Вашенюк[3], Ю. В. Балабин[3], Н. С. Мешалкина[4], Б. Б. Гвоздевский[3]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт астрономии Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Полярный геофизический институт, Апатиты, Россия*

[4]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия*

**E-mail: podgorny@lebedev.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 12.03.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

И.М. Подгорным предложена электродинамическая модель солнечной вспышки, объясняющая ее основные наблюдательные проявления. Ускорение солнечных космических лучей происходит вдоль особой линии магнитного поля токового слоя электрическим полем $\vec{E} = -\vec{V} \times \vec{B}/c$. Поля находятся магнитогидродинамическим моделированием над активной областью, в реальном масштабе времени, которое может быть осуществлено только при помощи параллельных вычислений.

DOI: 10.31857/S0367676521080226

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные космические лучи (СКЛ) представляют собой потоки заряженных ускоренных частиц до энергий ~20 ГэВ, главным образом протонов, появляющихся во время солнечных вспышек. Однако только ~30% самых мощных вспышек рентгеновского класса X вызывают появление СКЛ. Прогноз появления СКЛ представляет важную практическую задачу, поскольку они могут вызвать облучение космонавтов. Поскольку СКЛ вызываются солнечными вспышками, для изучения физики этого явления и улучшения качества его прогноза, необходимо одновременно изучать процессы, происходящие во время солнечных вспышек и процессы ускорения заряженных частиц.

Вспышки происходят над активными областями (АО) на высотах 15000–30000 км. Это доказано измерениями теплового рентгеновского излучения вспышек на лимбе [1], неизменностью магнитного поля на солнечной поверхности [2], и другими наблюдениями [3]. Основной вспышечный процесс высоко в короне может быть объяснен механизмом С.И. Сыроватского [4]: накоплением магнитной энергии в поле токового слоя, который образуется в окрестности особой линии магнитного поля X-типа и в ходе квазистационарной эволюции переходит в неустойчивое состояние. Освобождение энергии сопровождается наблюдаемыми проявлениями вспышки, которые объясняются электродинамической моделью вспышки, предложенной И.М. Подгорным [5]. Модель разработана на основании результатов наблюдений и численного МГД моделирования и использует аналогии с электродинамической моделью суббури, предложенной ранее ее автором [6]. Жесткое пучковое рентгеновское излучение на поверхности солнца во время вспышки объясняется торможением в нижних плотных слоях солнечной атмосферы потоков электронов, ускоренных в продольных токах, вызванных электрическим полем Холла в токовом слое.

УСКОРЕНИЕ СОЛНЕЧНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ВО ВРЕМЯ ВСПЫШКИ. НЕОБХОДИМОСТЬ ПРОВЕДЕНИЯ МГД МОДЕЛИРОВАНИЯ ВСПЫШЕЧНОЙ СИТУАЦИИ В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

Солнечные космические лучи ускоряются в токовом слое индукционным электрическим по-

лем, вызванным быстрым изменением магнитного поля во время вспышечного процесса [7]. Это электрическое поле есть $\vec{E} = -\vec{V} \times \vec{B}/c$ для скорости втекания в слой и магнитного поля слоя. Для типичных скорости втекания в токовый слой $V = 2 \cdot 10^7$ см/с, магнитного поля $B = 100$ Гс и длины слоя $l = 10^9$ см частица наберет энергию 20 ГэВ. Спектр СКЛ для вспышки Бастилия 14.07.2000 [5], найденный расчетом траекторий частиц в электрическом и магнитном поле, полученном МГД моделированием в солнечной короне над АО [8], совпал со спектром, полученным наблюдениями на мировой сети нейтронных мониторов. Выполняемая работа необходима для исследования механизма генерации и распространения СКЛ и их прогноза, которое включает:

1) Изучение механизма солнечной вспышки и положения вспышки в короне над активной областью путем численного МГД моделирования вспышечной ситуации в солнечной короне над активной областью, при котором наблюдаемое на солнечной поверхности распределение магнитного поля берется в качестве граничных условий.

2) Изучение механизма ускорения частиц во время вспышки и возможности их выхода из области сильного магнитного поля в короне путем расчета траекторий частиц в электрическом и магнитном полях, полученных в результате МГД моделирования.

3) Поскольку нет информации о плазменных неоднородностях, а, следовательно, коэффициент диффузии в уравнении распространения ускоренных частиц неизвестен, прогноз появления в межпланетном пространстве космических лучей, способных вызвать облучение космонавтов, предполагается проводить на основании времен прихода, полученных И.М. Подгорным [9] при помощи анализа наблюдательных данных.

При выполнении МГД моделирования никаких предположений о механизме вспышки при постановке задачи не делалось [10]. Для того, чтобы ускорить расчет была специально разработана абсолютно неявная конечно-разностная схема, консервативная относительно магнитного потока [7, 10, 11]. Несмотря на применение разработанных методов, провести МГД моделирование в короне на обычном компьютере удалось только в сильно сокращенном (в 10^4 раз) масштабе времени. Для получения более точных конфигураций магнитного и электрического полей для последующего изучения ускорения СКЛ путем расчета траекторий частиц необходимо проводить МГД моделирование в реальном масштабе времени.

Появление СКЛ не для всех мощных вспышек объясняется невозможностью выхода ускоренных в слое частиц из магнитного поля короны, окружающего токовый слой [12]. Поэтому проведение МГД моделирования в реальном масштабе времени необходимо, также, для выяснения возможности выхода ускоренных частиц путем расчета их траекторий в точно определенных полях, окружающих токовый слой. Как показали расчеты, МГД моделирование в реальном масштабе времени потребовало бы 8 лет расчета. Возникает необходимость применения суперкомпьютера со многими вычислительными потоками, что требует распараллеливания численного решения.

МЕТОДЫ МГД МОДЕЛИРОВАНИЯ В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

Время расчета эволюции поля и плазмы в солнечной короне определяется: 1) величиной шага по времени, при которой схема остается устойчивой; 2) количеством итераций; 3) временем расчета одной итерации. Благодаря выбору математического метода (параметров разностной схемы), вычислительного оборудования и математического обеспечения (современные графические платы GPU для распараллеливания вычислений V100 (Volta-100), P100 (Pascal-100), Titan-100) и многочисленным оптимизациям алгоритма распараллеливания вычислений (минимизация пересылок массивов между графической картой и основной памятью компьютера, поблочное распараллеливание на сетке) удалось получить время расчета эволюции в течении суток над АО 21 сут (при менее благоприятных условиях оно может быть увеличено на 7–10%). Для прогноза это время должно быть меньше суток, следовательно, нужно работать над дальнейшей оптимизацией, для чего есть резервы.

ОБРАЗОВАНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ ПОЛЯ X-ТИПА

Рисунок 1 дает представление об эволюции распределения плотности тока и поля скоростей в центральной плоскости расчетной области. Эволюция магнитного поля, описываемая результатами МГД моделирования в реальном масштабе времени, приводит к появлению максимумов плотности тока с конфигурацией поля и течением плазмы, представленными на рис. 2 для 3-го максимума в момент 1.998 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что солнечные космические лучи ускоряются электрическим полем $\vec{E} = -\vec{V} \times \vec{B}/c$ в токовом слое в солнечной короне во время солнечной вспышки. Разработаны методы параллельных вычислений для МГД моделирования над АО с целью определения полей для изучения генерации СКЛ. Расчет показал появление конфигураций магнитного поля X-типа с течением плазмы,

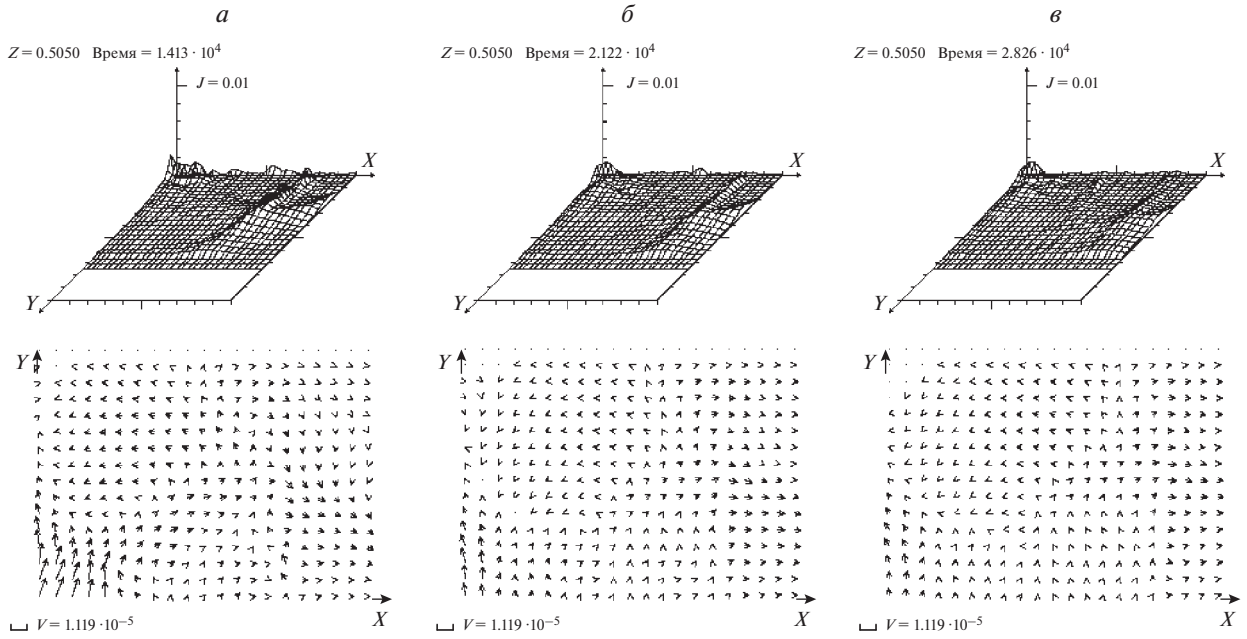

Рис. 1. Эволюция плотности тока и поля скоростей в течение вторых суток расчета. Момент времени 0.9992 (*а*), 1.5 (*б*), 1.9978 сут (*в*).

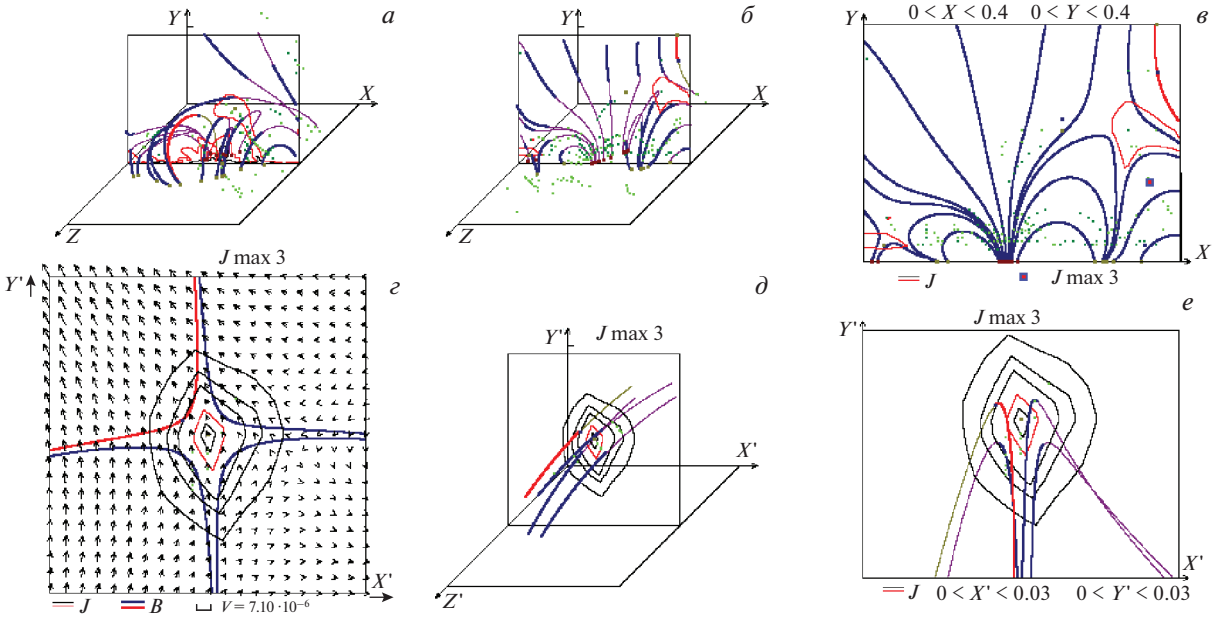

Рис. 2. Рассчитанная конфигурация магнитного поля в короне над АО 10365 в моменты 0.658 (*а*) и 1.998 сут (*б*). Конфигурация магнитного поля в центральной плоскости расчетной области с указанием положения 3-го максимума плотности тока (*в*). Конфигурация поля и течение плазмы в окрестности 3-го максимума плотности тока в момент 1.998 сут (*г*, *д*, *е*).

которое должно привести к образованию токового слоя. Проведенная работа выявила возможности дальнейшей оптимизации методов, с целью дальнейшего уменьшения времени расчета.

Авторы благодарны команде SOHO/MDI за научные данные, а также специалистам по облачным сервисам, упростившим нам задачу настройки, арендованных удаленных машин для

вычислений на GPU. Работа частично поддержана (Н.С. Мешалкина) Фундаментальной научной программой № II.16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin R.P., Krucker S., Hurford G.I. et al.* // Astrophys. J. 2003. V. 595. No. 2. P. L69.
2. *Подгорный А.И., Подгорный И.М., Мешалкина Н.С.* // Астрон. журн. 2015. Т. 92. № 8. С. 669; *Podgorny A.I., Podgorny I.M., Meshalkina N.S.* // Astron. Rep. 2015. V. 59. No. 8. P. 795.
3. *Подгорный И.М., Подгорный А.И.* // Астрон. журн. 2018. Т. 95. № 10. С. 735; *Podgorny I.M., Podgorny A.I.* // Astron. Rep. 2018. V. 62. No. 10. P. 696.
4. *Сыроватский С.И.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 4. С. 1133.
5. *Подгорный И.М., Балабин Ю.В., Вашенюк Э.В., Подгорный А.И.* // Астрон. журн. 2010 Т. 87. № 7. С. 704; *Podgorny I.M., Balabin Yu.V., Vashenyuk E.V., Podgorny A.I.* // Astron. Rep. 2010. V. 54. No. 7. P. 645.
6. *Podgorny I.M., Dubinin E.M., Israilevich P.L., Nicolaeva N.S.* // Geophys. Res. Lett. 1988. V. 15. P. 1538.
7. *Подгорный А.И., Подгорный И.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 6. С. 1067; *Podgorny A.I., Podgorny I.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 1997. V. 61. No. 6. P. 837.
8. *Подгорный А.И., Подгорный И.М., Биленко И.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67. № 3. С. 406; *Podgorny A.I., Podgorny I.M., Bilenko I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2003. V. 67. No. 3. P. 321.
9. *Podgorny I.M., Podgorny A.I.* // JASTP. 2018. V. 180. P. 9.
10. *Подгорный А.И., Подгорный И.М.* // Астрон. журн. 2008. Т. 85. № 8. С. 739; *Podgorny A.I., Podgorny I.M.* // Astron. Rep. 2008. V. 52. No. 8. P. 666.
11. *Подгорный А.И., Подгорный И.М.* // ЖВМиМФ. 2004. Т. 44. № 10. С. 1873; *Podgorny A.I., Podgorny I.M.* // Comput. Math. Math. Phys. 2004. V. 44. No. 10. P. 1784.
12. *Podgorny I.M., Podgorny A.I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1370. Art. No. 012064.

Investigation of the mechanism of cosmic rays acceleration during the solar flares by the electric field in the current sheet of solar corona

A. I. Podgorny[a, *], I. M. Podgorny[b], A. V. Borisenko[b], E. V. Vashenyuk[c], Yu. V. Balabin[c], N. S. Meshalkina[d], B. B. Gvozdevskiy[c]

[a] *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
[b] *Institute of Astronomy of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*
[c] *Polar Geophysical Institute, Apatity, 184209 Russia*
[d] *Institute of Solar-Terrestrial Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*
**e-mail: podgorny@lebedev.ru*

I. Podgorny proposed an electrodynamic model of a solar flare, explaining its main observational manifestations. The acceleration of protons occurs along a singular line of the magnetic field of the current sheet by the electric field $\vec{E} = -\vec{V} \times \vec{B}/c$. Magnetic fields must be obtained by MHD simulation above active region in the real scale of time, which can only be done using parallel computing.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1205–1212

УДК 535.42

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХЛЕПЕСТКОВЫХ СВЕТОВЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ КОМБИНИРОВАННЫХ ДВУХСЕКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Д. В. Прокопова[1, 2, *], С. П. Котова[1], С. А. Самагин[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Самарский филиал, Самара, Россия*

[2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева", Самара, Россия*

**E-mail: prokopovadv@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Исследована возможность формирования с помощью комбинированных двухсекционных оптических элементов световых полей с двумя выраженными максимумами в распределении интенсивности, претерпевающих поворот при распространении и фокусировке. Рассмотрены случаи, когда оптический элемент является комбинацией клиньев, линз, усеченных аксиконов. Реализуемые конфигурации световых полей предназначены для оптической манипуляции микрообъектами и создания 3D-наноскопа на основе флуоресцентного микроскопа.

DOI: 10.31857/S0367676521080238

ВВЕДЕНИЕ

Структурированные световые поля нашли свое применение во многих приложениях [1]. Отметим некоторые из них. В лазерной манипуляции микроскопическими объектами использование структурированных световых полей позволяет значительно расширить функциональные возможности оптических пинцетов [2–5]. Становится возможным, в частности, перемещение микроскопических объектов по траекториям, заданным распределением интенсивности светового поля [2], в т.ч. в трехмерном пространстве [4, 5]. Световые поля с вращением распределения интенсивности интересны для реализации управляемого поворота захваченного микрообъекта. Использование сложных световых полей в спектроскопии фотонного эха и четырехволнового смешения [6–12] открывает новые возможности для многопараметрической люминесцентной нанодиагностики и селективной лазерной спектроскопии перспективных материалов. Важное применение – увеличение продольного разрешения в 3D-наноскопии [13–15]. Желаемого результата здесь добиваются за счет модификации оптической передаточной функции микроскопа. Подойти к решению этого вопроса можно различными способами: от внесения астигматизма в систему при помощи цилиндрической линзы [16], до добавления в оптический тракт дифракционного элемента, преобразующего падающий на него пучок в структурированное световое поле, изменяющееся более сложным образом при фокусировке [17–20]. Перспективным и простым для последующей обработки полученных изображений является метод преобразования излучения в поле, в распределении интенсивности которого можно выделить два ярких максимума, вращающиеся вокруг общего центра при фокусировке (двухлепестковое поле) [17]. В этом случае продольное положение излучающей наноразмерной метки можно однозначно связать с углом наклона прямой, проходящей через центры максимумов в полученном изображении. Существует несколько подходов к созданию дифракционных оптических элементов, формирующих такие световые поля.

Двухлепестковое световое поле можно получить при помощи итерационной процедуры, начальное приближение которой может быть как произвольным [19], так и близким по своим свойствам к требуемому [17, 20, 21]. Другой подход основывается на использовании комбинаций известных оптических элементов с учетом закономерностей их работы. Так в работе [22] для формирования поля с двумя выделенными максимумами предлагается создать элемент, содержащий несколько оптических вихрей. В [23]

описан метод для создания вращающихся световых полей с помощью фазового элемента, состоящего из секторов, каждый из которых вносит дискретную задержку фазы в диапазоне значений от 0 до 2π. Приводятся результаты численного моделирования и экспериментов, демонстрирующие световые поля, в распределении интенсивности которых можно выделить три и четыре главных максимума. Они претерпевают поворот распределения интенсивности при дефокусировке. В [24] данный метод применен для создания двухлепесткового поля. В этом случае фазовый профиль делится на азимутальные и радиальные зоны, изменение фазы в пределах которых меняется от 0 до $2\pi m$, где m – целое число, топологический заряд оптического вихря. В статье [25] подобный подход применяется для генерации светового поля, обладающего орбитальным угловым моментом с распределением интенсивности в виде нескольких колец. Полученные элементы применяются для вращения агломераций микрочастиц из полистирола. Дифракция Фраунгофера ограниченной плоской волны на многоуровневой (квантованной) спиральной фазовой пластинке (СФП) рассматривается в [26]. Пластинка ограничена полиномиальной апертурой, число уровней квантования фазы пластинки равняется числу сторон правильного многоугольника, ограничивающего апертуру элемента. Показано, что при помощи такого элемента можно получить оптический вихрь хорошего качества. В работе [27] рассматриваются трех- и четырехуровневые спиральные фазовые пластинки с апертурами в форме треугольника или квадрата. Получены аналитические выражения, описывающие дифракцию Фраунгофера плоских волн на таких пластинках. Численно показано, что при помощи таких элементов можно формировать оптические вихри с топологическими зарядами $m = 1, 2, 4$.

Создание методов по формированию световых полей заданной структуры при помощи отмеченных закономерностей работы известных оптических элементов выглядит простым по сравнению с использованием итерационных алгоритмов. Наличие коммерчески доступных многоэлементных пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) производства Holoeye, Santec, Thorlabs, Hamamatsu Photonics и др. позволяет легко в режиме реального времени формировать в форме плоских фазовых масок традиционные оптические элементы и их сочетания. Рассмотрим работу комбинированных двухсекционных оптических элементов, состоящих из комбинации таких элементов как линза, клин (призма), аксикон и СФП. Проведем оценку результатов работы полученных элементов для формирования световых полей, имеющих в распределении интенсивности два максимума, претерпевающих вращение интенсивности при распространении в свободном пространстве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для изучения свойств световых полей, генерируемых с помощью комбинированных двухсекционных оптических элементов, была создана экспериментальная установка. Коллимированный пучок твердотельного лазера на длине волны $\lambda = 532$ нм направлялся на жидкокристаллический ПВМС Holoeye 1080P, на котором задавались распределения фазовой задержки исследуемых элементов. Данные фазовые маски рассчитывались с помощью разработанной программы, которая позволяет задавать комбинацию из стандартных оптических элементов (таких как линза, аксикон и т.д.) для каждой части двухсекционного элемента независимо. Далее формируемое световое поле фиксировалось при помощи фотоприемного устройства (камеры Canon EOS 350D или CMOS камеры IDS UI-3180CP-M-GL Rev2), перемещаемого вдоль оптической оси системы или расположенном на фиксированном расстоянии 50 см от жидкокристаллического ПВМС.

БИЛИНЗА

Билинза представляет собой две линзы, смещенные относительно друг друга. Фазовое распределение каждой линзы описывается выражением

$$\varphi(x, y) = -k\frac{x^2 + y^2}{2f}, \qquad (1)$$

где k – волновое число, f – фокусное расстояние линзы.

Такой элемент в области изображения формирует два пятна. Рассмотрена ситуация, когда пучок освещает две линзы с одинаковой оптической силой $D = 2$ дптр, их центры сдвинуты относительно друг друга (рис. 1*а*). При этом в формируемом изображении наблюдается поворот двух пятен, их форма меняется при удалении от плоскости фокусировки (рис. 1*б,* верхний ряд). Структура пятен сохраняется на расстоянии $0.04f$ около фокальной плоскости линз (2 см для $D = 2$ дптр, $f = 0.5$ м). Усложним структуру полученного элемента, добавив СФП. Рассматриваются случаи добавления спиральной фазовой пластинки с топологическим зарядом (m) равным 1, 3 и 5. Добавление СФП приводит к деформации изображения (пятна превращаются в полумесяц и начинают накладываться друг на друга) (рис. 1*б,* средний ряд). Область, в которой пятна разделяются, располагается симметрично относительно фокальной плоскости

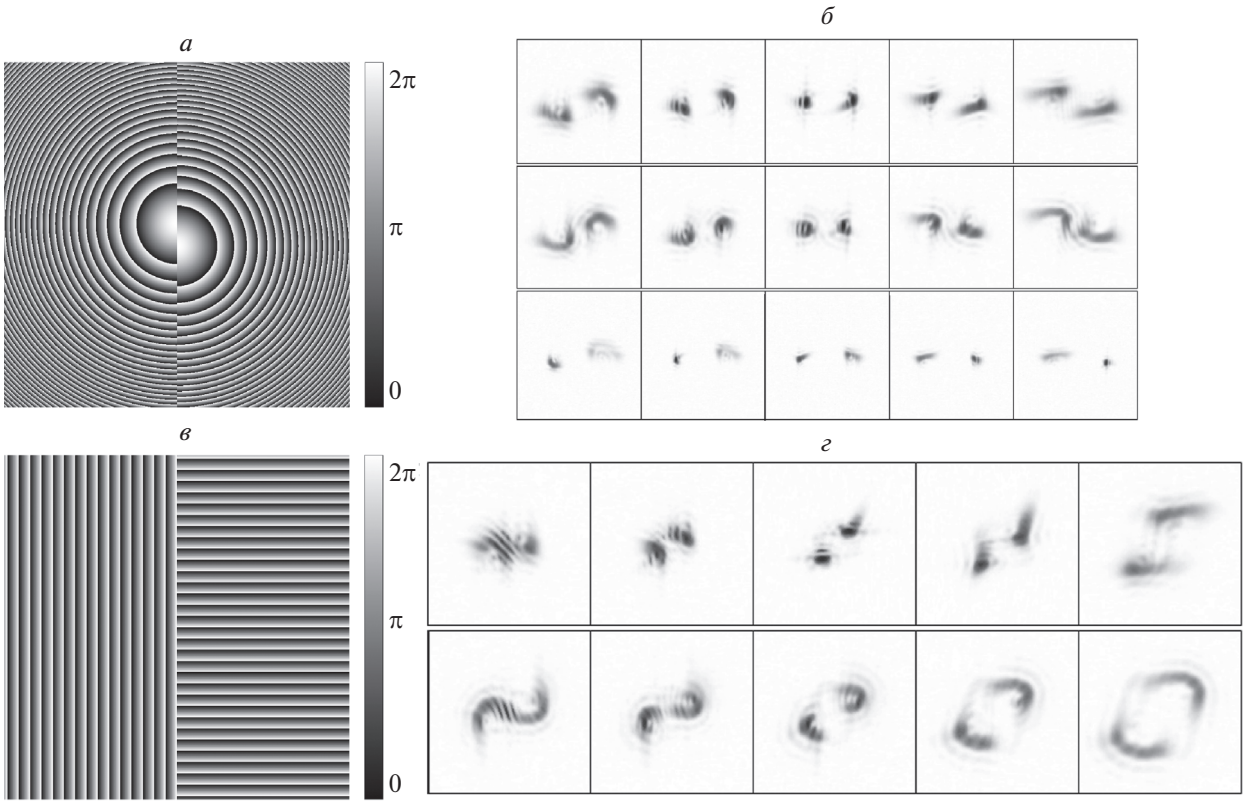

Рис. 1. Фазовое распределение билинзы (*а*), распределение интенсивности (негатив) на различных расстояниях от плоскости фокусировки(центральное изображение зарегистрировано в фокальной плоскости линзы, расстояния между соседними кадрами 1 см), формируемое билинзой (верхний ряд), билинзой с добавлением СФП с $m = 3$ (средний ряд), билинзой с $D_1 \neq D_2$ (нижний ряд) (*б*). Фазовое распределение биклина (*в*), распределение интенсивности (негатив) на различных расстояниях от плоскости фокусировки, формируемое биклином (верхний ряд), биклином с добавлением СФП с $m = 5$ (нижний ряд) (*г*).

и уменьшается с ростом m. Поворот изображения, реализуемый на расстоянии, где структура пятен сохраняется, составляет от 20 до 40 градусов в зависимости от величины m СФП.

В случае если две части билинзы обладают разной оптической силой ($D_1 = 2$ дптр и $D_2 = 1.9$ дптр), в области изображения также формируются два пятна (рис. 1*б*, нижний ряд). Но главные максимумы в распределении интенсивности поворачиваются на меньший угол, чем в случае билинзы (рис. 1*б*, верхний и средний ряды) с $D_1 = D_2$. Такой метод можно использовать для определения глубины залегания объекта, но тогда необходимо отслеживать отношение интенсивностей сигнала в точках, принадлежащих разным пятнам, а не поворот изображения.

БИКЛИН

Биклин состоит из двух клиньев (призм) с одинаковыми по величине углами преломления, но отклонением во взаимно ортогональных направлениях, в левой половине двухсекционного элемента по X, в правой – по Y, центры которых немного смещены друг относительно друга (рис. 1*в*). Фазовое распределение клиньев с углом α в правой и левой частях двухсекционного элемента описываются следующими выражениями

$$\varphi_l(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} x\vartheta, \quad \varphi_r(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} y\vartheta, \qquad (2)$$

где λ – длина волны, $\vartheta = (n - 1)\mathrm{tg}\alpha$, n – показатель преломления вещества призмы. К полученному элементу дополнительно вписана линза с оптической силой $D = 2$ дптр. В соответствии с законом преломления наблюдается поворот изображения вблизи фокальной плоскости линзы (рис. 1*г*, верхний ряд). Усложним структуру полученного элемента, добавив, как и в случае билинзы, СФП с $m = 1, 3, 5$. Деформация пятна при добавлении оптического вихря уменьшает угол поворота (рис. 1*г*, нижний ряд). Структура пятен сохраняется на протяжении $0.04\,f$ (2 см). На этом расстоянии происходит поворот изображения на 25 гра-

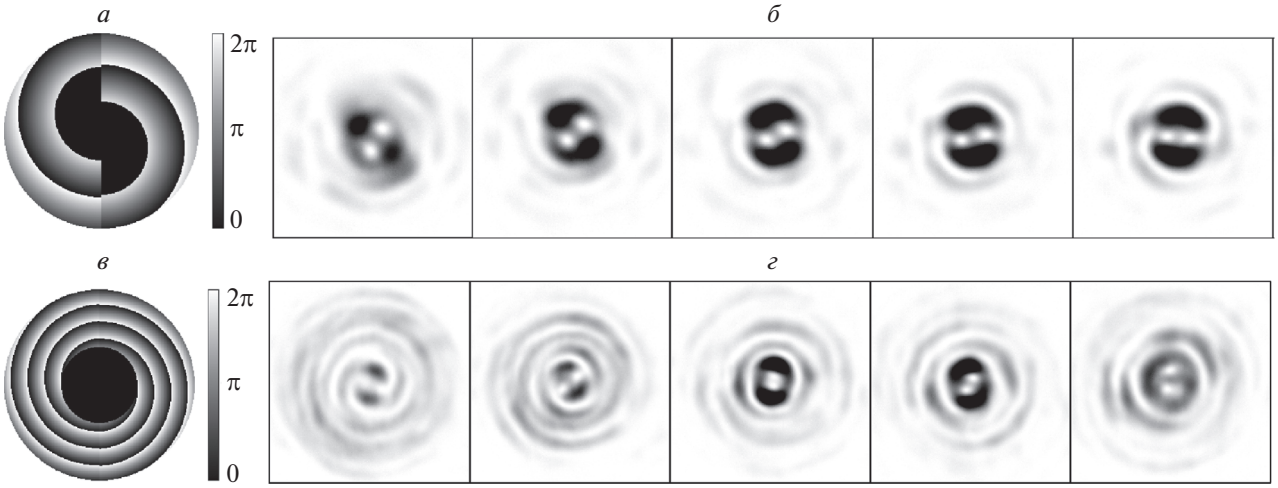

Рис. 2. Фазовый профиль усеченного биаксикона в градациях серого (*а*) и распределения интенсивности (негативы) формируемого им поля при изменении кривизны волнового фронта $1/R$ от –0.4 до 0.4 1/м (*б*), фазовый профиль усеченного биаксикона с добавлением СФП с $m = 1$ в градациях серого (*в*) и формируемое элементом поле при изменении $1/R$ от –0.5 до –3 1/м (*г*).

дусов, разделить их можно преимущественно за фокальной плоскостью (рис. 1*г*).

УСЕЧЕННЫЙ БИАКСИКОН

Аксикон представляет собой оптический элемент, фазовая функция которого имеет линейную зависимость от радиуса.

$$\varphi(x, y) = k\beta\sqrt{x^2 + y^2}, \qquad (3)$$

где параметр β определяет угол сходимости лучей от аксикона к оптической оси и фактически равен числовой апертуре аксикона. Такой оптический элемент ограничен плоской и конической поверхностями. Формируемое аксиконом пятно уже пятна, формируемого линзой. Протяженность фокальной области (максимальное расстояние сохранения ширины формируемого пятна) определяется через параметры аксикона: его радиус и числовую апертуру. Поскольку аксикон, как и линза, собирает падающее на него излучение в точку, используя биаксикон, представляющий собой два смещенных друг относительно друга аксикона, можно ожидать формирование двух пятен.

В развитие линии разработок модальных ЖК устройств [28–30], был предложен модифицированный ЖК фокусатор [31, 32], формирующий двухлепестковые световые поля с вращением распределения интенсивности при распространении. Фазовая задержка, вносимая в световой пучок таким устройством, напоминает усеченный аксикон, разделенный на две части, смещенные относительно центра. Создадим при помощи программы фазовую структуру подобную описанной, изучим свойства сформированного светового поля.

Рассмотрим, какова будет структура распределения интенсивности светового поля, формируемого усеченным биаксиконом диаметром $d = 2$ мм в зависимости от кривизны волнового фронта падающего пучка $1/R$, где R – радиус кривизны волнового фронта падающей световой волны (рис. 2). Различная кривизна пучка задавалась при помощи дополнительной вписанной линзы в плоскости элемента при фиксированном положении фотоприемника, регистрирующего распределение интенсивности формируемого поля.

В формируемом изображении наблюдаются два пятна, они эволюционируют, меняют форму и размер, при некоторых значениях $1/R$ сливаются в одно пятно, вращаются при распространении, между ними есть некоторая перемычка, которая проявляется и исчезает при распространении поля (рис. 2*б*).

Более стабильную конфигурацию светового поля удается получить, добавляя в структуру усеченного биаксикона СФП с $m = 1$ (рис. 2*в*). Формируемое таким элементом изображение более стабильное, быстро вращается при изменении $1/R$, на большом расстоянии восьмерка сливается в одно пятно (рис. 2*г*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены графики зависимости угла наклона распределения интенсивности от

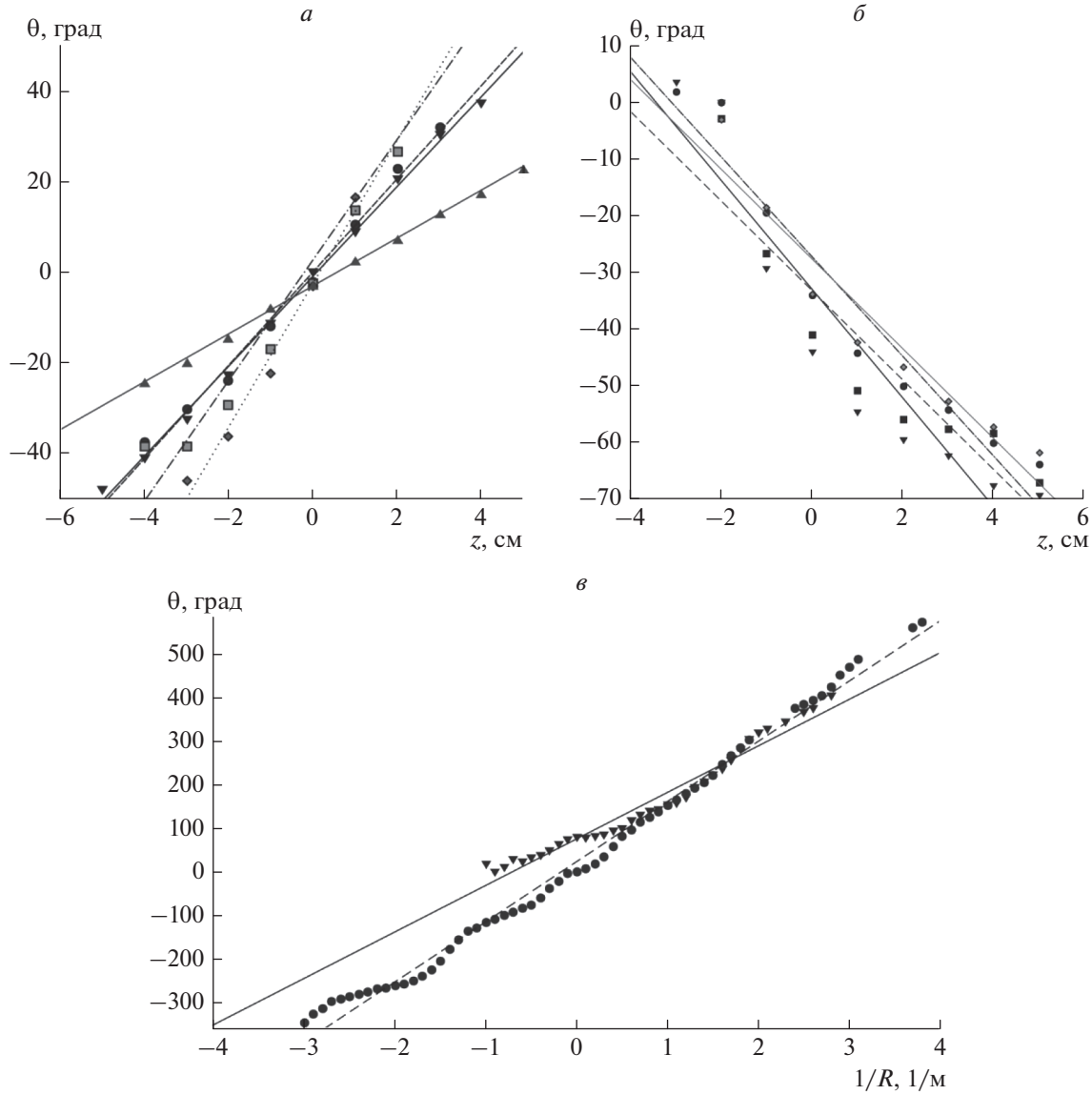

Рис. 3. Графики зависимости тангенса угла поворота прямой, проходящей через центры масс двух главных пятен в распределении интенсивности от расстояния до плоскости фокусировки (z) для билинзы (*а*) и биклина (*б*) и от кривизны волнового фронта $1/R$ для усеченного биаксикона (*в*). Прямые – линейная аппроксимация полученных результатов. (*а*) Черные треугольники и сплошная прямая – билинза, круги и пунктирная линия – билинза с добавлением СФП с $m = 1$, квадраты и штрихпунктирная линия – билинза с добавлением СФП с $m = 3$, ромбы и точечная линия – $m = 5$, серая линия и треугольники – билинза с $D_1 = 2$ дптр и $D_2 = 1.9$ дптр. (*б*) Треугольники и сплошная прямая – биклин, квадраты и пунктирная линия – биклин с добавлением СФП с $m = 1$, круги и штрихпунктирная линия – биклин с добавлением СФП с $m = 3$, ромбы и серая линия – $m = 5$. (*в*) Треугольники и сплошная прямая – усеченный биаксикон, круги и пунктирная линия – усеченный биаксикон с добавлением СФП с $m = 1$.

расстояния до плоскости фокусировки для билинзы и биклина и от кривизны волнового фронта $1/R$ для усеченного биаксикона.

Рассмотрим зависимости угла поворота двух главных пятен в распределении интенсивности от расстояния до плоскости фокусировки для билинзы и биклина, проведем линейную аппроксимацию полученных данных. Для билинзы тангенс угла наклона прямой составляет 9.9 град/см, для билинзы с добавлением СФП с $m = 1$–10.3 град/см, с $m = 3$ – 13.3 град/см, с $m = 5$ равен 15.8 град/см. Наклон прямой увеличивается с ростом m. В случае использования комбинации линз с разными оптическими силами $D_1 \neq D_2$ тангенс угла наклона прямой составляет 5.3 град/см, что в 2–3 раза меньше результатов для билинзы с частями оди-

Таблица 1. Параметры двухлепестковых полей, формируемых комбинированными двухсекционными элементами

Оптический элемент		$\Delta\theta$, град	η_{max}, %
Билинза	без СФП	20	38
	СФП $m = 1$	22	37
	СФП $m = 3$	31	33
	СФП $m = 5$	39	30
Биклин	без СФП	25	34
	СФП $m = 1$	24	34
	СФП $m = 3$	25	37
	СФП $m = 5$	24	32
Биаксикон	без СФП	386	50
	СФП $m = 1$	951	25
Элемент из [32]		108	50

наковой оптической силы $D_1 = D_2$. Максимумы в распределении интенсивности вращаются меньше, чем в предыдущих случаях.

Тангенс угла наклона прямой для случая биклина составляет –9.6 град/см, для биклина с добавлением СФП с $m = 1$...–7.9 град/см, для биклина с СФП с $m = 3$...–8.8 град/см, для биклина с $m = 5$...–7.9 град/см. Деформация пятна при добавлении оптического вихря уменьшает угол поворота. Структура пятен сохраняется на протяжении 2 см, на этом расстоянии происходит поворот изображения на 25°, разделить их можно преимущественно за фокальной плоскостью. Величина тангенса угла наклона прямой по модулю меньше, чем при использовании билинзы.

Также рассмотрим зависимости угла наклона распределения интенсивности от кривизны волнового фронта $1/R$ при формировании поля с помощью усеченного биаксикона. Разрывы в полученной зависимости связаны с тем, что двухлепестковая картина при некоторых значениях $1/R$ исчезает. При линейной аппроксимации для усеченного биаксикона наклон прямой составляет 106.8 град · м, для биаксикона с СФП $m = 1$ составляет 138.2град · м.

Проведем оценку максимальной эффективности η_{max} формирования двух пятен рассматриваемыми элементами по уровню 0.5 от I_{max} (табл. 1). В случае билинзы и биклина η_{max} не превышает 40%. Однако в этих случаях все излучение, попадающее на элемент, делится на два пятна, нет побочных колец как при работе с усеченным биаксиконом. Для усеченного биаксикона максимальная энергетическая эффективность 50% наблюдается при $1/R = 0$. При изменении $1/R$ от –0.5 до 1 эффективность больше или равна половине от максимальной (25%), при этом происходит поворот двух пятен на угол 120 градусов. Для биаксикона с СФП $m = 1$ $\eta_{max} = 25\%$ наблюдается при $1/R = -2.5$. Эта величина – самая маленькая среди рассмотренных вариантов. Поворот на 140 градусов осуществляется при изменении $1/R$ от –3 до –1.5, при этом эффективность больше или равна 13%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные комбинированные двухсекционные оптические элементы позволяют в некотором диапазоне расстояний формировать двухлепестковую картину, которая будет претерпевать поворот при распространении и фокусировке. Наибольший диапазон (угол поворота до 2π), обусловленный значительной стабильностью сформированной картины, обеспечивается усеченным биаксиконом. Рассмотренные элементы могут использоваться в некоторых задачах 3D-локализации точечных светящихся объектов, например, для тонких образцов. Однако, эффективность преобразования не превышает 50%, что будет ограничивать применение таких элементов в задачах, связанных с регистрацией слабых сигналов. С дру-

гой стороны, составные дифракционные оптические элементы, реализованные с помощью управляемых ПМС, обладают потенциальной возможностью перестройки в реальном времени, что может оказаться полезным на практике, например, при управлении параметрами оптических ловушек в задачах лазерной манипуляции микроскопическими и наноразмерными объектами. Полученные фазовые распределения можно использовать также в качестве начального приближения для итерационных алгоритмов, что позволит повысить их эффективность.

Исследование поддержано РФФИ (проекты № 20-02-00671 и № 19-32-90078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rubinsztein-Dunlop H., Forbes A., Berry M.V. et al.* // J. Optics. 2016. V. 19. No. 1. Art. No. 013001.
2. *Абрамочкин Е.Г., Афанасьев К.Н., Волостников В.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 76; *Abramochkin E.G., Afanasiev K.N., Volostnikov V.G. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 1. P. 68.
3. *Воронцов Е.Н., Лосевский Н.Н., Котова С.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 12. С. 1732; *Vorontsov E.N., Losevsky N.N., Kotova S.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 12. P. 1637.
4. *Abramochkin E.G., Kotova S.P., Korobtsov A.V. et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. No. 5. P. 842.
5. *Rodrigo J.A., Alieva T., Abramochkin E. et al.* // Opt. Expr. 2013. V. 21. No. 18. P. 20544.
6. *Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г. и др.* // Опт. и спектроск. 2013. Т. 114. № 6. С. 943; *Karimullin K.R., Knyazev M.V., Vainer Yu.G. et al.* // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. No. 6. P. 859.
7. *Karimullin K., Knyazev M., Eremchev I. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 2. Art. No. 027002.
8. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. et al.* // Laser Phys. 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
9. *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.
10. *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.
11. *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. 1386.
12. *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. 1438.
13. *Ерёмчев И.Ю., Еремчев М.Ю., Наумов А.В.* // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312; *Eremchev I.Y., Eremchev M.Y., Naumov A.V.* // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 3. P. 294.
14. *Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshelev A.A. et al.* // Faraday Discuss. 2015. V. 184. P. 263.
15. *Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 799.
16. *Huang B., Wang W., Bates M. et al.* // Science. 2008. V. 319. No. 5864. P. 810.
17. *Pavani S.R.P., Piestun R.* // Opt. Expr. 2008. V. 16. No. 5. P. 3484.
18. *Shechtman Y., Sahl S.J., Backer A.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. No. 13. Art. No. 133902.
19. *Wang W., Shen F. Ye, H., Moringo N.A. et al.* // Opt. Expr. 2019. V. 27. No. 3. P. 3799.
20. *Волостников В.Г., Воронцов Е.Н., Котова С.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 7. С. 841; *Volostnikov V.G., Vorontsov E.N., Kotova S.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 7. P. 766.
21. *Прокопова Д.В., Воронцов Е.Н., Котова С.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1612; *Prokopova D.V., Vorontsov E.N., Kotova S.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1453.
22. *Grover G., Piestun R.* // SPIE BiOS. Int. Soc. Opt. Photon. 2013. Art. No. 85900M.
23. *Baranek M., Bouchal Z.* // J. Europ. Opt. Soc. Rapid Publ. 2013. V. 8. Art. No. 13017.
24. *Baranek M., Bouchal Z.* // XIX Polish-Slovak-Czech Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. (Wojanow, 2014). Art. No. 94410N.
25. *Морозов А.А., Скиданов Р.В.* // Комп. опт. 2013. Т. 37. № 1. С. 68.
26. *Ковалев А.А., Котляр В.В.* // Комп. опт. 2007. Т. 31. № 3. С. 9.
27. *Котляр В.В., Ковалев А.А.* // Комп. опт. 2008. Т. 32. № 1. С. 9.
28. *Вдовин Г.В., Гуральник И.Р., Котова С.П. и др.* // Квант. электрон. 1999. Т. 26. № 3. С. 261; *Vdovin G.V., Guralnik I.R., Kotova S.P. et al.* // Quant. Electron. 1999. V. 29. No. 3. P. 261.
29. *Вдовин Г.В., Гуральник И.Р., Заякин О.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 80; *Vdovin G.V., Loktev M.Yu., Guralnik I.R. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 1. P. 71.
30. *Котова С.П., Патлань В.В., Самагин С.А.* // Квант. электрон. 2011. Т. 41. № 1. С. 58; *Kotova S.P., Patlan V.V., Samagin S.A.* // Quant. Electron. 2011. V. 41. No. 1. P. 58.
31. *Котова С.П., Патлань В.В., Самагин С.А.* // Квант. электрон. 2011. Т. 41. № 1. С. 65; *Kotova S.P., Patlan V.V., Samagin S.A.* // Quant. Electron. 2011. V. 41. No. 1. P. 65.
32. *Котова С.П., Майорова А.М., Самагин С.А.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 18. *Kotova S.P., Maiorova A.M., Samagin S.A.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. P. 10.

Shaping of two-lobe light fields by means of combined two-section optical elements

D. V. Prokopova[a, b, *], S. P. Kotova[a], S. A. Samagin[a]

[a] *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara branch, Samara, 443011 Russia*

[b] *Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

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

We study the possibility to shape light fields with two pronounced maxima in the intensity distribution, which undergo a rotation while propagating and focusing, using combined two-section optical elements. The situations are considered when the optical element is a combination of wedges, lenses and truncated axicons. Such light fields are in demand for optical manipulation and creation of a 3D nano-scope based on a fluorescence microscope.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1213–1216

УДК 535.2

ЭКСИТОННАЯ САМОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ В СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

© 2021 г. В. В. Самарцев[1, *], Т. Г. Митрофанова[1], О. Х. Хасанов[2]

[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: dr_samartsev39@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Теоретически исследованы возможность и условия возникновения явления самоиндуцированной прозрачности на экситонах Ванье–Мотта в слое полупроводниковых квантовых точек.

DOI: 10.31857/S0367676521080263

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена возникновению и условиям формирования экситонной когерентности и экситонных солитонов при короткоимпульсном лазерном возбуждении полупроводниковых квантовых точек (ПКТ). Об исследованиях нанокомпозитов на основе квантовых точек с излучающим ядром CdSe различными методами селективной лазерной спектроскопии и микроскопии сообщали авторы экспериментальных работ [1–9]. Причем в [4–8] исследовали двухоболочечные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS (размером 3–7 нм) с излучающим ядром CdSe и оболочками из широкозонных полупроводников CdS и ZnS, а в [9] – различные композиты на их основе. Экспериментальная техника оптической эхо-спектроскопии, использованная авторами для исследования процессов фазовой релаксации, подробно описана в [10–13].

Поскольку число атомов в ядре CdSe невелико, то поглощение фотонов лазерного излучения ядром ПКТ очень слабое. Поэтому, согласно [14], и родилась мысль возбуждать ПКТ в полосу поглощения оболочки, сечение поглощения фотонов которой на четыре порядка больше сечения поглощения ядром ПКТ.

Возникает еще один принципиальный вопрос, связанный с короткоимпульсным (пикосекундным или фемтосекундным) возбуждением образца с ПКТ. Дело в том, что в монографии [14] и в статьях, на которых она основана, показано, что даже при непрерывном возбуждении квантовых точек их флуоресценция носит флуктуирующий характер, а время между интервалами флуктуаций (on- и off-) не короче 0.01 с. Возникает вопрос: появятся ли флуктуации излучения при короткоимпульсном возбуждении образца, содержащего ПКТ? Ответ на этот вопрос дали короткоимпульсный эксперимент [15] и наиболее полный обзор по квантовым точкам [16], в которых показано, что такие когерентные явления, как стимулированное фотонное эхо и четырехволновое смешение, происходят на ПКТ обычным образом в отсутствии флуктуаций. Отметим недавнюю работу по теоретическому исследованию особенностей быстропротекающих процессов в твердотельных примесных средах и нанокомпозитах [17]. Теоретические подходы, описывающие эволюцию экситонной когерентности в ансамблях ПКТ, рассматривались нами ранее в [18, 19].

Согласно [14], наиболее вероятной формой существования фотонного возбуждения в ПКТ являются свободные электронно-дырочные пары, которые, теряя энергию, превращаются в экситоны (связанные электронно-дырочные пары). Более того, в работе [16] показано, что в каждой ПКТ целесообразно возбуждать два экситона разных поляризаций и спинов, формирующих в ПКТ биэкситон. Напомним, что явление экситонной самоиндуцированной прозрачности (ЭСИП), впервые на экситонах Ванье–Мотта, наблюдалось в полупроводниковом монокристалле CdS_xSe_{1-x} В.С. Днепровским с коллегами [20, 21]. Согласно [22], радиус экситонов Ванье–Мотта равен 10^{-7} см и более и, как правило, совпадает с размером ПКТ. Именно явлению ЭСИП на экситонах Ва-

нье–Мотта в ПКТ CdSe/CdS/ZnS и посвящена данная работа.

ПКТ CdSe/CdS/ZnS были выращены методом коллоидного синтеза. Согласно [6], при возбуждении ансамбля таких ПКТ лазером на длине волны 580 нм, соответствующей максимуму экситонного поглощения, время необратимой релаксации при температуре 10 K составляет 0.75 пс. Поскольку тонкий слой ПКТ нанесен на поверхность стеклянной подложки, то при регистрации ЭСИП удобно использовать призму полного внутреннего отражения [23] и оптическую систему для точного сведения лучей, описанную в [12, 13].

Методика приготовления образцов ПКТ CdSe/CdS/ZnS дает возможность получения однородных пленок с ПКТ нужной толщины, хорошего качества с большой оптической плотностью, причем сам процесс нанесения визуализируется с помощью CCD-камеры [4]. Полученная пленка может содержать один слой ПКТ. В этом слое мы и предлагаем наблюдать ЭСИП на ПКТ CdSe/CdS/ZnS.

ЭКСИТОННАЯ САМОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ В СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК. ЭКСИТОННЫЕ СОЛИТОНЫ

Под самоиндуцированной прозрачностью (СИП) резонансной среды понимается ее "просветление" под действием резонансного импульса, "площадь" которого больше π, а длительность Δt короче времени поперечной необратимой релаксации T_2. Это когерентное явление было обнаружено в оптическом диапазоне длин волн Мак-Коллом и Ханом [24]. Как и в случае других когерентных явлений, при короткоимпульсном возбуждении каждая резонансная частица (например, ПКТ) переходит в суперпозиционное состояние, характеризуемое безразмерным параметром θ, носящим название "импульсной площади", причем значению $\theta = \pi$ соответствует состояние инверсии населенностей. Затем, по мере входа импульса на резонансную среду, все более увеличивается примесь основного состояния в суперпозиции состояний, и это приводит к деформации формы импульса, в основном, за счет роста длительности импульса. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока в слое с ПКТ не сформируется оптический импульс с $\theta = 2\pi$, временная форма которого описывается функцией гиперболического секанса. Первая π-половина такого 2π-импульса инвертирует резонансную среду с ПКТ, а вторая π-половина возвращает ее в основное состояние. В результате подобный ультракороткий импульс (УКИ) распространяется в слое ПКТ без резонансных потерь. По аналогии с подобными нерезонансными сигналами это устойчивое энергетическое образование получило наименование "солитон". Процессы поглощения и переизлучения требуют затрат времени, поэтому групповая скорость распространения солитона меньше фазовой скорости света в резонансной среде (в ряде случаев – на несколько порядков). Явлению СИП присуща определенная кинетика деформации формы УКИ: сначала – уширение, затем – самосжатие, а далее – самоделение импульса на солитоны. Подробная теория СИП изложена в [24]. В данной работе речь идет об экситонной СИП в слое ПКТ. Поскольку теория ЭСИП на экситонах Ванье–Мотта изложена нами в [25, 26], а также в обзоре [27], то мы не будем рассматривать ее здесь, а уделим больше внимания конечным результатам, приведенным, например, в [28]. Было показано, что путем решения самосогласованной задачи для амплитуды и фазы поля, а также для поляризации среды, можно получить следующее уравнение для "площади" импульса

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{\alpha}{2}\sin\theta\,, \tag{1}$$

где $\alpha = 4\pi\langle N_{ex}\rangle d_f^2\omega g(0)(n\hbar c)^{-1}$, d_f – модуль электрического дипольного перехода f-го электронного перехода на n-ом атоме, ω – частота возбуждающего лазерного излучения, $g(0)$ – функция распределения параметра расстройки $\Delta\omega = \omega_f - \omega$, n – показатель преломления среды, N_{ex} – число экситонов, участвующих в процессе. Решение уравнения (1), носящего название "теоремы площадей", имеет вид

$$\theta(z) = 2\mathrm{arctg}\left[\mathrm{tg}(\theta_0/2)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha z\right)\right], \tag{2}$$

где θ_0 – "площадь" импульса на входе в резонансную среду. Численный анализ решения (2) проведен в [24]. Там же показано, что необратимая релаксация следующим образом влияет на θ при СИП:

$$\theta \approx 2\pi\left(1 - \frac{\tau_p}{T_2}\right), \tag{3}$$

где τ_p – длительность импульса, T_2 – время поперечной необратимой релаксации.

В работе [28], посвященной ЭСИП, показано, что при $\theta_0 \geq \pi$ справедливо следующее выражение для групповой скорости импульса:

$$\upsilon = \frac{c}{n}\left[1 + \frac{2\pi\omega d_f^2\langle N_{ex}\rangle\tau_p^0}{n^2\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{g(\Delta\omega)\,d(\Delta\omega)}{1+(\Delta\omega\tau_p^0)^2}\right]^{-1}, \tag{4}$$

где c – фазовая скорость света, τ_p^0 – длительность импульса на входе в резонансную среду, $\langle N_{ex}\rangle$ – число экситонов Ванье–Мотта, участвующих в ЭСИП. Значение $\langle N_{ex}\rangle$ – не может быть больше 10^{17} см$^{-3}$, поскольку при превышении этого зна-

чения начинается образование электронно-дырочной плазмы [29]. Ограничение на $\langle N_{ex}\rangle$ заставляет ставить эксперимент по ЭСИП при температуре жидкого гелия и использовать лазерные импульсы пикосекундной длительности ($\tau_p \approx 10^{-12}$ с). Тогда оценка значения групповой скорости импульса υ по формуле (4) при значениях, входящих в нее параметров: $n = 1.5$, $d_f = 2 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЕ, $\langle N_{ex}\rangle = 10^{17}$ см$^{-3}$, $\omega = 3 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$, $\tau_p^0 = 10^{-12}$ с, дает значение групповой скорости $\upsilon = \frac{c}{n}\frac{1}{5}$ см/с, при котором будет наблюдаться существенное замедление импульса. Отметим еще одно важное следствие теории: поскольку экситоны – бозоны, то явление ЭСИП будет отсутствовать, поэтому экситонов должно быть много. Тогда в коммутационных соотношениях экситонов будет присутствовать фермионная добавка, ответственная за кинематическое взаимодействие экситонов, а она, в свою очередь, вызовет появление ЭСИП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность и обоснованы условия формирования экситонной когерентности и экситонных солитонов при короткоимпульсном лазерном возбуждении полупроводниковых квантовых точек. Рассмотрены механизмы возникновения явления самоиндуцированной прозрачности на экситонах Ванье–Мотта. Результаты исследования могут оказаться полезными при создании квантового вентиля на полупроводниковых квантовых точках [18].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-02-00545-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Magarian K.A., Fedyanin V.V., Karimullin K.R. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 478. Art. No. 012007.
2. *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.
3. *Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. No. 012011.
4. *Karimullin K.R., Knyazev M.V., Arzhanov A.I. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012010.
5. *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. 1386.
6. *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. 1438.
7. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. et al.* // Laser Phys. 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
8. *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.
9. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Es'kova A.E. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. Art. No. 012114.
10. *Knyazev M., Karimullin K., Naumov A.* // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2017. V. 11. No. 3. Art. No. 1600414.
11. *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.
12. *Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г., Наумов А.В.* // Опт. и спектроск. 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.
13. *Karimullin K., Knyazev M., Eremchev I. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 2. Art. No. 027002.
14. *Осадько И.С.* Флуктуирующая флуоресценция наночастиц. Москва: Физматлит, 2011. 315 с.
15. *Ikezawa M., Suto F., Masumoto Y. et al.* // J. Lumin. 2007. V. 122–123. P. 730.
16. *Bera D., Qian L., Tseng T.K., Holloway P.H.* // Materials. 2010. V. 3. P. 2260.
17. *Fedyanin V.V., Karimullin K.R.* // Laser Phys. 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124008.
18. *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.
19. *Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Хасанов О.Х.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1609. *Samartsev V.V., Mitrofanova T.G., Khasanov O.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1450.
20. *Брюкнер Ф., Днепровский В.С., Кощуг Д.Г.* // Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 20. С. 10; *Bruckner F., Dneprovskii V.S., Koshchug D.G.* // JETP Lett. 1974. V. 20. P. 4.
21. *Брюкнер Ф., Васильев Я.Т., Днепровский В.С. и др.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 67. С. 2219; *Bruckner F., Vasilev Ya.T., Dneprovskii V. S.* // JETP. 1975. V. 40. P. 1101.
22. *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 640 с.
23. *Власов Р.А., Гадомский О.Н., Гадоская И.В., Самарцев В.В.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 6. С. 1938; *Vlasov R.A., Gadomskii O.N., Gadomskaya I.V., Smartsev V.V.* // JETP. 1986. V. 63. No. 6. P. 1134.
24. *McCall S.L., Hahn E.L.* // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 457.
25. *Samartsev V.V., Siraziev A.I., Sheibut Yu.E.* // Spectrosc. Lett. 1973. V. 6. P. 659.
26. *Копвиллем У.Х., Самарцев В.В., Шейбут Ю.Е.* Экситонная самоиндуцированная прозрачность в полупроводниках. Казань: КФ АН СССР, 1973.
27. *Kopvillem U.Kh., Samartsev V.V., Sheibut Yu.E.* // Phys. Stat. Sol. B. 1975. V. 70. P. 799.
28. *Самарцев В.В., Сиразиев А.И., Шейбут Ю.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. С. 2175.
29. *Грибковский В.П.* Полупроводниковые лазеры. Минск: Изд. "Университетское", 1988. 304 с.

Excitonic self-induced transparency in a layer of semiconductor quantum dots

V. V. Samartsev[a, *], T. G. Mitrofanova[a], O. Kh. Khasanov[b]

[a]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia*

[b]*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

**e-mail: dr_samartsev39@mail.ru*

The possibility and conditions for the occurrence of the phenomenon of self-induced transparency on Wannier–Mott excitons in a layer of semiconductor quantum dots of the CdSe/CdS/ZnS type are theoretically investigated.