

ФИЗИКА-ՖԻԶԻԿԱ-PHYSICS



ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

ՏԵՇԵԿԱԳԻՐ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՆԻՑԻ

PROCEEDINGS
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

Журнал издается с 1966 г.
Выходит 4 раза в год
на русском и английском языках

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. М. Арутюнян, главный редактор
А. В. Папоян, зам главного редактора
К. М. Гамбaryan, ответственный секретарь
А. А. Ахумян
Э. М. Казарян
Р. Б. Костанян
А. О. Меликян
Д. Г. Саркисян
Э. Г. Шароян

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Մ. Հարությունյան, գլխավոր խմբագիր
Ա. Վ. Պապօյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Կ. Մ. Ղամբարյան, պատասխանատու քարտուղար
Ա. Ա. Հախումյան
Է. Մ. Ղազարյան
Ռ. Բ. Կոստանյան
Ա. Օ. Մելիկյան
Դ. Հ. Սարգսյան
Է. Գ. Շարօյան

EDITORIAL BOARD

V. M. Aroutiouian, editor-in-chief
A. V. Papoyan, associate editor
K. M. Gambaryan, executive secretary
A. A. Hakhumyan
E. M. Kazaryan
R. B. Kostanyan
A. O. Melikyan
D. H. Sarkisyan
E. G. Sharoyan

Адрес редакции: Республика Армения, 0019
Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24-г.

Խմբագրության հասցեն՝ Հայաստանի Հանրապետություն,
0019, Երևան, Մարշալ Բաղրամյան պող., 24-գ:

Editorial address: 24-g, Marshal Baghramyan Ave.,
Yerevan, 0019, Republic of Armenia.

ПРОИЗВОДСТВО МЕДИЦИНСКОГО ИЗОТОПА ^{186g}Re НА ПРОТОННОМ ПУЧКЕ ЦИКЛОТРОНА С18/18

Р.В. АВЕТИСЯН*, А.Г. БАРСЕГЯН, Ю.А. ГАРИБЯН,
А.В. ГЮРДЖИНЯН, И.А. КЕРОБЯН, А.А. МКРТЧЯН

Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

*e-mail: rave@yerphi.am

(Поступила в редакцию 8 декабря 2020 г.)

Исследовано производство терапевтического изотопа ^{186g}Re посредством протон-индуцированной реакции $^{nat}\text{W}(\text{p},\text{xn})$ на циклотроне С18/18, размещенном на территории Национальной Научной Лаборатории им. А. Алиханяна (Ереванский Физический Институт). Измерена функция возбуждения реакции в области энергии протонов от порога реакции до 18 МэВ. Измерения проводились активационным методом стопок с последующим спектрометрическим анализом на германием детекторе HPGe. Определена активность полученного медицинского изотопа ^{186g}Re . Полученные экспериментальные результаты сравнены с теоретическими вычислениями, выполненными посредством кодов TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2, а также с данными других работ. Показано, что при применении обогащенной мишени на циклотроне С18/18 можно производить вышеупомянутый радионуклид в объеме, необходимом для медицинского использования.

1. Введение

^{186g}Re – представляет собой β - γ излучатель с периодом полураспада 3.7183 дня [1]. Благодаря энергиям β -частиц 1069.5 кэВ и 932 кэВ ^{186g}Re является хорошим кандидатом для лечения рака с небольшими размерами опухолей (от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров). Более того, его гаммаизлучение с энергией 137.15 кэВ (очень близко к энергии излучения ^{99m}Tc) находится в диапазоне энергий, подходящих как для гамма-камеры, так и для получения ОФЭКТ (Однофотонная Эмиссионная Компьютерная Томография – SPECT, Single Photon Emission Computer Tomography) изображений, т.е. достаточно высокая энергия, чтобы проникали в тело, и достаточно низкая, чтобы ее коллимировали тонкие коллиматоры и регистрировали тонкими детекторами. γ и β излучения способны также доставлять высокие дозы концентраций ^{186g}Re в скелетные области, сохраняя при этом соседние ткани без повреждений, что способствует хорошей переносимости облучения пациентами. Одним из наиболее распространенных применений ^{186}Re является паллиативное лечение болезненных метастазов в костях, вызванных раком простаты или груди, а также

болезненного артрита [2–4]. В настоящее время ^{186g}Re используется в метаболической лучевой терапии с паллиативным устранением боли при костных метастазах с оптимальными перспективами для использования в радиоиммунотерапии (РИТ) [5].

Традиционно в коммерческих целях ^{186g}Re получают путем радиационного захвата нейтронов на умеренно обогащенном ^{185}Re , на ядерных реакторах, что приводит к относительно низкой удельной активности [6] (активность/масса изотопного носителя, в той же химической форме).

Хотя термальные и эптермальные тепловые сечения захвата нейтронов высоки (106 и 1632 барн, соответственно) [6], удельная активность ^{186g}Re , необходимая для использования в медицине, не достигается с помощью реакторов. Вместе с тем ^{186g}Re , при производстве на ядерном реакторе, находится в форме с носителем (CA – Carrier Added).

Для повышения эффективности использования радионуклида ^{186g}Re в радиотерапевтических целях необходимо разработать методику для увеличения удельной активности. Наиболее подходящими источниками для производства радионуклидов в форме без носителя (NCA – Non Carrier Added) являются коммерческие циклотроны. В этом случае ^{186g}Re производится в основном через бомбардировку вольфрама в качестве мишени протонами $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186g}\text{Re}$ или deutронами $^{186}\text{W}(\text{d},2\text{n})^{186g}\text{Re}$. После облучения мишени заряженными частицами ^{186}Re выделяется радиохимически, с использованием метилэтилкетона (МЕК) высокой чистоты.

В продолжение ранее выполненных в Национальной Научной Лаборатории им. А.Алиханяна (ААНЛ) работ по производству изотопов для медицины на фотонных пучках [7], рассмотрен метод получения паллиативного изотопа ^{186g}Re в форме без носителя на выведенном протонном пучке циклотрона С18/18 производства IBA, Бельгия, размещенного на территории ААНЛ.

2. Экспериментальная методика и техника

Для оценки эффективности метода производства ^{186g}Re в форме без носителя была измерена функция возбуждения $^{nat}\text{W}(\text{p},\text{xn})^{181,182,183,184,186}\text{Re}$ в области энергии протонов от порога реакции до 18 МэВ. Для этого был использован активационный метод стопок. Толщина стопки определяется из условия полной остановки протонов в мишени. Стопка состояла из 10 чередующихся комплектов фольг. Каждый комплект состоял из фольг натурального вольфрама W (толщина 20 мкм), натуральной меди Cu (толщина 20 мкм) в качестве монитора пучка протонов и алюминия Al (толщина 15 мкм) в качестве замедлителя пучка. Схематический вид стопки представлен на Рис. 1. Фольга из титана Ti толщиной 50 мкм предназначена для отделения вакуума пучкопровода от внешней среды.

Натуральный вольфрам состоит из смеси пяти изотопов (^{180}W – 0.12%,

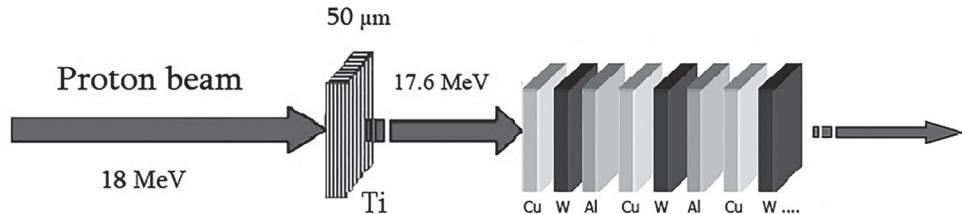


Рис.1. Схема сборки мишени-стопки.

^{182}W – 26.50%, ^{183}W – 14.31%, ^{184}W – 30.64% и ^{186}W – 28.43%). Поскольку ^{186}Re образуется только на ^{186}W , то предметом исследования была лишь реакция $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{Re}$. Затем результаты исследования были скорректированы для обогащенной мишени ^{186}W .

Порог образования ^{186}Re в реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{Re}$ совместно с распадными характеристиками нуклида, взятые из NuDat 2.8 [8], представлены в Таблице 1.

Табл.1. Порог реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{Re}$ и распадные характеристики полученного нуклида

Нуклид	Порог реакции, МэВ	Период полураспада, $T_{1/2}$	Тип распада	Энергия E_γ , кэВ	Интенсивность, %
^{186g}Re	1.36	3.7186 дня	β^- : (92.53 %) EC: (7.47 %)	137.157	9.47
^{186m}Re	1.52	2×10^5 лет	IT (100 %)	99.36	1.07

Энергетическое распределение протонов в каждой фольге было определено методом Монте-Карло посредством программного пакета SRIM/TRIM [9]. При вычислениях учитывались также потери энергии протонов в титановой фольге. Значения энергий протонов в стопке представлены в Таблице 2 попарно, т.е. наряду с энергией протонов в фольге ^{nat}W приведена также и энергия протонов в предыдущей фольге из ^{nat}Cu .

Стопка, составленная из чередующихся фольг вольфрама, меди и алюминия была облучена в течение 10 минут на выведенном пучке циклотрона С18/18 при энергии протонов 18 МэВ и токе пучка 1 мкА. Через несколько часов после облучения стопка была распакована и были проведены измерения каждой фольги мишени W и монитора Cu на сверхчистом германиевом детекторе HPGe фирмы ORTEC. Для калибровки детектора в качестве источников были использованы ^{155}Eu , ^{57}Co и ^{22}Na , которые давали следующие гамма-линии: 86.5 кэВ (^{155}Eu), 105.3 кэВ (^{155}Eu), 122.06 кэВ (^{57}Co), 136.47 кэВ (^{57}Co), 511 кэВ (^{22}Na) и 1274.6 кэВ (^{22}Na). Эффективность детектора была определена при различных расстояниях между детектором и источниками в интервале 0–50 см. Обработка результатов была произведена программой MAESTRO [10].

Табл.2. Значения энергий протонов в фольгах ^{nat}Cu и ^{nat}W , вычисленные посредством пакета SRIM/TRIM

N	Энергия, МэВ	
	Cu	W
1	17.36 ± 0.44	16.94 ± 0.5
2	16.44 ± 0.48	15.99 ± 0.66
3	15.47 ± 0.54	15.01 ± 0.65
4	14.44 ± 0.75	13.97 ± 0.68
5	13.37 ± 0.79	12.88 ± 0.70
6	12.24 ± 0.80	11.73 ± 0.62
7	11.01 ± 0.93	10.48 ± 0.62
8	9.70 ± 0.87	9.08 ± 0.79
9	8.24 ± 0.88	7.52 ± 0.90
10	6.54 ± 0.97	5.71 ± 0.90

3. Анализ результатов и обсуждение

Поперечное сечение реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{Re}$ на i -ом образце в стопке определялось с помощью известной формулы [11]

$$\sigma = \frac{\lambda C}{\epsilon I_\gamma N_d l \Phi(1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_c} (1 - e^{-\lambda t_m})}, \quad (1)$$

где С – число событий под фотопиком, λ – постоянная распада, $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ (час $^{-1}$), I_γ – интенсивность излученной гамма-линии, ϵ – эффективность детектора при данной гамма-линии, N_d – число атомов мишени (атом/см 2), Φ_i – интенсивность протонов в i -ом образце (частиц/см 2 ·сек), l – толщина мишени (см), t_i , t_c , и t_m – длительности облучения, времени от конца облучения до начала измерения, измерения, соответственно (час).

Интенсивность протонного пучка ϕ_i для каждой энергии определяется посредством мониторной фольги из меди, предшествующей i -ому образцу вольфрама. В качестве мониторных рассматриваются $^{nat}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{63}\text{Zn}$ и $^{nat}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{65}\text{Zn}$ реакции, для которых рекомендованные со стороны МАГАТЭ значения сечений были взяты из [12]. Таким образом, интенсивность протонного пучка определяется по формуле

$$\Phi = \frac{\lambda C}{\epsilon I_\gamma N_d l \sigma(1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_c} (1 - e^{-\lambda t_m})}. \quad (2)$$

Обозначения те же, что и в формуле (1). Принимая во внимание, что

образцы мишени W и Cu очень тонкие (20 мкм), считаем, что поток протонов для каждой пары образцов Cu и последующего W постоянен.

В результате вычислений были получены сечения реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{Re}$ для всех 10 значений энергий протонов. Были проведены теоретические вычисления функции возбуждения реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{n})^{186}\text{R}$ с использованием кодов TALYS 1.95 [13] и EMPIRE 3.2 [14]. При вычислениях по коду TALYS 1.95 рассматривались несколько моделей. Наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при использовании MLD (Microscopic Level Density) обобщенной модели. На Рис.2. приведено сравнение полученных значений сечений с теоретическими вычислениями посредством кодов TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2, а также с экспериментальными данными других авторов [15–19]. Наблюдается сильное различие (более чем в два раза) как между экспериментальными данными различных авторов [15, 17], так и с расчетами по кодам TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2.

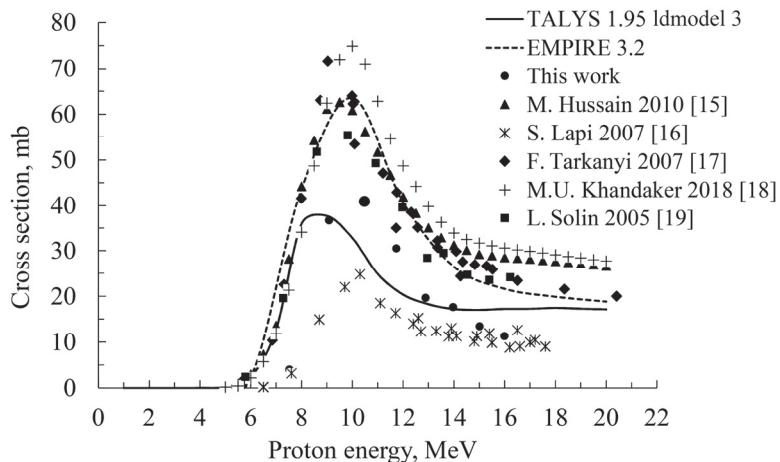


Рис.2. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными работ [15–19] и вычислениями по кодам TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2.

С точки зрения производства радиоизотопов, наиболее важной является информация относительно зависимости выхода радионуклида от энергии, поскольку она более существенна для прикладных целей. Активность полученного радионуклида для тонкой мишени определяется с помощью измеренного попечного сечения посредством формулы [20]

$$A^{\text{EOB}} = \frac{d\rho\sigma N_A}{A_{ze}} \left(1 - e^{-\lambda t_b}\right), \quad (3)$$

где A^{EOB} — активность произведенного радионуклида после окончания облучения (Бк), d — толщина мишени (см), ρ — плотность вещества мишени ($\text{г}/\text{см}^3$), I — ток пучка протонов (А), N_A — число Авогадро ($6.022137 \text{ г}/\text{мол}$), σ — сечение реакции (см^2), λ — постоянная распада ядра-продукта (час^{-1}), t_b — длительность

облучения (час), z – заряд падающей частицы, e – заряд электрона (1.602177×10^{-19} Кл), A – атомный номер вещества мишени.

На Рис.3 представлено сравнение результатов вычислений активности для тонкой мишени с результатами работы [19].

Как видно из Рис.3, полученные нами величины активности при тонкой мишени ниже, чем данные работы [19], что обусловлено тем, что полученные нами значения для сечений также ниже сечений из работы [19] (см. Рис.2).

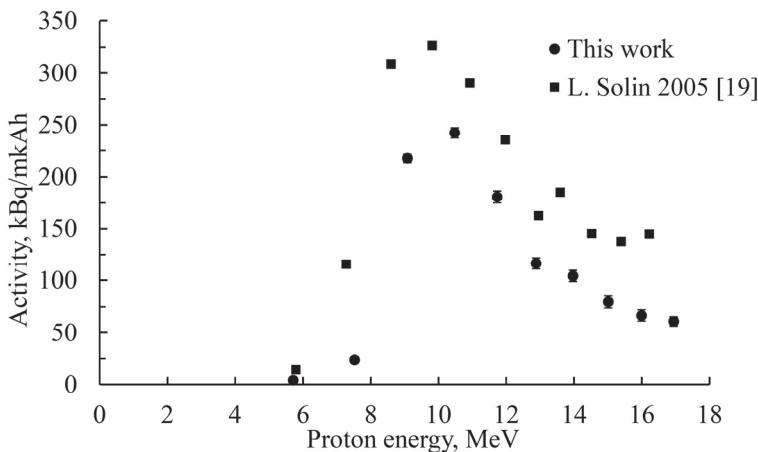


Рис.3. Зависимость активности полученного радионуклида ^{186}gRe от энергии протона совместно с данными работы [19].

При производстве ^{186}gRe на мишени из обогащенного вольфрама следует рассмотреть также сопровождающие реакции [21]. В Таблице 3 приведены сопровождающие реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{xn})^{184\text{m},184\text{g},185}\text{Re}$ при использовании обогащенной мишени и их пороги.

Наличие в конечном продукте стабильного ^{185}Re приводит лишь к снижению удельной активности радионуклида ^{186}gRe . Для обеспечения радионуклидной чистоты конечного продукта во избежание образования радионуклидов $^{184\text{m}},^{184\text{g}}\text{Re}$ необходимо ограничиться энергией протонного пучка 15.5 МэВ. Теоретические вычисления по кодам TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2 показывают, что сечение образования рения в метастабильном состоянии $^{186\text{m}}\text{Re}$ значительно ниже (около 8 %), чем в основном состоянии $^{186\text{g}}\text{Re}$.

Табл.3. Сопровождающие реакции $^{186}\text{W}(\text{p},\text{xn})^{184\text{m},184\text{g},185}\text{Re}$ и их пороги

Нуклид	Реакция	Период полураспада	Порог реакции, МэВ
$^{184\text{m}}\text{Re}$	$^{186}\text{W}(\text{p},3\text{n})$	169 дней	15.485
$^{184\text{g}}\text{Re}$	$^{186}\text{W}(\text{p},3\text{n})$	35.4 дня	15.296
^{185}Re	$^{186}\text{W}(\text{p},2\text{n})$	Стаб.	7.584

4. Заключение

Посредством активационного метода стопок исследовано производство паллиативного изотопа ^{186g}Re в форме без носителя (NCA) на внешнем протонном пучке циклотрона С18/18. Измерения проводились на сверхчистом германиевом детекторе HPGe с последующей обработкой данных программой MAESTRO. Теоретические вычисления функций возбуждения проведены с использованием ядерных кодов TALYS 1.95 и EMPIRE 3.2. Измерена активность полученного радионуклида для тонкой мишени. Показано, что для обеспечения высокой радионуклидной чистоты конечного продукта производство должно проводиться в энергетической области протонов до 15.5 МэВ. Для организации производства радионуклида ^{186g}Re в коммерческих объемах необходимо повышение тока протонного пучка.

Авторы выражают благодарность обслуживающему персоналу циклотрона С18/18 за предоставление стабильного пучка во время облучения мишеней, а также коллективу Отделения производства изотопов Национальной Научной Лаборатории им. А.Алиханяна за содействие при проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **R.B. Firestone, C.M. Baglin, F.S.Y. Chu.** Update to the 8th Table of Isotopes on CD. John USA, New York: Wiley and Sons, 1998.
2. **M.L. Bonardi, F. Groppi, E. Persico, E. Quartapelle, A. Gandini, M. Marchetti, S. Manenti,** NRC7-Int conf on Nuclear and Radiochemistry, Hungry, Budapest, 2008.
3. **H.R. Maxon, L.E. Schroder, S.R. Thomas, V.S. Hertzberg, E.A. Deutsch, H.I. Scher, R.C. Samaratunga, K.F. Libson, C.C. Williams, J.S. Moulton.** Radiology, **176**, 155, (1990).
4. **S.M. Qaim.** Radiochemi Acta, **89**, 297 (2001).
5. **S. Kinuya, K. Yokoyama et al.** Cancer Lett., **219**, 41 (2005).
6. **N. Soppera, E. Dupont, M. Bossant, O. Cabellos.** JANIS book of neutron induced reactions, OECD NEA Data Bank (2017).
7. **R.H. Avagyan, A.E. Avetisyan, I.A. Kerobyan, S.P. Taroyan.** J. Contemp. Phys., **44**, 250 (2009).
8. **R.R. Kinsey et al.** Data extracted from the NUDAT database, National Nuclear Data Center (NNDC), 2018: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>
9. **J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark.** The code of SRIM – Stopping and Range of Ions in Matter, (2000): <http://www.srim.org/>.
10. MAESTRO-32 MCA Emulator for Microsoft Windows 2000 Professional and XP Professional, Software User's Manual, ORTEC Part No. 777800.
11. **M.H. Miah, J. Kuhnhenn, U. Herpers, R. Michel, P. Kubik.** Journal of Nuclear Science and Technology, **39(2)**, 369 (2002).
12. Charged Particle Cross-section Database for Medical Radioisotope Production: Diagnostic Radioisotopes and Monitor Reactions, IAEA, VIENNA, IAEA-TECDOC-1211 (2001).

13. **A. Koning, S. Hilaire, S. Goriely**, TALYS 1.9 nuclear reaction program, (2017).
14. **M. Herman, R. Capote, M. Sin, A. Trkov et al.**, EMPIRE-3.2 Rivoli modular system for nuclear reaction calculations and nuclear data evaluation, (2013).
15. **M. Hussain, S. Sudár, M.N. Aslam, A.A. Malik, R. Ahmad, S.M. Qaim**. Radiochim. Acta, **98**, 385 (2010).
16. **S. Lapi, W.J. Mills, J. Wilson, S. McQuarrie, J. Publicover, M. Schueller, D. Schyler, J.J. Ressler, T.J. Ruth**. Applied Radiation and Isotopes, **65**, 345 (2007).
17. **F. Tárkányi, A. Hermann, S. Takács, F. Ditrói, F. Kovalev, A.V. Ignatyuk**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **264**, 389 (2007).
18. **S.K.I. Ali, M.U. Khandaker, H.A. Kassim**. Applied Radiation and Isotopes, **135**, 239 (2018).
19. **L. Solin, V.A. Jakovlev, I.E. Alekseev, V.V. Lazarev**. Proceedings of the 5th JPI HDHL Conference, Brussels, Belgium, 131-136, (2005).
20. **O. Lebeda, M. Pruszynski**. Applied Radiation and Isotopes, **68**, 2355 (2010).
21. **R.H. Avagyan, R.V. Avetisyan, A.V. Gyurjinyan, V.S. Ivanyan, I.A. Kerobyan**. Armenian Journal of Physics, **11**, 101 (2018).

PRODUCTION OF ^{186}gRe MEDICAL ISOTOPE ON THE
PROTON BEAM OF CYCLOTRON C18/18

R.V. AVETISYAN, A.G. BARSEGHYAN, Yu.A. GARIBYAN,
A.V. GYURDJINYAN, I.A. KEROBYAN, H.A. MKRTCHYAN

The production of the therapeutic ^{186}gRe radioisotope by proton-induced $^{nat}\text{W}(\text{p}, \text{xn})$ reaction at the cyclotron C18/18 was investigated. The cyclotron is located at the A.Alikhanyan National Science Laboratory (Yerevan Physical Institute). The excitation function of the reaction in the proton energy range from the reaction threshold up to 18 MeV was measured. The measurements were carried out by the stack activation method followed by spectrometric analysis on the high purity germanium detector (HPGe). The activation of the obtained medical isotope ^{186}gRe was determined. The current experimental results are compared with theoretical calculations performed by TALYS 1.95 and EMPIRE 3.2 codes, as well as with the other available experimental data. It has been shown the possibility of production of above-mentioned radionuclide on the cyclotron C18/18 in the amount required for medical purpose using an enriched target.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОЛНЫЙ ПЕРЕНОС НАСЕЛЁННОСТЕЙ В М-СИСТЕМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ СКАНИРОВАНИЯ

А.Ю. АЛЕКСАНЯН^{1,2*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Университет Бургундии Франш-Конте, Дижон, Франция

*e-mail: arthuraleksan@gmail.com

(Поступила в редакцию 27 июля 2020 г.)

В данной работе продемонстрирована теоретическая модель полного переноса населённостей в пятиуровневой системе М типа. Метод основан на технике линейного сканирования частоты лазерного поля вблизи резонансной частоты соответствующего перехода. Произведено сравнение полного переноса населённостей, полученного с использованием техники сканирования, с результатами, полученными методом, основанным на адиабатическом переносе населённостей атомных уровней. Результаты получены с использованием численного расчёта.

1. Введение

В последние десятилетия очень быстро развивается квантовая информатика, но проблема связанная с созданием устройств квантовой памяти всё ещё актуальна [1–4]. Другая проблема состоит в конструировании заданных когерентных суперпозиционных состояний атомов в макроскопическом объёме [5–7], что необходимо для создания логических вентиляй [8–11]. Одним из перспективных решений вышеперечисленных проблем является запись и воспроизведение оптической/квантовой информации, основанное на электромагнитно индуцированной прозрачности среды (EIT) в атомарных средах [12–14]. Эффективным методом создания суперпозиционных состояний является адиабатический перенос населённостей методами STIRAP [15–19] и b-STIRAP [19,20], которые делают А-систему полностью обратимой.

В нашей предыдущей работе [8] продемонстрирована простая реализация трёх-битового программируемого атомного вентиля на пятиуровневом атоме. Рассмотренная схема была основана на адиабатическом переносе населённостей атомных уровней в М-системе. Было показано, что вентили, основанные на системе М типа полностью обратимы. Был проведён детальный анализ численного решения нестационарных уравнений для матрицы плотности пятиуровневой системы.

В данной работе показано существенное улучшение переноса населённостей в пятиуровневой системе М типа при комбинировании методов адиабатического переноса населённостей с техникой сканирования частоты лазерных импульсов вблизи резонансной частоты атомных переходов. На основе детального численного исследования нестационарных решений уравнений матрицы плотности проведено сравнение вышеперечисленных двух техник для эффективного переноса населённостей. При проведении численных расчётов учитывались процессы диссипации и дефазировки.

2. Основные уравнения

В этой работе мы рассмотрим пятиуровневую атомную систему, которая взаимодействует с четырьмя импульсами гауссовой формы.

Зависящее от времени уравнение Линдблада можно записать в виде

$$\dot{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] + \Lambda(\rho), \quad (1)$$

где ρ – матрица плотности, H – Гамильтониан взаимодействия и $\Lambda(\rho)$ – оператор Линдблата, описывающий процессы диссипации и дефазировки.

Гамильтониан взаимодействия в системе отсчёта привязанной к атому, имеет следующий вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{12}(t)e^{-i\Delta_{12}(t)t} & 0 & 0 & 0 \\ \Omega_{21}(t)e^{i\Delta_{21}(t)t} & 0 & \Omega_{23}(t)e^{i\Delta_{23}(t)t} & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_{32}(t)e^{-i\Delta_{32}(t)t} & 0 & \Omega_{34}(t)e^{-i\Delta_{34}(t)t} & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_{43}(t)e^{i\Delta_{43}(t)t} & 0 & \Omega_{45}(t)e^{i\Delta_{45}(t)t} \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_{54}(t)e^{-i\Delta_{54}(t)t} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta_{ij}(t)$ – однофотонные расстройки ($\Delta_{ij}(t) = \Delta_{ji}(t)$) зависящие от времени и определяемые, как $\Delta_{12}(t) = E_2 - E_1 - \omega_1(t)$, $\Delta_{23}(t) = E_2 - E_3 - \omega_2(t)$, $\Delta_{34}(t) = E_4 - E_3 - \omega_3(t)$ и $\Delta_{45}(t) = E_4 - E_5 - \omega_4(t)$, где E_i – энергия атомных уровней, а через $\omega_i(t)$ обозначены частоты лазерных импульсов гауссовой формы. Многофотонные расстройки выражаются через однофотонные расстройки следующим образом:

двухфотонные расстройки

$$\begin{aligned} \Delta_{13}(t) &= \Delta_{12}(t) - \Delta_{23}(t), \\ \Delta_{24}(t) &= -\Delta_{23}(t) + \Delta_{34}(t), \\ \Delta_{35}(t) &= \Delta_{34}(t) - \Delta_{45}(t), \end{aligned} \quad (3)$$

трёхфотонные расстройки

$$\begin{aligned}\Delta_{14}(t) &= \Delta_{12}(t) - \Delta_{23}(t) + \Delta_{34}(t), \\ \Delta_{25}(t) &= -\Delta_{23}(t) + \Delta_{34}(t) - \Delta_{45}(t),\end{aligned}\quad (4)$$

и четырёхфотонная рассторойка будет иметь вид:

$$\Delta_{15}(t) = \Delta_{12}(t) - \Delta_{23}(t) + \Delta_{34}(t) - \Delta_{45}(t). \quad (5)$$

$\Omega_{ij}(t) = \Omega_{ji}^*(t)$ представляют из себя частоты Раби соответствующих лазерных импульсов (рис.1). Оператор Линдблата [10] в матричном виде может быть записан, как

$$\Lambda(\rho) = \begin{pmatrix} \Gamma_{21}\rho_{22} & -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{12} & 0 & -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{14} & 0 \\ -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{21} & -(\Gamma_{21} + \Gamma_{23})\rho_{22} & -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{23} & -\frac{\Gamma}{2}\rho_{24} & -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{25} \\ 0 & -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{32} & \Gamma_{23}\rho_{22} + \Gamma_{43}\rho_{44} & -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{34} & 0 \\ -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{41} & -\frac{\Gamma}{2}\rho_{42} & -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{43} & -(\Gamma_{43} + \Gamma_{45})\rho_{44} & -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{45} \\ 0 & -\frac{\Gamma_{21} + \Gamma_{23}}{2}\rho_{52} & 0 & -\frac{\Gamma_{43} + \Gamma_{45}}{2}\rho_{54} & \Gamma_{45}\rho_{44} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где $\Gamma \equiv \Gamma_{21} + \Gamma_{23} + \Gamma_{43} + \Gamma_{45}$ и Γ_{ij} – естественная ширина линии перехода $i \rightarrow j$ спонтанного излучения.

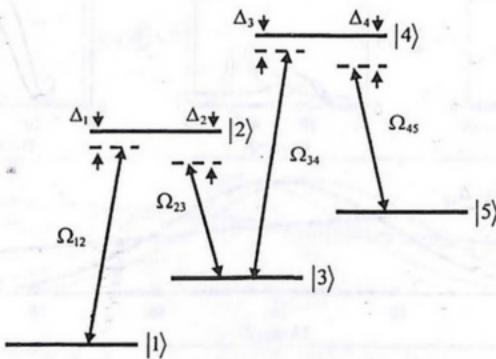


Рис.1. Схема атомных уровней в пятиуровневой системе типа М.

3. Результаты

В данной работе численно исследована возможность полного переноса атомных населённостей из состояния $|1\rangle$ в состояние $|5\rangle$ в разных режимах, комбинированных со сканированием частоты лазерных импульсов на соответствующих переходах учётом релаксационных процессов. Проведено сравнение переноса населённостей при использовании техники сканирования частоты, с результатами, полученными при помощи методов в которых отсутствует

сканирование. Рассмотрены два типа сканирования. В первом случае сканирование частоты атомного перехода синхронизировано с лазерным импульсом, т.е. определённый переход находится в резонансе когда лазерный импульс имеет наибольшую частоту Раби. Во втором случае нет синхронизации, т.е. сканирование частоты атомного перехода фиксировано.

На Рис.2 показана динамика населённостей, когда атом одновременно взаимодействует с четырьмя лазерными импульсами, которые имеют большую длительность и включаются одновременно. При этом два из них (Ω_{12} и Ω_{34}) имеют большую, а остальные (Ω_{23} и Ω_{45}) маленькую частоту Раби. Очевидно, когда все импульсы включаются одновременно, то нет никакой разницы между синхронным и асинхронным сканированием.

На Рис.2с и 2е, кривая 1 описывает динамику переноса населённостей, когда сканирование не применяется и, разумеется, расстройка для каждого

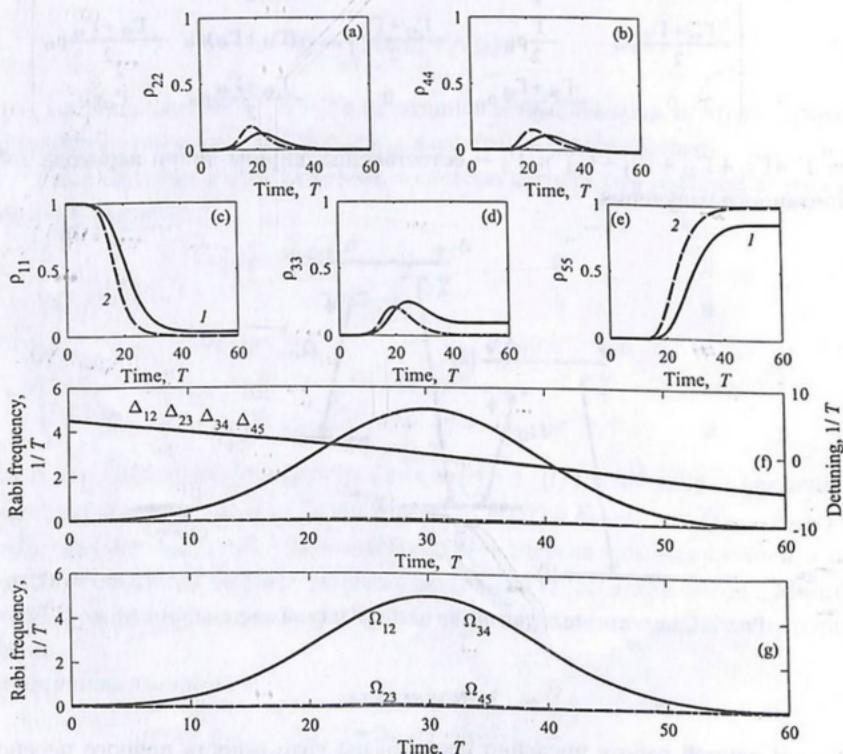


Рис.2. Сравнение динамики населённостей атомных уровней (a,b,c,d,e) со сканированием (2,f) и без сканирования (1,g). При численных расчётах использованы следующие значения параметров: $\Omega_{12} = \Omega_{34} = 5$, $\Omega_{23} = \Omega_{45} = 0.01$, $\delta = 5$ и $\Gamma_y = 0.5$. Пики всех импульсов соответствуют значениям $t_1 = t_2 = t_3 = t_4 = 30$. Все параметры нормированы на полное время сканирования T .

перехода от соответствующей резонансной частоты фиксирована: $\Delta_{12} = \Delta_{23} = \Delta_{34} = \Delta_{45} = 5$. Кривая 2 показывает динамику переноса населённостей [19], когда сканирование комбинировано с импульсным режимом и расстройка меняется согласно

$$\Delta_{n,n+1}(t) = \delta - \frac{2\delta}{T}t, \quad (7)$$

где δ – амплитуда сканирования, а T – полное время сканирования. Как видно из рис.2, при применении сканирования происходит полный перенос населённостей, а без сканирования удается переносить в состояние $|5\rangle$ лишь порядка 0.86 часть от всей населённости.

На рис.3 показана динамика переноса атомных населённостей при взаимодействии с четырьмя импульсами, из которых одна пара: Ω_{23} и Ω_{45} , немного отстает по времени от другой пары Ω_{12} и Ω_{34} .

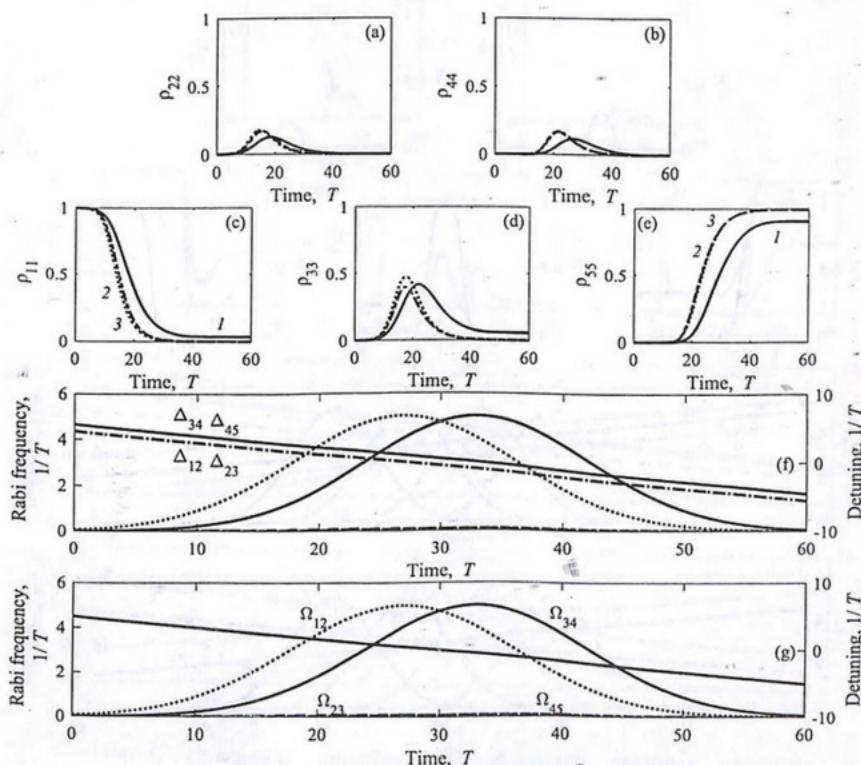
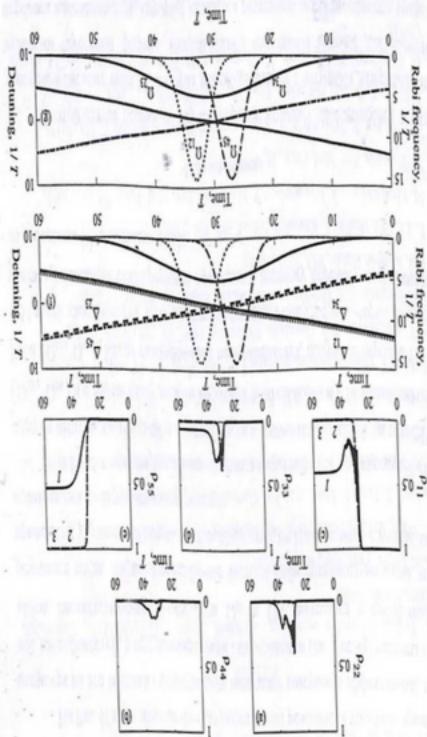


Рис.3. Сравнение динамик населённостей атомных уровней (a,b,c,d,e) без сканирования (1), со синхронным сканированием (2,f) и с асинхронным сканированием (3,g). Для полученных результатов $\Omega_{12} = \Omega_{34} = 5$, $\Omega_{23} = \Omega_{45} = 0.01$, $\delta = 5$ и $\Gamma_y = 0.5$. А пики импульсов соответствуют значениям $t_1 = t_2 = 27$ и $t_3 = t_4 = 33$. Все параметры нормированы на полное время сканирования T .

1

• [View my profile](#) • [View my posts](#) • [View my groups](#) • [View my photos](#) • [View my albums](#)

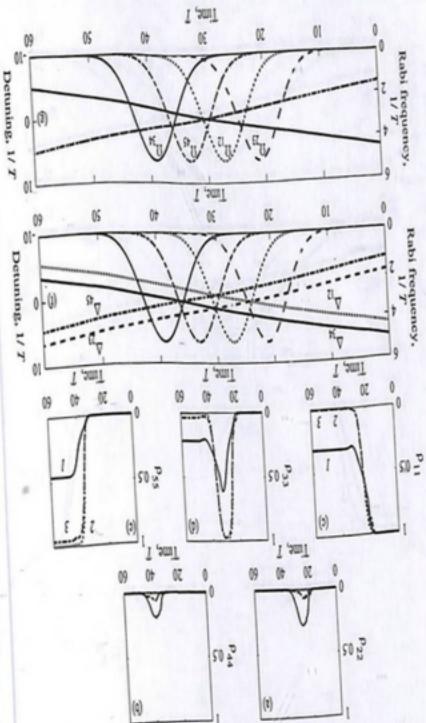
Был ли вспомогательный крестик на кресте? Следует отметить, что вспомогательные крестики на крестах изображены в виде квадратов с угловыми точками, а не в виде квадратов с угловыми отверстиями. Вспомогательные крестики на крестах изображены в виде квадратов с угловыми точками, а не в виде квадратов с угловыми отверстиями.



Has Price, etc., &c., &c., &c.,
has been made up
in accordance with
the instructions given
by the Committee
of the Royal Society
of Medicine.

“**Чайко**” – это не просто чай, это история, культура и традиции, которые передаются из поколения в поколение. Наша компания стремится сохранить эти ценности и предложить вам лучший чай из Китая.

Prec. Cognitivne mnenijevi reševanja raznih problemov
 (a) (čl. 6) Cognitivni razvoj (1), Cognitivni razvoj (2)
 (b) (čl. 6) Cognitivni razvoj (1), Cognitivni razvoj (2)
 (c) (čl. 6) Cognitivni razvoj (1), Cognitivni razvoj (2)
 (d) (čl. 6) Cognitivni razvoj (1), Cognitivni razvoj (2)



При $\mu = 3$, при $\mu = 1$ и $\mu = 0$ значение интеграла не зависит от μ . Для $\mu > 3$ значение интеграла не зависит от μ и не зависит от μ для $\mu < 0$. Для $\mu = 1$ значение интеграла не зависит от μ и не зависит от μ для $\mu < 0$. Для $\mu = 0$ значение интеграла не зависит от μ и не зависит от μ для $\mu < 0$.

B 3100 31478 312 313 314 315 316 317 318 319 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319
Hypogaeina, to ectop. imp. Chrysidophorum chrysopogonum strid. hirsutula he hexagonita a
-nigrolineata, to ectop. imp. Chrysidophorum chrysopogonum strid. hirsutula he hexagonita a

$\Delta_{n,n+1}(t) = (-1)^{n+1} \cdot (\delta - (28/T) \cdot t - t_n + T/2)$, а кривой 3 соответствует следующая формула для расстройки: $\Delta_{n,n+1}(t) = (-1)^{n+1} \cdot (\delta - (28/T) \cdot t)$.

Рис.4 показывает динамику переноса населённостей при использовании контринтуитивной последовательности импульсов, где импульсы Ω_{23} , Ω_{12} и Ω_{45} , Ω_{34} включаются и выключаются парами, при $p_{11}(t=0)=1$. Эта конфигурация лазерных импульсов, когда сканирование не применяется, приводит к переносу 0.46 части населённостей. Использование контринтуитивных конфигураций, которые комбинированы со синхронным сканированием, приводит к полному переносу населённостей из состояния $|1\rangle$ в состояние $|5\rangle$, а при асинхронном сканировании можно перенести 0.95 часть населённости.

На Рис.4f атом находится в двухфотонных резонансах короткое время, но несмотря на это техника сканирования позволяет совершить эффективный перенос населённостей, а при асинхронном сканировании (см. Рис.4g) частоты переходов, соответствующие импульсам Ω_{23} и Ω_{34} , находятся в однофотонном резонансе тогда, когда определённые частоты Раби сравнительно малы, что и приводит к ухудшению переноса населённостей, по сравнению со случаем, когда применялось синхронное сканирование.

На Рис.5 показана динамика переноса населённостей при взаимодействии с двумя импульсами большой длительности и сравнительно малой частотой Раби (Ω_{23} , Ω_{34}) и с двумя импульсами короткой длительности и с большой частотой Раби (Ω_{12} , Ω_{45}). Когда сканирование не применяется, получаем перенос только 0.54 части населённости. Использование лазерных импульсов, которые комбинированы с техникой сканирования приводит к полному переносу населённостей из состояния $|1\rangle$ в состояние $|5\rangle$.

4. Заключение

В этой статье подробно изучен перенос атомных населённостей в пятимерной системе типа M, которая взаимодействует с четырьмя лазерными импульсами гауссовой формы. Использованы численные методы для расчётов переноса населённостей, которые являются решением нестационарного уравнения матрицы плотности, учитывающих все релаксационные процессы. Проведено сравнение переноса населённостей при использовании различных последовательностей лазерных импульсов, комбинированные с техникой сканирования. Из полученных результатов очевидно, что техника сканирования приводит к полному переносу населённостей несмотря на то, что атом может и не

находится в резонансе во всём промежутке времени взаимодействия. Другими словами, не обязательно знать точный резонанс определённого атомного перехода и настроить лазер под него, а надо только настроить лазер близко к резонансной частоте атомного перехода.

Рассмотренная схема может быть экспериментально реализована, например, на атомных подуровнях щелочных металлов в магнитном поле или на электронных термах атома.

Автор выражает благодарность Э. Газазяну, К. Леруа и Г. Григорян за эффективные дискуссии и помочь при выполнении работы. Автор благодарит Институт Проблем Информатики и Автоматизации НАН Армении за техническую поддержку в численных расчётах. Автор выражает благодарность высшей школе EUR EIPHI за финансирование СО.17049:PAC.AN.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Toffoli. Reversible computing, Technical Report MIT/LCS/TM151, Cambridge, Massachusetts, 1980.
2. K.A. Valiev. Phys. Usp., **48**, 1 (2005).
3. Y. Wang, J. Li, S. Zhang, et al. Nat. Photonics, **13**, 346 (2019).
4. J. Guo, X. Feng, P. Yang, et al. Nat. Commun., **10**, 148 (2019).
5. Р.А. Ахмеджанов, А.А. Бондарцев, Л.А. Гущин и др., Письма в ЖЭТФ, **94**, 945 (2011).
6. K. Bergmann, H. Theuer, B.W. Shore. Rev. Mod. Phys., **70**, 1003 (1998).
7. P. Král, I. Thanopoulos, M. Shapiro. Rev. Mod. Phys. **79**, 53 (2007).
8. A.Y. Aleksanyan, E.A. Gazazyan. J. Contemp. Phys., **53**, 205 (2018).
9. I.V. Bargatin, B.A. Grishanin, V.N. Zadkov. Phys. Usp., **44**, 597 (2001).
10. H.J. Kimble. Nature, **453**, 1023 (2008).
11. L. Li, Y.O. Dudin, A. Kuzmich. Nature, **498**, 466 (2013).
12. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J.P. Marangos. Rev. Mod. Phys., **77**, 633 (2005).
13. M.D. Lukin. Rev. Mod. Phys., **75**, 457 (2003).
14. I. Novikova, R. Walsworth, Y. Xiao. Laser and Photonics Review, **6**, 333 (2012).
15. J. Klein, F. Beil, T. Halfmann. Phys. Rev. Lett., **99**, 113003 (2007).
16. G. Grigoryan, E. Gazazyan, V. Chaltykyan, O. Tikhova. Laser Physics, **24**, 035301 (2014).
17. E.A. Gazazyan, G.G. Grigoryan, J. Exp. Theor. Phys. **124**, 540 (2017).
18. E.A. Gazazyan, G.G. Grigoryan, J. Contemp. Phys., **51**, 244 (2016).
19. N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann, Annual Review of Physical Chemistry, **52**, 763, (2001).
20. B.W. Shore. Adv. Opt. Photon, **9**, 563 (2017).

$\Delta_{n,n+1}(t) = (-1)^{n+1} \cdot (\delta - (2\delta/T) \cdot t - t_n + T/2)$, а кривой 3 соответствует следующая формула для расстройки: $\Delta_{n,n+1}(t) = (-1)^{n+1} \cdot (\delta - (2\delta/T) \cdot t)$.

Рис.4 показывает динамику переноса населённостей при использовании контринтуитивной последовательности импульсов, где импульсы Ω_{23} , Ω_{12} и Ω_{45} , Ω_{34} включаются и выключаются парами, при $\rho_{11}(t=0)=1$. Эта конфигурация лазерных импульсов, когда сканирование не применяется, приводит к переносу 0.46 части населённостей. Использование контринтуитивных конфигураций, которые комбинированы со синхронным сканированием, приводит к полному переносу населённостей из состояния $|1\rangle$ в состояние $|5\rangle$, а при асинхронном сканировании можно перенести 0.95 часть населённости.

На Рис.4f атом находится в двухфотонных резонансах короткое время, но несмотря на это техника сканирования позволяет совершить эффективный перенос населённостей, а при асинхронном сканировании (см. Рис.4g) частоты переходов, соответствующие импульсов Ω_{23} и Ω_{34} , находятся в однофотонном резонансе тогда, когда определённые частоты Раби сравнительно малы, что и приводит к ухудшению переноса населённостей, по сравнению со случаем, когда применялось синхронное сканирование.

На Рис.5 показана динамика переноса населённостей при взаимодействии с двумя импульсами большой длительности и сравнительно малой частотой Раби (Ω_{23} , Ω_{34}) и с двумя импульсами короткой длительности и с большой частотой Раби (Ω_{12} , Ω_{45}). Когда сканирование не применяется, получаем перенос только 0.54 части населённости. Использование лазерных импульсов, которые комбинированы с техникой сканирования приводит к полному переносу населённостей из состояния $|1\rangle$ в состояние $|5\rangle$.

4. Заключение

В этой статье подробно изучен перенос атомных населённостей в пятиуровневой системе типа M, которая взаимодействует с четырьмя лазерными импульсами гауссовой формы. Использованы численные методы для расчётов переноса населённостей, которые являются решением нестационарного уравнения матрицы плотности, учитывающих все релаксационные процессы. Проведено сравнение переноса населённостей при использовании различных последовательностей лазерных импульсов, комбинированные с техникой сканирования. Из полученных результатов очевидно, что техника сканирования приводит к полному переносу населённостей несмотря на то, что атом может и не

находится в резонансе во всём промежутке времени взаимодействия. Другими словами, не обязательно знать точный резонанс определённого атомного перехода и настроить лазер под него, а надо только настроить лазер близко к резонансной частоте атомного перехода.

Рассмотренная схема может быть экспериментально реализована, например, на атомных подуровнях щелочных металлов в магнитном поле или на электронных термах атома.

Автор выражает благодарность Э. Газазяну, К. Леруа и Г. Григорян за эффективные дискуссии и помочь при выполнении работы. Автор благодарит Институт Проблем Информатики и Автоматизации НАН Армении за техническую поддержку в численных расчётах. Автор выражает благодарность высшей школе EUR EIPHI за финансирование CO.17049.PAC.AN.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Toffoli. Reversible computing, Technical Report MIT/LCS/TM151, Cambridge, Massachusetts, 1980.
2. K.A. Valiev. Phys. Usp., **48**, 1 (2005).
3. Y. Wang, J. Li, S. Zhang, et al. Nat. Photonics, **13**, 346 (2019).
4. J. Guo, X. Feng, P. Yang, et al. Nat. Commun., **10**, 148 (2019).
5. P.A. Ахмеджанов, А.А. Бондарцев, Л.А. Гущин и др., Письма в ЖЭТФ, **94**, 945 (2011).
6. K. Bergmann, H. Theuer, B.W. Shore. Rev. Mod. Phys., **70**, 1003 (1998).
7. P. Král, I. Thanopoulos, M. Shapiro. Rev. Mod. Phys. **79**, 53 (2007).
8. A.Y. Aleksanyan, E.A. Gazazyan. J. Contemp. Phys., **53**, 205 (2018).
9. I.V. Bargatin, B.A. Grishanin, V.N. Zadkov. Phys. Usp., **44**, 597 (2001).
10. H.J. Kimble. Nature, **453**, 1023 (2008).
11. L. Li, Y.O. Dudin, A. Kuzmich. Nature, **498**, 466 (2013).
12. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J.P. Marangos. Rev. Mod. Phys., **77**, 633 (2005).
13. M.D. Lukin. Rev. Mod. Phys., **75**, 457 (2003).
14. I. Novikova, R. Walsworth, Y. Xiao. Laser and Photonics Review, **6**, 333 (2012).
15. J. Klein, F. Beil, T. Halfmann. Phys. Rev. Lett., **99**, 113003 (2007).
16. G. Grigoryan, E. Gazazyan, V. Chaltykyan, O. Tikhova. Laser Physics, **24**, 035301 (2014).
17. E.A. Gazazyan, G.G. Grigoryan, J. Exp. Theor. Phys. **124**, 540 (2017).
18. E.A. Gazazyan, G.G. Grigoryan, J. Contemp. Phys., **51**, 244 (2016).
19. N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann, Annual Review of Physical Chemistry, **52**, 763, (2001).
20. B.W. Shore. Adv. Opt. Photon, **9**, 563 (2017).

Մ-ՀԱՍՏԱԿԱՐԳՈՒՄ ԲՆԱԿԵՑՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄՓՈՂՋԱԿԱՆ
ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒՄ ԾՐՄԱՆ
ՏԵԽՆԻԿԱՅԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՍՐ

Ա.Յու. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Տվյալ աշխատանքում ցուցադրված է հնգամակարդակ Մ տիպի համակարգում բնակեցվածության ամրողական տեղափոխման տեսական մոդելը: Մեթոդը հիմնված է յուրաքանչյուր անցման ռեզոնանսային հաճախականությանը մոտ լազերային դաշտի հաճախականության գծային ծրման տեխնիկայի վրա: Կատարվել է չիրապավորման տեխնիկայի կիրառմամբ բնակեցվածության ամրողական տեղափոխման համեմատում մեթոդի հետ, որը հիմնված է ատոմային մակարդակների բնակեցվածության աղյօրատիկ տեղափոխման վրա: Արդյունքները սուսացվել են թվային հաշվարկների միջոցով:

EFFECTIVE FULL POPULATION TRANSFER IN M-SYSTEM
USING SCANNING TECHNIQUE

A.Yu. ALEKSANYAN

In this work, a theoretical model of the full population transfer in a five-level M type system is demonstrated. The method is based on the technique of linear scanning of the frequency of the laser field close to the resonance frequency of each transition. A comparison of the full population transfer obtained with the chirping technique with the results obtained by the method, which is based on the adiabatic population transfer of atomic levels, is made. The results are obtained using numerical calculations.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №1, с.21–34 (2021)
УДК 539; 535

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В ПОЛУПРОЗРАЧНОМ ОБСИДИАНЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРТЕНИ (АРМЕНИЯ)

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1*}, Е.А. КАФАДАРЯН¹, А.А. МАНУКЯН¹,
А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹, Г.А. СМБАТЯН², V. SZILÁGYI³,
I. HARSÁNYI³, K. GMÉLING³

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²ARTVAN, Ереван, Армения

³Centre for Energy Research, Budapest, Hungary

*e-mail: nataghram@gmail.com

(Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.)

Поведение железа в полупрозрачном обсидиане темно-серого цвета из месторождения Артени исследовано методами оптической абсорбционной и ЭПР спектроскопии. Показано наличие в нем железа в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} . Идентифицированы переходы в оптических спектрах поглощения и в парамагнитных центрах в спектрах ЭПР. Методами гамма-активационного анализа (PGAA) и нейтронно-активационного анализа (NAA) определено содержание основных оксидов, количество железа и других элементов в исследуемом обсидиане.

1. Введение

Многочисленные исследования обсидиана показали, что он представляет собой природное алюмо-силикатное стекло, состоящее из $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ и Ca), и содержит различные элементы, присутствующие в большом (> 1 мас%), малом ($0.1-1.0$ мас%) и незначительном (< 0.1 мас%) количестве и включенные в силикатную сеть стекла в процессе вулканического образования. Поэтому правомерно их изучение в сравнении со стеклами искусственного происхождения.

Стеклянную структуру удобно описывать в терминах сете-образующих и сете-модифицирующих катионов. Сете-образующие катионы занимают центры тетраэдров SiO_4 с атомами кислорода в вершинах, а сете-модифицирующие катионы занимают центры не тетраэдрических кислородных полиэдров. Атомы кислорода в тетраэдрических соединениях (так называемые мостиковые атомы кислорода, BO) образуют структуры с различной степенью полимеризации. Атомы кислорода, которые соединяют тетраэдр с полиэдром катиона, модифицирующего сеть (не мостиковые атомы кислород, NBO), прерывают сеть

тетраэдров. В промышленных силикатных стеклах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов и легированных железом, последнее рассматривается как модификатор сети.

Поведение железа в стекле изучается по нескольким причинам. Железо является основным красителем в стеклах, используемых для оптических применений, и оно может присутствовать во многих стеклах либо в качестве преднамеренно вводимой примеси, либо в качестве неконтролируемой примеси. В большинстве оксидных стекол, представляющих коммерческий интерес, железо присутствует в относительно небольших количествах (<1%) и находится в окислительных состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} . Широко распространено мнение, что железо может занимать позиции с тетраэдрической ${}^{[4]}\text{Fe}$ или октаэдрической ${}^{[6]}\text{Fe}$ координацией, причем соотношение позиций зависит от основного состава стекла. Эти параметры могут оказывать сильное влияние на оптические спектры поглощения, однако структурное поведение и распределение железа в стекле до сих пор не полностью изучены и продолжают обсуждаться [1]. Исследованию железа в обсидиане посвящено некоторое количество работ [2–8], однако его влияние на цвет и другие свойства продолжают изучаться.

Целью настоящей работы является уточнение элементного состава и изучение влияния содержания железа на оптические свойства полупрозрачного темно-серого обсидиана из месторождения Артени. Для исследований использовались методы гамма-активационного анализа (PGAA) и нейтронно-активационного анализа (NAA), оптической абсорбционной и ЭПР спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Оптическая абсорбционная спектроскопия проводилась с использованием двойных спектрофотометров СФ-8, Specord M-40 и Specord M-80 в спектральной области 0.2–5 мкм. Образцы обсидиана для исследований оптических свойств представляли собой полированные плоскопараллельные пластины различной толщины (от 0.55 мм до 10 мм) в зависимости от задачи визуализации полос поглощения.

Для определения содержания в исследуемом обсидиане количества общего железа и других элементов, а также содержания оксидов использовали комбинированный метод быстрого гамма-активационного анализа (PGAA) и инструментальный метод нейтронно-активационного анализа (NAA). Образцы обсидиана имели форму полированной призмы и бесформенного необработанного куска.

Содержание Fe^{3+} и других парамагнитных центров в исследуемом обсидиане изучали посредством ЭПР с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ (St.Petersburg Instruments) в X-диапазоне (~9.5 ГГц) с модуляцией поля 100 кГц и

амплитудной модуляцией 0.4 Гс для узких линий и 5 Гс для широких линий. Низкотемпературные измерения проводились в парах жидкого азота с использованием криостата, позволяющего проводить измерения от 85 К и выше. Измельченные образцы в виде порошка помещали в пробирки из плавленого кварца. Измерения проводились при следующих параметрах: частота 9.29–9.5 ГГц (диапазон X), мощность микроволнового излучения от 0.4 (при низких температурах) до 10 мВт (при комнатной температуре), амплитудная модуляция 0.4 Гс для узких линий и 5 Гс для широких линий, постоянная времени 0.05 с.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Определение элементного состава обсидиана методами PGAA и NAA

Обычный нейтронно-активационный анализ (NAA) и неразрушающий быстрый гамма-активационный анализ (PGAA) были выполнены на Будапештском исследовательском реакторе (BRR), эксплуатируемом Центром энергетических исследований. BRR – это реактор с замедленным охлаждением на обычной воде и охлаждаемым корпусом (тепловая мощность: 10 МВт, поток тепловых нейтронов в активной зоне может достигать $2.2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Процедура NAA, включающая кратковременное (до 5 минут) и длительное (1–24 часа) облучение образцов, применяет метод k_0 -стандартизации и предоставляет информацию о концентрациях более 20 химических элементов: Ba, Ce, Co, Cs, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Ru, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tm, Yb, Zn, Zr [9]. Установка PGAA работает на горизонтальном пучке холодных нейтронов с интенсивностью $9.6 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [10]. Метод пригоден для количественного определения средних концентраций основных компонент (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O); особенностью метода является точное обнаружение H_2O [11] и некоторых микроэлементов (например, B, Cl и Gd). Концентрации основных элементов рассчитываются в мас% и, как правило, даются в оксидных формах. Поскольку кислород является плохо детектируемым элементом в PGAA, концентрация оксидов рассчитывается на основе типичной степени окисления данного элемента. Результаты проведенных исследований с помощью методов PGAA и NAA на двух образцах обсидиана (бесформенного №1 и прямоугольной призмы №2) приведены соответственно в табл.1 и табл.2.

Ранее при исследовании элементного состава и определении компонент исследуемых образцов обсидиана из Артени с помощью сканирующего электронного микроскопа с системой энергодисперсионного рентгеновского микронализа нами было определено общее содержание железа, и оно составило 0.55 мас% [12], что с хорошей точностью совпадает с представленными здесь результатами (табл.1). Там же на дифрактограммах образцов изучаемого обсидиана не

Табл.1. Содержание химических элементов в обсидиане из Артени, полученное методом PGAA. Концентрация оксидов выражена в мас%

Элементы	Точность определения, мас%	Содержание, мас%	Unc* %	Содержание, мас%	Unc* %
Основные, мас%		Образец №1		Образец №2	
SiO ₂	2.5	76.5	0.5	76.3	0.5
TiO ₂	0.050	0.085	4.0	0.099	3.8
Al ₂ O ₃	2.0	13.1	2.2	13.0	2.1
Fe ₂ O ₃	0.20	0.60	4	0.54	5
MnO	0.020	0.078	3.0	0.084	2.6
CaO	0.5	0.5	7	0.4	9
Na ₂ O	0.05	4.06	2.0	4.18	1.9
K ₂ O	0.03	4.80	2.1	4.98	2.1
H ₂ O	0.001	0.202	3.3	0.303	2.9
Следы, мас%					
B	3×10^{-5}	3.83×10^{-3}	0.9	3.88×10^{-3}	0.8
Cl	1×10^{-3}	4.50×10^{-2}	1.8	4.19×10^{-2}	2.0
Gd	5×10^{-6}	2.77×10^{-4}	5	2.65×10^{-4}	6

Unc* – uncertainty (статистическая недостоверность)

было обнаружено следов кристаллических соединений, так как не наблюдалось никаких острых дифракционных пиков.

Известно, что в обсидиан при его образовании из вулканической лавы входит вода в виде молекул H₂O и гидроксильных OH-групп. В оптических спектрах пропускания исследуемых образцов обсидиана в ИК области присутствуют полосы поглощения 7000, 5200, 4500 и 3575 см⁻¹, связанные с водой. На основании анализа этих полос поглощения было рассчитано содержание молекулярной воды и гидроксильных групп в обсидиане и суммарное содержание воды было оценено как 0.22 мас% [12]. Как уже было сказано выше, особенностью метода PGAA является точное определение воды. В исследуемых образцах (см. табл.1) оно составило от 0.202 до 0.303 мас%, что также является хорошим совпадением.

Первичные и вторичные гамма-фотоны, полученные в реакциях (*n*, γ), детектируются с помощью специальной системы, включающей детектор из высокочистого германия (HPGe) с эффективностью 27%, который в случае установки PGAA окружен кольцом из BGO (кристалл ортогерманата висмута). Спектры

собираются в многоканальном анализаторе с частотой дискретизации 64 кГц. Спектры первичного гамма-излучения оцениваются с использованием программного обеспечения Hypermet PC, в то время как спектры вторичного гамма-излучения NAA оцениваются с помощью программного обеспечения HyperLab. Идентификация элементов и определение количественного состава выполняется на основе библиотеки PGAA [13] с применением быстрого k_0 -метода.

Табл.2. Содержание химических элементов в обсидиане из Артени, полученное методом NAA. Концентрация выражена в ppm (промилле)

Элемент	Точность определения, ppm	Содержание, ppm	Unc* %	Содержание, ppm	Unc* %
Образец №1			Образец №2		
Ba	25.1	330	1.9	381	2.5
Ce	0.809	39.1	1.8	55.2	1.9
Co	0.0402	0.244	9	0.19	9
Cs	0.109	3.14	1.8	3.22	2
Eu	0.019	0.325	1.8	0.347	2.2
Hf	0.0841	3.09	2.1	3.14	2
La	1.08	19.5	2.5	26.2	2.3
Lu	0.0198	0.329	2.0	0.336	2.4
Nd	3.65	14	2.8	17.1	6
Rb	2.06	119	1.8	123	2.1
Ru	0.511	0.778	5		
Sb	0.0407	0.564	7	0.333	7
Sc	0.0065	2.23	3	2.34	4
Sm	0.361	2.79	6	2.76	6
Sr	30	33.6	9		
Ta	0.0458	1.98	1.8	2.02	2.1
Tb	0.044	0.511	1.8	0.532	2.5
Te	2.33	5.16	6		
Th	0.0864	14.2	1.8	15	1.8
Tm	0.472	0.516	4		
Yb	0.159	2.38	1.8	2.39	2.2
Zn	3.02	33.2	1.9	34.5	3.4
Zr	53.1	144	2.7		

Unc* – uncertainty (статистическая недостоверность)

3.2. Абсорбционная спектроскопия железа в обсидиане

Оптическая абсорбционная спектроскопия обычно используется для изучения видообразования железа и его окислительно-восстановительных свойств в природных и синтетических стеклах.

На рис.1 представлен обзорный спектр пропускания от УФ до ближней ИК области исследуемого обсидиана с указанием полос поглощения и областей, за которые ответственны те или иные ионы и молекулы.

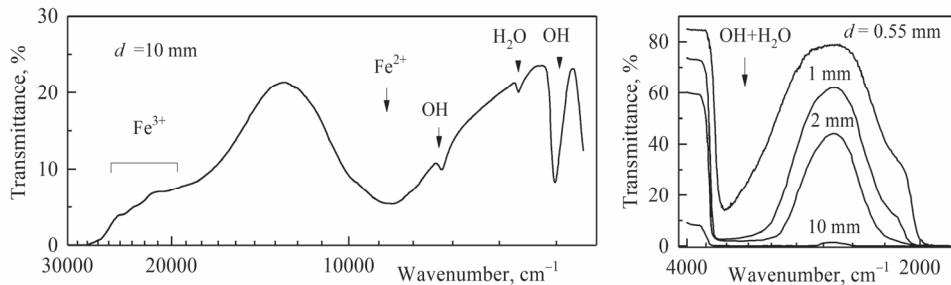


Рис.1. Спектр пропускания в области от УФ до ближней ИК области образца обсидиана из Артени.

Край фундаментального поглощения в УФ области формируется за счет поглощения ионов железа, в том числе поглощения, вызванного переносом заряда кислород–металлы (ОМСТ) с участием ионов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$.

В приведенном спектре пропускания образца обсидиана присутствуют полосы, связанные с содержанием в обсидиане молекул H_2O и гидроксильных ОН-групп: 7000, 5200, 4500 и 3575 cm^{-1} . Их идентификация и подробные количественные оценки были осуществлены нами ранее и приведены в работе [12].

Результаты исследования стекол показали, что их свойства могут существенно отличаться в зависимости от того, является ли Fe их основным ($> 1 \text{ мол\%}$) компонентом или он присутствует в разбавленных количествах ($<< 1 \text{ мол\%}$), и тогда обменные взаимодействия $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и кластеризация гораздо менее значительны [14]. В стеклах с низким содержанием железа предполагается, что Fe^{2+} преимущественно занимает четырехкратные и пятикратно скоординированные позиции, в зависимости от состава стекла. Также предполагается, что возможны небольшие количества шестикратно координированных катионов Fe^{2+} . Смешанная координация ионов Fe^{3+} в стекле широко дискутировалась, и существует согласие в том, что тетраэдрические ${}^4\text{Fe}^{3+}$ и октаэдрические ионы ${}^6\text{Fe}^{3+}$ могут сосуществовать во многих силикатных стеклах, но при этом большинство ионов тетраэдрически-координированы. Недавние исследования также предположили существование пяти-координированных ${}^5\text{Fe}^{3+}$ [15].

На рис.1 видна широкая и интенсивная полоса поглощения с центром на $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, хорошо известная и приписываемая разрешенному переходу ${}^5\text{T}_2$

$(D) \rightarrow {}^5E$ (D) ионов Fe^{2+} , занимающих искаженные октаэдрические позиции [1].

Что касается указанной на рис.1 области ответственности ионов Fe^{3+} , то поскольку они имеют электронную конфигурацию $3d^5$ и все переходы с $d-d$ поглощением запрещены по спину, то это существенно снижает их интенсивность. Кроме того, для $3d^5$ ионов диаграмма уровней энергии одинакова для тетраэдрической и октаэдрической координации и разделение вклада $[{}^4Fe^{3+}]$ и $[{}^6Fe^{3+}]$ ионов также очень сложно для большинства переходов Fe^{3+} , поскольку в них присутствуют уровни энергии 4E (D), 4T_2 (D) и 4A_1 , 4E (G), возникающие в силикатных стеклах в диапазоне между $\sim 18000\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$ и перекрывающие друг друга. Поэтому отделение информации, касающейся $[{}^4Fe^{3+}]$ ионов, от информации, касающейся $[{}^6Fe^{3+}]$, и наоборот, исключительно сложно с использованием только оптических спектров поглощения.

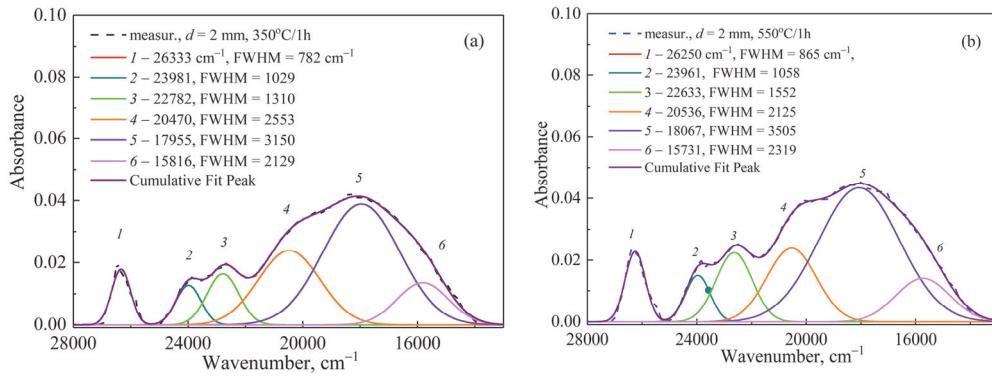


Рис.2. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне для образцов обсидаана толщиной 2 мм соответственно (а) до отжига и (б) после отжига при температуре $550^\circ\text{C}/1$ час.

На рис.2 и 3 приведены спектры поглощения (в пересчете на оптическую плотность) в диапазоне между $\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$, пересчитанные с учетом корректировки базовой линии и разложенные на гауссовские составляющие для образцов обсидаана с толщинами 2 и 10 мм, соответственно. Для лучшего выявления линий в УФ диапазоне образцы были подвергнуты отжигу на воздухе и их спектры также приводятся. Три разрешенные основные полосы (около 22700 , 24000 и 26300 cm^{-1}) [14, 16, 17] и четвертую полосу поглощения на $\sim 20500\text{ cm}^{-1}$, полученные в результате разложения на гауссовские составляющие, обычно относят к тетраэдрическим позициям $[{}^4Fe^{3+}]$ [14]. Согласно приведенным в работе [17] данным, полоса на $\sim 18200\text{ cm}^{-1}$ появляется в спектре в результате перехода ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E^4A_1(G)$ в октаэдрической координации $[{}^6Fe^{3+}]$. Полоса на $\sim 16000\text{ cm}^{-1}$ возможно связана с дефектным центром NBOHC, возникающим из-за искажений в силикатной сети обсидаана, и связанным с ним оптическим переходом (627 нм [18], ~ 2 эВ [19, 20], 620 нм [21]). Подробное описание этого центра будет дано в

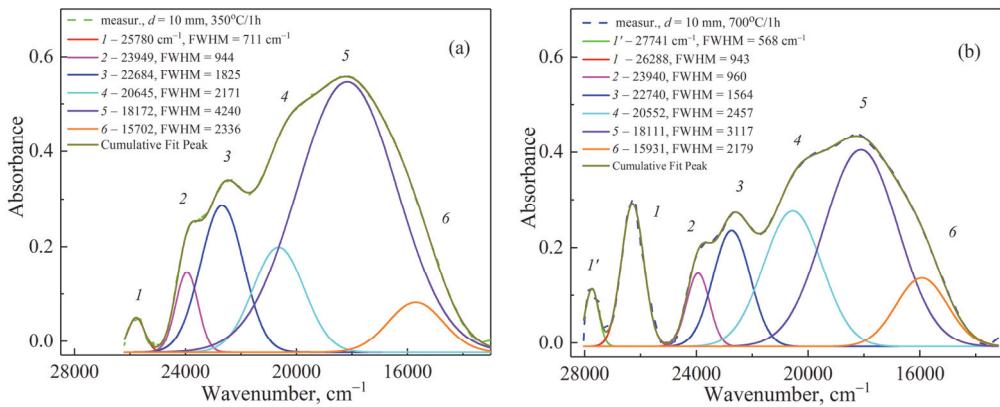


Рис.3. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне для образцов обсидиана толщиной 2 мм соответственно (а) до отжига и (б) после отжига при температуре 700°С/1 час.

следующем разделе.

Слабая и искаженная полоса на ~27700 см⁻¹ проявляется только в спектре поглощения образца толщиной 10 мм, отожженного при 700°С в течении 1 час, когда увеличивается полоса прозрачности и более четко удается выделить полосы в УФ области (см. рис.3а,б). Неточность определения ее пика может быть связана с вычитанием края фундаментального поглощения при разложении на гауссовские составляющие. В работах [16, 17] она приводится на ~27200 см⁻¹ и ее приписывают ^[5,6]Fe³⁺ и соответственно переходу ⁶A_{1(g)}(S)→⁴E_(g)(D).

Результаты разложения спектра поглощения на гауссовские составляющие с их характеристиками и идентификация соответствующих переходов приведены в табл.3. Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что в искомом обсидиане железо присутствует в обоих состояниях окисления Fe³⁺ и Fe²⁺.

3.3. ЭПР спектроскопия железа в обсидиане

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чувствительным методом для исследования Fe³⁺ и других парамагнитных центров в природных и искусственных стеклах. Хотя химический состав обсидианов включает в себя и другие парамагнитные элементы в дополнение к железу, их концентрации относительно низки, поэтому спектры ЭПР в значительной степени обусловлены ионами Fe.

Короткое время спин-решеточной релаксации Fe²⁺ исключает непосредственное его наблюдение в стеклах с обычным ЭПР. Спектры ЭПР в X-диапазоне ионов Fe³⁺ в силикатных стеклах характеризуются интенсивным асимметричным сигналом с g-фактором ~4.2±0.1 и сопровождающимися двумя более слабыми

Табл.3. Положение пиков, полученных в результате разложения на гауссовские составляющие полосы поглощения в УФ и видимой об-ласти, и соответствующие им $d-d$ переходы для ионов Fe^{3+} и дефектного центра NBOHC в обсидиане из Артени

Положение пика	Переход	Ссылки
~27700	${}^{[5,6]} \text{Fe}^{3+}$, ${}^6 \text{A}_{1(g)}(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{E}_{(g)}(\text{D})$	[16, 17]
~26300	${}^{[4]} \text{Fe}^{3+}$, ${}^{[6]} \text{Fe}^{3+}$ ${}^6 \text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{E}(\text{D})$	[16, 17] [14]
~24000	${}^{[4]} \text{Fe}^{3+}$, ${}^{[6]} \text{Fe}^{3+}$ ${}^6 \text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{T}_2(\text{D})$	[16, 17] [14]
~22700	${}^{[4]} \text{Fe}^{3+}$, ${}^{[6]} \text{Fe}^{3+}$ ${}^6 \text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{A}_1, {}^4 \text{E}(\text{G})$	[16, 17] [14]
~20500	${}^{[4]} \text{Fe}^{3+} {}^6 \text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{T}_2(\text{G})$	[14]
~18200	${}^{[6]} \text{Fe}^{3+}$, ${}^6 \text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4 \text{E} {}^4 \text{A}_1(\text{G})$	[17]
~16000	NBOHC	[18–21]

Unc*— uncertainty (статистическая недостоверность)

сигналами с g -факторами $\sim 2.0 \pm 0.1$ и $\sim 6.0 \pm 0.1$. Истоки этих резонансных сигналов для различных типов стекол, легированных железом, том числе и для обсидиана интенсивно обсуждались. Резонансы с g -факторами 4.2 и 6.0 возникают от paramagnитных переходов изолированных ионов Fe^{3+} в позициях с ромбическими и аксиальнымиискажениями, соответственно. Атрибуция сигнала с g -фактором ~ 2 менее ясна [22], предложены различные объяснения: 1) сигнал является результатом обменного взаимодействия пар или кластеров из более чем двух атомов Fe^{3+} , в том числе и в обсидиановых стеклах [3]; 2) paramagnитный сигнал, вызванный Fe^{3+} в аксиально-искаженных местах. Соотношение этих двух вкладов зависит от состава стекла и окислительного состояния железа. В работе [22] полагают, что вклад в широкий сигнал с g -фактором ~ 2 дают и кластерированные и изолированные ионы Fe^{3+} .

На рис.4 приведен спектр ЭПР в X-диапазоне порошкообразных образцов исследуемого обсидиана при температурах 85К и комнатной (300К) при одинаковых

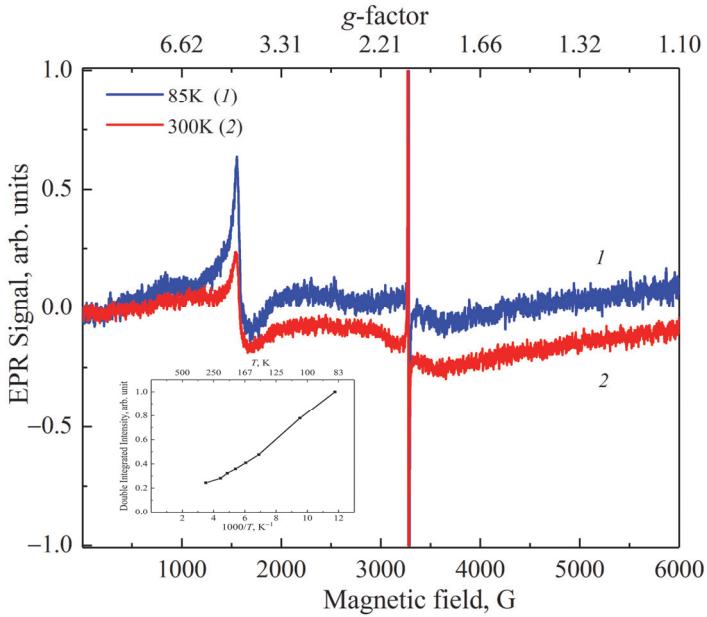


Рис.4. Спектры ЭПР (Х-диапазон) для порошкообразных образцов обсидиана из Артени при 85К и 300К, зарегистрированные при одинаковых условиях (амплитудная модуляция 5 Гс и мощность микроволнового излучения 7 мВт). На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения ЭПР с g -фактором ~ 4.2 .

условиях регистрации. В области низких полей наблюдается характерный асимметричный и широкой сигнал с g -фактором ~ 4.2 . Изучение этого сигнала при постепенном повышении температуры от низкой до комнатной показало уменьшение интенсивности сигнала при отсутствии изменения положения пика полосы. На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения ЭПР с g -фактором ~ 4.2 . Интегральная интенсивность линии поглощения ЭПР для широкой линии вычислялась двойным интегрированием первой производной сигнала ЭПР. Видно, что в области низких температур она имеет линейный характер, однако при повышении температуры отклоняется от линейной.

В области 3500 Гс можно увидеть широкий слабый сигнал с g -фактором ~ 2 , зарегистрированный в условиях большого усиления, который характерен для силикатных стекол и в том числе для обсидиана. Согласно работе [22], в натрий-силикатных стеклах с малым содержанием железа (0.05 мас%) изолированных ионов Fe^{3+} в два раза больше, чем кластерированных, а в образцах с 13 мас% Fe_2O_3 они не содержат изолированных ионов трехвалентного железа.

В этой же области высоких полей на фоне слабого и широкого сигнала виден острый и узкий пик с g -фактором ~ 2 , который связан с дефектами в

силикатной сетке обсидиана. В работе [16], изучая силикатное стекло с содержанием железа близким к исследуемому обсидиану ($0.5 \text{ мас\% Fe}_2\text{O}_3$), в этой области наблюдают широкий сигнал, который связывают с кластеризацией ионов Fe^{3+} , и наложенный на него острый пик при 3500 Гс . Не рассматривая последний в дальнейшем, авторы лишь констатируют, что он связан с дефектами в силикатной сетке стекла. Поиск, предпринятый для понимания происхождения этого сигнала, привел к ряду работ, в которых этот сигнал возникал в силикатных средах в основном под воздействием ионизирующего излучения (рентгеновское излучение [18, 21], пучки протонов [23], гамма-облучение [20, 21, 24, 25] и т.д.).

Рассматривая структуру стекла как непрерывную сеть, состоящую из относительно жестких неискаженных тетраэдров SiO_4 , соединенных по углам общими («мостиковыми») атомами кислорода, в результате ли разупорядочения или под действием внешнего воздействия, возникают собственные дефекты, проявляющиеся в оптических и ЭПР спектрах. Из трех парамагнитных центров, связанных с дефектами в силикатной сетке стекла и имеющих сигнал ЭПР с значением g -фактора от 1.99 до 2.1, а именно, NBOHC (оборванная связь O), E' (оборванная связь Si) и POR (пероксирадикал, это когда междуузельный атом кислорода связывается с мостиковым кислородом), только первый имеет полосу поглощения в видимой области на $\sim 16000 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ эВ}, 627 \text{ нм}$ [18–21]). В работе [21] была показана корреляция между интенсивностью сигнала ЭПР ($g \approx 2.01$) и интенсивностью оптического поглощения на 620 нм, который авторы связывают с NBOHC, возникающим при воздействии рентгеновского излучения на натрий-силикатное стекло, легированное железом. Кроме того, E' -центр характерен для стекол с дефицитом кислорода, а POR – для стекол с излишком кислорода, а самым распространенным и обычным дефектом в силикатной сетке стекла является NBOHC.

Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC являются типичным дефектом в стеклах на основе многокомпонентных систем и образуются в результате захвата немостиковым кислородом (NBO) дырки. Результаты исследований показывают [21], что в слаболегированных железом (от 0.01 до 0.07 мас%) стеклах под воздействием рентгеновского излучения получается больше NBOHC, чем в нелегированном стекле. Ионы Fe^{3+} эффективно улавливают электроны, выделяющиеся из NBO. С другой стороны, количество NBOHC уменьшается благодаря ионам Fe^{2+} , которые поставляют электроны, рекомбинирующие с NBOHC.

На рис.5 приведена зависимость сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC от температуры для измельченного в виде порошка исследуемого обсидиана из Артени в области температур от 85 до 285К при одних и тех же условиях регистрации. Видно смещение положения пика в сторону больших полей, что означает изменение величины g -фактора, а также уменьшение интенсивности при повышении температуры.

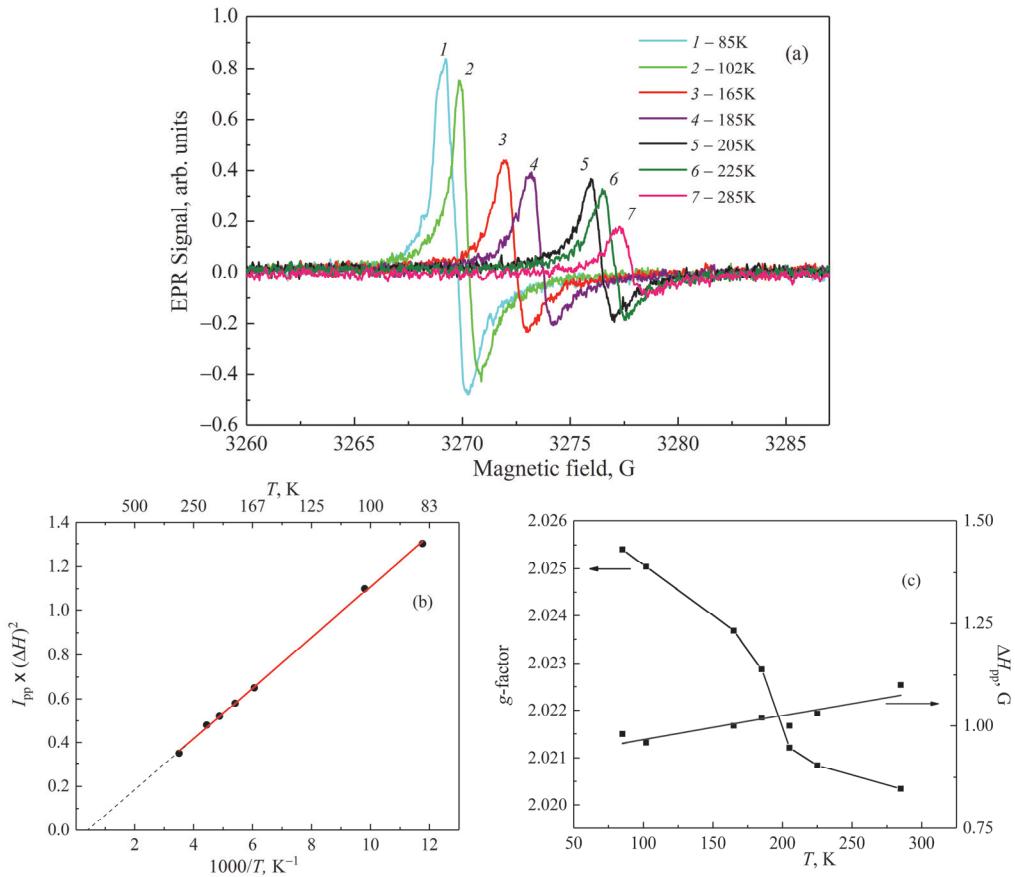


Рис.5. (а) Зависимость сигнала ЭПР дефектного центра НВОНС от температуры в диапазоне от 85 до 285К для порошкообразных образцов обсидиана из Артени. Спектры зарегистрированы при одинаковых условиях (амплитудная модуляция 0.4 Гс и мощность микроволнового излучения от 0.4 мВт). Температурные зависимости (б) интегральной интенсивности и (с) g-фактора и ширины линии ΔH_{pp} сигнала ЭПР дефектного центра НВОНС.

Известно, что интегральная интенсивность линий поглощения ЭПР пропорциональна магнитной восприимчивости χ , поэтому их температурная зависимость является источником информации о спиновом состоянии системы (Интегральная интенсивность линии I оценивалась посредством выражения $I = I_{pp} \times (\Delta H_{pp})^2$, где I_{pp} – значение интенсивности второй производной сигнала ЭПР от максимума до минимума, ΔH_{pp} – ширина линии в тех же точках). На рис.5б представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР дефектного центра НВОНС для порошкообразных образцов обсидиана, которая согласуется с классической зависимостью Кюри. На рис.5с приведены температурные зависимости g-фактора и ширины линии (ΔH_{pp}) для этого же центра, полученные из данных, приведенных на рис.5а. Видно, что ширина линии

незначительно растет с увеличением температуры, а значения g-фактора незначительно уменьшаются от 2.0254 до 2.0203 при повышении температуры от 85 до 285К.

Была осуществлена оценка содержания парамагнитных центров НВОНС при комнатной температуре с помощью сравнения интегральной интенсивности сигнала ЭПР дефектного центра НВОНС с эталонированным углеродом и получено значение 2×10^{17} спин/грамм (масса исследуемого вещества составляла 50 мг).

Таким образом, из трех ЭПР сигналов, характерных для железосодержащих стекол, в том числе вулканического происхождения, два были обнаружены в спектрах ЭПР исследуемого обсидиана из Артени. Кроме того, продемонстрирован интенсивный сигнал ЭПР от парамагнитного дефектного центра, связанного с нарушениями в силикатной сетке стекла.

4. Заключение

Изучены образцы полупрозрачного обсидиана из месторождения Артени. Методами гамма-активационного анализа (РГАА) и нейтронно-активационного анализа (НАА) определено содержание основных оксидов, содержащихся в исследуемом обсидиане, а также других химических элементов, присутствующих в незначительных количествах. Методами оптической и ЭПР спектроскопии исследовано состояние железа и его окружение, показано существование в исследуемом обсидиане железа в обоих состояниях окисления Fe³⁺ и Fe²⁺. Проведено сравнение полученных в ходе исследований вулканического стекла результатов с литературными данными по исследованию синтетических стекол.

Работа выполнена в рамках проекта ГКН МОН Армении №18T-1C208.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.A. Bingham, J.M. Parker, T.M. Searle, I. Smith. J. Non-Crystalline Solids, **353**, 2479 (2007).
2. D. Tenorio, A. Cabral, P. Bosch, M. Jimenez-Reyes, S. Bulbulian. J. Archaeological Science, **25**, 229 (1998).
3. M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli. J. Non-Crystalline Solids, **323**, 193 (2003).
4. R. Petrini, C. Forte, G. Orsi, M. Piochi, C. Pinzino, G. Pedrazzi. Contrib. Mineral. Petrol., **140**, 532 (2001).
5. N. Zotov, Y. Yanev, B. Piriou. Physics and Chemistry of Minerals, **29**, 291 (2002).
6. D. Di Genova, J. Vasseur, K.-U. Hess, D.R. Neuville, D.B. Dingwell. J. Non-Crystalline Solids, **470**, 78 (2017).
7. V. Mameli, A. Musinu, D. Niznansky, D. Peddis, G. Ennas, A. Ardu, C. Lugliè, C. Cannas. J. Physical Chemistry C, **120**, 27635 (2016).
8. K. Tanaka, N. Nemoto. Phys. Status Solidi C, **9**, 2308 (2012).

9. L. Szentmiklósi, T. Belgya, Z. Révay, Z. Kis. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **286**, 501 (2010).
10. Z. Révay. Analytical chemistry, **81**, 6851 (2009).
11. R.M. Lindstrom, R.L. Paul, D.H. Vincent, R.R. Greenberg. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **180**, 271 (1994).
12. N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.A. Smbatyan, V.V. Bagramyan, M. Kohút, S. Milovská. J. Contemp. Phys., **54**, 368 (2019).
13. Z. Révay, G.L. Molnár. RadiochimicaActa, **91**, 361 (2003).
14. P.A. Bingham, O.M. Hannant, N. Reeves-McLaren, M.C. Stennett, R.J. Hand. J. Non-Crystalline Solids, **387**, 47 (2014).
15. V. Vercamer. Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses, Material chemistry. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2016.
16. V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiyia, Y. Kondo, L. Galoisy, G. Calas. J. Non-Crystalline Solids, **428**, 138 (2015).
17. T.T. Volotinen, J.M. Parker, P.A. Bingham. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **49**, 258 (2008).
18. J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa, T. Yazawa. Applied Radiation and Isotopes, **56**, 621 (2002).
19. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, K. Kajihara. Phys. Stat. Sol. (c), **2**, 15 (2005).
20. Y. Sakurai, K. Nagasawa, J. Non-Crystalline Solids, **277**, 82 (2000).
21. K. Kadono, N. Itakura, T. Akai, M. Yamashita, T. Yazawa. J. Non-Crystalline Solids, **356**, 232 (2010).
22. E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K.V. Pokholok, V.V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet. J. Non-Crystalline Solids, **358**, 3089 (2012).
23. A. Longo, S. Basile, M. Brai, M. Marrale, L. Tranchina. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **268**, 2712 (2010).
24. M.I. Teixeira, G.M. Ferraz, L.V.E. Caldas. Applied Radiation and Isotopes, **62**, 365 (2005).
25. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **286**, 159 (2012).

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF IRON IN TRANSLUCENT OBSIDIAN FROM THE ARTHENI DEPOSIT (ARMENIA)

N.R. AGHAMALYAN, Y.A. KAFADARYAN, A.A. MANUKYAN,
H.T. GYULASARYAN, H.A. SMBATYAN, V. SZILÁGYI,
I. HARSÁNYI, K. GMÉLING

The behavior of iron in the translucent dark-gray obsidian from the Arteni deposit was studied by optical absorption and EPR spectroscopy. The presence of iron in the Fe²⁺ and Fe³⁺ states was shown. Transitions in optical spectra and in paramagnetic centers in EPR spectra were identified. By the methods of prompt gamma activation analysis (PGAA) and neutron activation analysis (NAA), the content of basic oxides, the amounts of iron and other elements in the obsidian under study were determined.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНА ПРИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ЕГО СВЯЗЬ С ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ

А.В. ЕГАНЯН^{1,2*}, К.Л. ОВАНЕСЯН², Н. КОКАНЯН³,
М. АЙЛЛЕРИ³, Э.П. КОКАНЯН^{1,2}

¹Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

³Университет Лорена и CentraleSupelec, LMOPS, EA 4423, F-57070, Мец, Франция

*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 28 октября 2020 г.)

Получены новые выражения для оценки коэффициента теплопроводности графена, а также характеризующие зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и от линейного коэффициента расширения. Показано, что в широком диапазоне температур (около 100–700 К) коэффициенты теплопроводности, рассчитанные по полученным выражениям, и значения, определенные экспериментально, хорошо согласуются.

1. Введение

Графен ((C)₆, пространственная группа – 6/mmm, элементарная ячейка представляет собой двухмерную углеродную гексагональ (2D) – шестиугольника [1]) и двумерные гибридные материалы на его основе (например, «ниобата лития–графен» [2]) являются перспективными материалами для различных применений в наноэлектронике [3]. В настоящее время продолжаются исследования тепловых процессов, в частности, теплопроводности и теплового расширения этих материалов с использованием возможностей более точного регулирования тепловыми режимами [4,5]. При использовании для определения теплопроводности при комнатной температуре различных исходных теоретических моделей [6], также как и экспериментальных исследований [7], были получены значительно отличающиеся друг от друга значения коэффициентов теплопроводности в диапазоне 2000–10000 Вт/мК, тогда как в относительно новых экспериментальных работах наиболее часто приводятся измеренные коэффициенты теплопроводности, значения которых находятся в диапазоне 4800–5300 Вт/мК (ошибка измерения составляла около ±500 Вт/мК) [5]. Этую наблюдаемую большую разницу в значениях исследователи связывают с рядом факторов, таких как степень чистоты получаемого материала, концентрация дефектов, точность измерений и др. [7].

2. Результаты и обсуждение

В баллистическом режиме (когда средняя длина свободного пробега фононов во много раз больше постоянной кристаллической решетки) было определено максимально возможное значение двумерного коэффициента теплопроводности при заданной температуре [6].

$$k_2 = \frac{L_0 C_2}{S_2 \mu} \left(\frac{1}{V_L^2} + \frac{1}{V_T^2} \right)^{-1/2}, \quad (1)$$

где S_2 – величина, обратная двумерной плотности (площадь, занимаемая единицей массы), которая для графена составляет $S_2 = \rho^{-1} = 2.63 \times 10^6$, L_0 – средняя длина свободного пробега фононов, μ – молярная масса (в случае графена, $\mu = 12 \times 10^{-3}$ кг/моль), V_L и V_T скорости распространения в среде продольной и поперечной акустических волн, соответственно, а C_2 – двумерная молярная теплоемкость. Сравнение со значениями, полученными на основании других теорий показало, что при комнатной температуре величина коэффициента теплопроводности, рассчитанная по формуле (1), является наиболее близкой к его экспериментальному значению (5650 Вт/мК). Однако, при увеличении диапазона температур эта разница значительно увеличивается, при этом величина рассчитанных коэффициентов теплопроводности остается всегда больше измеренных значений. Это обусловлено тем, что коэффициенты теплопроводности графена, полученные с использованием выражения (1), всегда имеют максимально возможное из предельных значений при каждой заданной температуре. В настоящей работе на основании (1) с использованием зависимостей, наблюдаемых в экспериментах для некоторых из величин, и вводя величины, характеризующие вещества и фононные ветви, путем изменения размерностей ряда величин были получены новые выражения, позволяющие при заданной температуре в более широком температурном диапазоне оценивать величину коэффициента теплопроводности, причем эта величина близка к среднему, а не к верхнему предельному экспериментальному значению.

В начале отметим, что исходя из (1) размерность коэффициента теплопроводности $[k] = [k_2/L_0]$ будет Вт/мК. С учетом экспериментальных зависимостей $k \sim \sqrt{T/\theta}$ (где T – температура, θ – характеристическая температура Дебая) [7], и $k \sim 1/\sigma^2$ (где σ – коэффициент Пуассона, для графена $\sigma = 0.17$), а также полученную методом молекуллярной динамики зависимость $k \sim \gamma^4$ (γ – параметр Грюназейна, величина которого для графена при усреднении по фононным ветвям равна $\gamma = 1.24$) [6,7], и осуществив переход $S_2 \rightarrow S = (3\sqrt{3}/2)a^2$ (где S – площадь поверхности элементарной ячейки кристалла, $a = 1.42 \times 10^{-10}$ м – постоянная элементарной ячейки кристаллической решетки графена) с использованием формулы $vC_{mol}^2 = (i/2)N_c(2Nk_B)$ (где v – количество вещества, N_c – число атомов в элементарной ячейке (для графена $N_c = 2$), i – число

степеней свободы для каждого атома данного типа (для графена $i = 7$ [7]), k_B – постоянная Больцмана, N – число (ионов) в одной элементарной ячейке (в случае

графена $N = 6$)), также как среднего значения скорости V_m , определяемой по формуле $(1/V_L^2 + 1/V_T^2)^{-1/2} = (2/V_m^2)^{-1/2} = V_m/\sqrt{2}$ [6,7], в результате получаем

$$k = 3.33 \times \frac{k_B V_m \gamma^4}{a^2 \sigma^2} \sqrt{\frac{T}{\theta}} . \quad (2)$$

Подставляя числовые значения приведенных выше величин, получаем

$$k \approx 0.64 V_m \sqrt{T/\theta} . \quad (3)$$

В нашей предыдущей работе [8] было показано, что в широком диапазоне температур (100–700 К) температурная зависимость линейного коэффициента расширения графена описывается выражением

$$|\alpha| \approx 2.38 \times 10^{-8} T , \quad (4)$$

здесь знак модуля использован, так как линейный коэффициент расширения графена отрицательна.

Таким образом, из выражений (3) и (4) получаем соотношение, характеризующее взаимосвязь между коэффициентами теплового расширения и теплопроводностью

$$k \approx 4150 V_m (|\alpha|/\theta)^{1/2} . \quad (5)$$

Отметим, что имеющиеся в литературе данные по величинам скоростей продольных и поперечных акустических волн значительно отличаются и, как следствие величины средних скоростей распространения звука и значения температуры Дебая в графене также сильно отличаются, например, при $V_L = 37.4$ км/с и $V_T = 29.5$ км/с, имеем (1) $V_m = 23.2$ км/с и $\theta = 2750$ К [7] и (2) $V_m = 16.2$ км/с, $\theta = 1911$ К [6], соответственно. В случае использования первых из приведенных значений, получаем для коэффициента теплопроводности из (3) зависимость от температуры

$$k \approx 284 \times T^{1/2} , \quad (6)$$

а из (5) зависимость от линейного коэффициента теплового расширения

$$k \approx 1.86 \times 10^6 (|\alpha|)^{1/2} . \quad (7)$$

При использовании вторых значений, соответственно,

$$k \approx 239 \times T^{1/2} \quad (8)$$

и

$$k \approx 1.6 \times 10^6 (|\alpha|)^{1/2} . \quad (9)$$

Подставляя из [8] значение $|\alpha| \approx 7 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$, при $T = 300$ К, в первом случае, с использованием выражений (6) или (7) получаем $k \approx 4920$ Вт/мК, а во

втором, из выражений (8) или (9) – $k \geq 4200$ Вт/мК. Отметим, что в первом случае величина рассчитанного коэффициента теплопроводности находится в пределах экспериментальных значений, приведенных в [5,7], а во втором - близка к измеренному значению ($k \approx 4000$ Вт/мК) из [9]. Таким образом, сравнение показывает, что в диапазоне температур близком к 100–700 К, вычисленные по полученным выражениям значения, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как было уже отмечено, разница в величинах полученных оценочных значений коэффициентов теплопроводности определяется разницей в средней скорости распространения звука в среде и точностью определения температуры Дебая, и, следовательно, последующие исследования, а также более точные измерения покажут какому из полученных выражений лучше отдать предпочтение.

3. Заключение

Сформулируем и обобщим полученные результаты. С учетом размерности величин и наблюдаемых между ними экспериментальных зависимостей, путем преобразования формулы для определения двумерного коэффициента теплопроводности в баллистическом режиме получена выражения для оценки коэффициента теплопроводности графена в широком диапазоне температур (100–700 К). Получены также простые выражения, описывающие зависимость коэффициента теплопроводности как от температуры, так и от линейного коэффициента теплового расширения. Показано, что значения коэффициента теплопроводности, оцененные по полученными выражениями, достаточно хорошо согласуются с измеренными в экспериментах значениями.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта РА по гранту «Лаборатория новых материалов для квантовой электроник и интегральной оптики».

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. УФН, **178**, 776 (2008).
2. N. Margaryan, N. Kokanyan, E. Kokanyan. Journal of Saudi Chemical Society, **23**, 13 (2019).
3. L. Bandhu, L.M. Lawton, G.R. Nash. Appl. Phys. Let., **103**, 133101 (2013).
4. C.H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Y. Li, A. Majumdar. Nano Lett., **5**(9), 1842 (2005).
5. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. Nano Lett., **6**(1), 96 (2006).
6. А.В. Елецкий, И.М. Исакандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН, **181**, 3 (2011).
7. Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахундинов. Графены и их физические свойства, УлГТУ, 2016.
8. А.В. Еганян, Э.П. Коканян, Н.Э. Коканян, М. Айлери, Т. Ауберт. Известия НАН Армении, Физика, **54**, 405 (2019).

9. A.A. Balandin. Nature Materials, **10**, 569 (2011).

ԳՐԱՖԵՆԻ ԶԵՐՄԱՀԱՊՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԵՆՅԱԿԱՅԻՆ
ԶԵՐՄԱՍԻԴԱԱՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԴՐԱ ԿԱՊԸ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ ՀԵՏ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ն. ԿՈԿԱՆՅԱՆ,
Մ. ԱՅԼԵՐԻ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ

Ստացվել են գրաֆենի չերմահապրդականության գործակցի գնահատման, ինչպես նաև չերմահապրդականության գործակցի չերմաստիճանից և չերմային ընդարձակման զծային գործակցից կախվածությունները բնութագրող նոր արտահայտություններ: Ցույց է տրված, որ լայն չերմաստիճանային տիրություն (մոտ 100–700 Կ) ստացված արտահայտություններով չերմահապրդականության գործակցի հաշված և փորձերից որոշված արժեքները լավ համապատասխանության մեջ են:

GRAPHENE THERMAL CONDUCTIVITY AT ROOM TEMPERATURES AND ITS RELATIONSHIP WITH THERMAL EXPANSION

A.V. YEGANYAN, K.L. HOVHANNESYAN, N.KOKANYAN,
M.AILLERIE, E.P. KOKANYAN

New expressions have been obtained which characterize evaluation of the graphene thermal conductivity coefficient together with the temperature dependences, as well as the linear coefficient of their thermal expansion. It has been shown that, within a wide range of temperatures (about 100–700 K), the thermal conductivity values – both calculated and experimental ones are in good agreement with each other.

СИНТЕЗ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Zn_4B_6O_{13}$

В.Г. АРУТЮНЯН*

Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

*e-mail: vgharutyunyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 12 августа 2020 г.)

В данной статье представлены результаты исследования оптической нелинейности второго порядка, а также нелинейности поляризации $Zn_4B_6O_{13}$. Для экспериментов созданы образцы методом термической обработки стеклянных пластин и твердофазного синтеза. Стеклянные пластины получены путем быстрого охлаждения расплава. Термические процессы в стеклообразных образцах были исследованы дифференциальным термическим анализом. Синтезированные материалы изучены дифракцией рентгеновского излучения. Для образца обработанного при температуре 710°C в течении 18 часов, остаточная поляризация 0.04 мкК/см² была измерена при электрическом поле 49 кВ/см Исследование оптической генерации второй гармоники (ГВГ) у образца $Zn_4B_6O_{13}$ показало, что интенсивность ГВГ у этого образца в 1.9 раза выше, чем у известного оптического материала KH_2PO_4 .

1. Введение

Неорганические бораты представляют большой интерес, благодаря оптической нелинейности (НЛО), флюoresцентных, пьезоэлектрических и ферроэлектрических свойств. Они широко используются как ультрафиолетовые прозрачные материалы. В настоящее время довольно много работ, посвященных боратным материалам, обладающим НЛО. К таким материалам относятся литий триборат (LiB_3O_5) [1], цезий триборат (CsB_3O_5) [2], цезий- литий триборат $CsLiB_6O_{10}$ [3], β -барий борат (β - BaB_2O_4) [4] и многие другие. Недавно, был представлен новый НЛО материал состава Bi_3TeBO_9 (BTBO), обладающий значительной генерацией второй гармоники (ГВГ) среди известных боратных кристаллов [5]. Показано, что интенсивность ГВГ в BTBO 20 раз выше чем в KH_2PO_4 (KDP). В боратных кристаллах, атом бора может входить соответственно как в треугольные кислородные группировки BO_3 , так и в тетраэдрические BO_4 . Эти боратные группы могут по разному объединяться в общей структуре материала, что в конечном итоге приводит к варьированию физических свойств. Именно понимание

образования множества структур может стать ключом для выявления возможности применения бората в нелинейной оптике [6]. В системе ZnO–B₂O₃ были обнаружены по крайней мере три формирования: ZnB₄O₇ [7], Zn₃B₂O₆ [8], и Zn₄B₆O₁₃ (ZBO) [9]. Существование ZBO структур было предложено Смитом и др. [9]. В этом же году эта структура была представлена С. Теролом и Мария Дж. Отерио [10]. Потом, структурные свойства более подробно были определены Смитом, Гарсия-Бланко и Ривоиром в 1964 году [11] и были переопределены Смит-Вердиером и Гарсия-Бланко в 1980 году [12] благодаря данным трехпространственного дифрактометра. В результате было показано, что ZBO принадлежит к кубической системе с пространственной группой $I\bar{4}3m$ и размером элементарной ячейки $a = b = c = 7.4659(3)$ Å. Экспериментальная плотность равна 4.22 г/см³. Для получения ZBO кристаллов были применены различные методы синтеза, с проведением детального исследования их свойств. ZBO кубические кристаллы были выращены в стекломатрице и исследованы их люминесцентные свойства [10]. Затем, на основе метода Чохральского были выращены монокристаллы с большими размерами [13]. Кристаллы были оптического качества и имели гладкую поверхность (100). Позднее, были изучены фотолюминесцентные, термо-люминесцентные и электронно-парамагнитные резонансные свойства монокристаллов, полученных этим методом [14]. Для синтеза ZBO кристаллов был также применен зол-гель метод [15]. Этим методом при температуре 850°C были получены кубические кристаллы ZBO с размерами в диапазоне 400–600 нм. Расчеты теории функционала плотности показывают, что кристаллы принадлежат к классу полупроводников с косвенной запрещенной зоной около 3.289 эВ.

В настоящей работе представлены результаты выявляющие нелинейные электро-оптические свойства ZBO. Для исследования, получены поликристаллические образцы ZBO методом твердофазного синтеза и термически обработанные стеклянные пластины, полученных из расплава 4ZnO:3B₂O₃. Полученные стеклопластинки после дифференциального термического анализа (ДТА) были подвержены термообработке и исследованию с помощью рентгеновского анализа. У всех образцов была выявлена нелинейная поляризационная зависимость от электрического поля. Результаты ГВГ исследования показали, что ZBO является новым нелинейно-оптическим материалом, который можно использовать для ГВГ с интенсивностью 1.9 раза превышающей интенсивности ГВГ KDP.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы были получены путем термообработки стеклопластин и твердофазного синтеза. Стеклообразные образцы в виде пластин получали плавлением шихтной смеси ZnO и H₃BO₃ в корундовом тигле с

выдержкой при температуре 1100°C в течение 10 минут. Далее из этого расплава методом быстрого охлаждения были получены стеклопластинки [16]. Молярное соотношение компонентов образцов, полученных как твердофазным синтезом, так и быстрым охлаждением расплава составляло ZnO:B₂O₃=4:3. На первом этапе характер кристаллизации стекла была изучена с ДТА на дериватографе Q-1500. На основе результатов ДТА для кристаллизации образцов стекла в печи «Nabertherm» были выбраны соответствующие температуры термообработки. Далее эти образцы исследовались рентгеновским дифракционным методом с использованием DRON-3 (порошковый метод, CuK α – излучение, Ni-фильтр). Сформированные кристаллические фазы были идентифицированы на базе данных JCPDS-ICDD PDF release 2008 [17]. Для исследования ферроэлектрических свойств использовался компьютерный метод, позволяющий компенсировать сдвиги фаз связанные с диэлектрическими потерями и проводимостью. Этот метод основан на известном методе Соуера и Тоуера [18] и позволяет измерить коэрцитивное поле и остаточную поляризацию в широком частотном диапазоне (10–5000 Гц). Для исследования нелинейных оптических свойств порошки синтезированного материала были спрессованы вручную в таблетки диаметром 7 мм. Все образцы имели одинаковую толщину. Как эталонный образец в виде таблетки с теми же размерами был использован известный оптический материал KН₂РО₄ (KDP). Измерения интенсивности генерации второй гармоники выполнялись измерительной техникой основанной на методе порошка Куртц и Пере [19]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Основное излучение лазера Nd³⁺:YAP освещает ячейку с тонким слоем порошка исследуемого материала. Сигнал второй гармоники регистрируется чувствительным фотодетектором, который помещен за узкополосным фильтром. Часть излучения, отраженная от светоотделительной пластины, используется для регулирования интенсивности основного излучения лазера. Метод был протестирован измерением генерации второй гармоники в порошках йодата лития и KDP, используя излучение лазеров с модуляцией добротности. Использование лазера с модуляцией добротности позволило проводить измерения без линз.

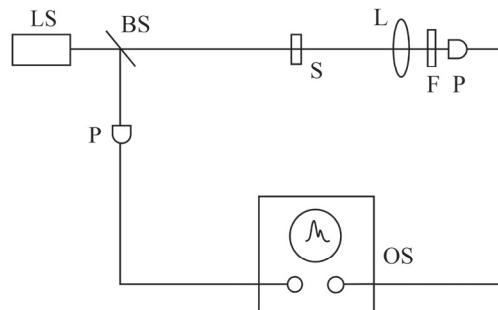


Рис.1. LS – лазер, BS – разделитель луча, S – образец, L – линзы, F – фильтр, P – фотодетектор, OS – осциллограф.

3. Результаты и обсуждение

Стеклопластиинки толщиной 350 мкм, были получены путем быстрого охлаждения расплава. На рис. 2 представлена ДТА кривая порошка стекла. С учетом данных ДТА стеклопластиинки были закристаллизованы путем термообработки при 710°C в течении 18 часов. Также, термической обработке при разных температурных режимах были подвергены спрессованные таблетки смеси ZnO и H₃BO₃ (молярное соотношение 4ZnO:3B₂O₃). Рентгеновский анализ показал, что образцы в основном содержат ZnB₄O₇, Zn₃B₂O₆ и ZBO фазы. Было выявлено, что высокая температура и длительность термообработки, увеличивают ZBO

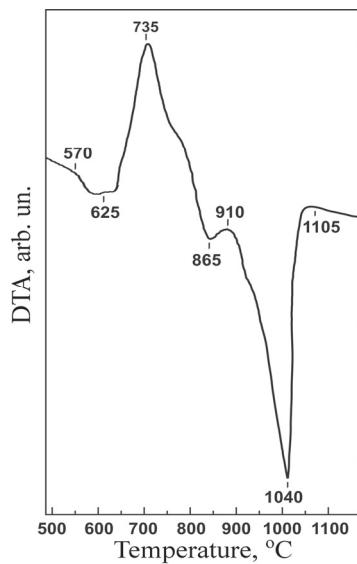


Рис.2. ДТА кривая полученных стекол.

фазу. В конечном итоге был отработан режим термообработки, позволяющую получить только ZBO фазу. Этот режим представляет собой последовательную термообработку при 800°C – 96ч и 850°C – 96ч. На рис.3 показана рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при этом режиме, который показывает совпадение полученной фазы с ZBO соединением. Поляризация, индуцированная электрическим полем, была исследована с помощью ферроэлектрической измерительной установки, описанной выше.

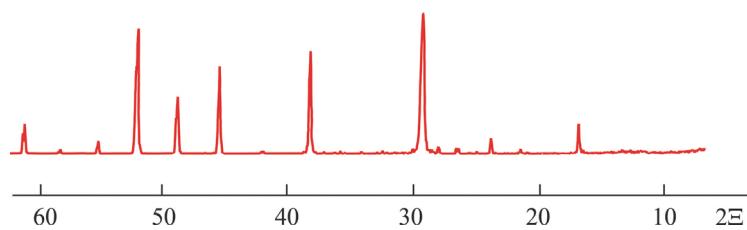


Рис.3. Дифрактограмма образца синтезированного при 800°C – 96 ч. и 850°C – 96 ч.

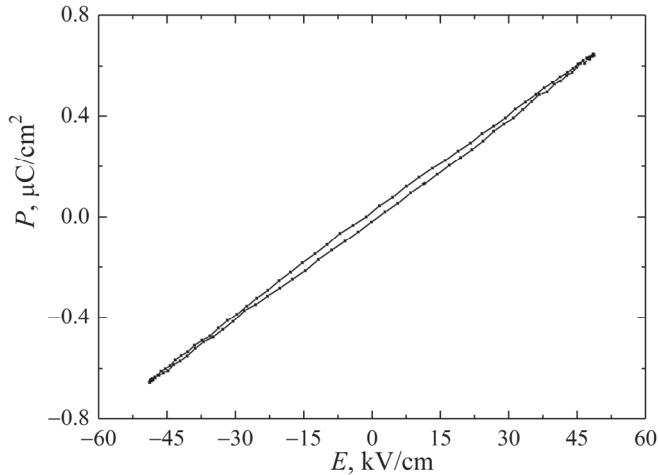


Рис.4. Зависимость поляризации от электрического поля для стеклопластин обработанных при температуре 710°C 18ч.

На рис. 4 показан результат измерения зависимости электрической поляризации стеклопластин от электрического поля. Максимальное электрическое поле, которое можно было применить к образцу, составлял 49 кВ/см. Эта величина было недостаточной, чтобы полностью открыть петлю гистерезиса и определить остаточную поляризацию, которую можно достичь. Тем не менее, это поле было достаточным, чтобы обнаружить нелинейное поляризационное поведение в зависимости от электрического поля. Рис.4 также показывает, что можно получить остаточную поляризацию до 0.04 мК/см² в упомянутом диапазоне электрического поля. Для обнаружения нелинейных оптических свойств ZBO, были сделаны измерения интенсивности ГВГ в порошках образцов, изготовлен-

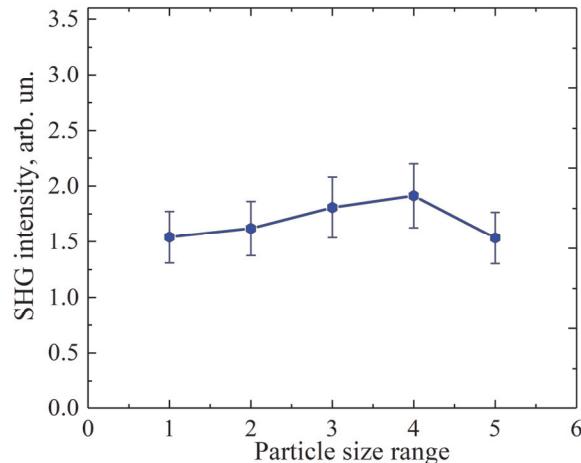


Рис.5. Зависимость интенсивности ГВГ в Zn₄B₆O₁₃ от размеров частиц. Числа на оси диапазона размеров частиц показывают, что размер частиц материала находится в диапазоне 1 – больше 150 мкм, 2 – 100–150 мкм, 3 – 70–100 мкм, 4 – 40–70 мкм, 5 – меньше 40 мкм.

ных при 800°C – 96 ч и 850°C – 96 ч. Рисунок 5 показывает соотношение интенсивности ГВГ в образцах с эталонным образцом KDP. В измерениях были использованы порошки с разными размерами частиц. Как видно из рисунка во всех образцах интенсивность ГВГ 1.5 раз больше чем KDP. Максимальное значение 1.9 получено для образца, который содержит ZBO частицы размером 70–100 мкм. Полученные результаты показывают, что ZBO является новым нелинейным материалом и может быть использован для преобразования частоты. Подробное исследование ГВГ в монокристаллах ZBO высокого качества может открыть многообещающие перспективы для этого материала во многих различных применениях.

4. Заключение

Таким образом, $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ исследован и представлен как новый нелинейный оптический материал. Цинк боратовые поликристаллические образцы были получены методом термической обработки стеклянных пластин и твердофазовым синтезом. Для получения стеклянных пластин использована техника быстрого охлаждения расплава. Кристаллографические характеристики полученных пластин были изучены методом дифференциального термического анализа. При обработке образца 800°C – 96 ч и 850°C – 96 ч была получена только $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ фаза. Также, обнаружена нелинейная поляризационная зависимость от электрического поля. Остаточная поляризация до 0.04 мК/см^2 измерена для стеклянных пластин обработанных при 710°C – 18 ч, при электрическом поле до 49 кВ/см. Была измерена интенсивность генерации второй гармоники в порошках $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ с разными размерами частиц. Установлено, что интенсивность ГВГ $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 1.9 раз превышает интенсивность ГВГ известного оптического материала KDP.

Автор выражает благодарность господину О. Алексанян из OMEGA ООО и др. И. Арутюнян из кафедры оптики Ереванского государственного университета за плодотворную дискуссию.

Данная работа была выполнена при поддержке OMEGA ООО и Университета Электронных Наук и Технологий Китая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, Sh. Lin. J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 616 (1989).
2. Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, Ch. Chen. Appl. Phys. Lett., **62**, 2614 (1993).
3. Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. Appl. Phys. Lett., **67**, 1818 (1995).
4. D.B. Studebaker, G. T. Stauf, T. J. Marks, H. Zhou, G. K. Wong. Appl. Phys. Lett., **70**, 565 (1997).
5. M. Xia, X. Jiang, Zh. Lin, R. Li. J. Am. Chem. Soc., **138**, 14190 (2016).

6. **P. Becker.** Adv. Mater., **10**, 979 (1998).
7. **M. Martinez-Ripoll, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco.** Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater., **27**, 672 (1971).
8. **S. Garcia-Blanco, J. Fayos.** Z. Kristallogr., **127**, 145 (1968).
9. **P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivoir.** Z. Kristallogr., **115**, 460 (1961).
10. **S. Terol, M.J. Oterio.** Z. Naturforsch A, **16**, 920 (1961).
11. **P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivoir.** Z. Kristallogr., **119**, 375 (1964).
12. **P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco.** Z. Kristallogr., **151**, 175 (1980).
13. **L. Bohaty, S. Haussuhl, J. Liebertz, S. Stahr.** Z. Kristallogr., **161**, 157 (1982).
14. **A. Meijerink, G. Blasse, M. Glasbeek.** J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 6303 (1990).
15. **A. Alemi, N. Mohseni, M. Dolatyari, A. Bakhtiari.** Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat., **1**, 79 (2012).
16. **R. Hovhannisyan, H. Alexanyan, M. Hovhannisyan, B. Petrosyan, V. Harutyunyan.** Chapter 3, Ferroelectrics – Physical Effects, InTech, pp. 49-76 (2011).
17. International Center for Diffraction Data [ICDD] (2008). Powder Diffraction Fails, PDF-2 release database, Pennsylvania, USA, ISSN 1084-3116.
18. **C.B. Sawyer, C.H. Tower.** Phys. Rev., **35**, 269 (1930).
19. **S.K. Kurtz, T.T. Perry.** J. Appl. Phys., **39**, 3798 (1968).

SYNTHESIS AND NONLINEAR ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF $Zn_4B_6O_{13}$

V.G. HARUTYUNYAN

This paper reports the results of the investigation of second order optical nonlinearity as well as polarization nonlinear behavior of $Zn_4B_6O_{13}$. For experiments samples were prepared by thermal treatment of glass tapes and solid state synthesis. The tapes were obtained by a rapid melt quenching technique. The thermal processes in the obtained glasses were investigated by differential thermal analysis. The synthesized materials were studied by X-ray diffraction. For the sample thermally treated at $710^{\circ}C$ for 18 h, the remnant polarization up to $0.04 \mu C/cm^2$ was measured under an electric field of $49 \text{ kv}/cm$. It was shown that second harmonic optical generation intensity of $Zn_4B_6O_{13}$ 1.9 times higher than that of well-known optical material KH_2PO_4 .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ФОТОНОВ, ПОГЛОЩЕННЫХ
В $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}$ ЧУВСТВИТЕЛЬНОМ ЭЛЕМЕНТЕ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОДНОФОТОННОГО ДЕТЕКТОРА**

А.А. КУЗАНЯН*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: astghik.kuzanyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г.)

Представлены результаты моделирования процессов распространения тепла в четырехслойном чувствительном элементе $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}$ термоэлектрического однофотонного детектора после поглощения более одного ИК фотона. Расчеты проведены трехмерным матричным методом для дифференциальных уравнений в частных производных. Исследованы случаи как одновременного поглощения нескольких фотонов на отрезке длиной 1 мкм поверхности поглотителя, так и поглощения фотонов, следующих с определенной временной задержкой. Показано, что время спада сигнала детектора до фонового значения существенно зависит от числа одновременно поглощенных фотонов. Используя данный параметр можно определить число поглощенных фотонов вплоть до восьми. Чувствительный элемент $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}$ может также регистрировать фотоны, следующие с временной задержкой 5 фс, что соответствует скорости счета 2×10^{14} Гц. Детектор с такими характеристиками востребован во многих областях современных технологий.

1. Введение

Однофотонные детекторы (ОД), устройства способные регистрировать один фотон и определять его энергию, находят применения в квантовой электронике, физике высоких энергий, астрофизике, квантовой обработке информации, лазерной спектроскопии, квантовой метрологии, медицинском приборостроении, телекоммуникационных системах и так далее [1]. Важнейшими характеристиками ОД являются эффективность детектирования, энергетическое разрешение, скорость счета, скорость темнового счета, спектральный диапазон детектирования и рабочая температура [2,3]. На сегодняшний день рекордными характеристиками обладают сверхпроводящие нанопроволочные детекторы [4,5]. Конкуренцию сверхпроводящим детекторам может составить термоэлектрический однофотонный детектор (ТОД) [6–8]. По сравнению со сверхпроводящими детекторами ТОД имеет несколько преимуществ, основными из которых являются простая конструкция чувствительного элемента и менее жесткие

требования по поддержанию рабочей температуры.

Чувствительный элемент ТОД состоит из расположенных на диэлектрической подложке теплоотвода, термоэлектрического сенсора и поглотителя. Поглотитель и теплоотвод являются одновременно электрическими контактами с помощью которых регистрируется возникшее на сенсоре электрическое напряжение. Предложены две основные конструкции чувствительного элемента ТОД. В однослойной конструкции поглотитель и теплоотвод расположены на диэлектрической подложке и связаны между собой термоэлектрическим сенсором [9]. В трехслойной – подложка, теплоотвод, сенсор и поглотитель располагаются последовательно друг на друге [10]. Такая конструкция исключает непосредственный контакт поглотителя с подложкой и возможность диссипации энергии фотона в подложку минуя термоэлектрический сенсор. Усовершенствованным вариантом трехслойного чувствительного элемента ТОД является четырехслойная конструкция, которая содержит дополнительный антиотражающий слой [11,12].

Потенциал возможностей ТОД исследован методом численного моделирования. Изучены процессы распространения тепла в чувствительном элементе различной конструкции после поглощения фотонов с энергией 0.5 эВ–1.1 кэВ [9–14]. Определены характеристики чувствительного элемента с термоэлектрическим сенсором из CeB₆, (La,Ce)B₆, FeSb₂, поглотителем и теплоотводом из W, LaB₆, Nb, Pb, YBCO, антиотражающим слоем SiO₂ [15–17]. Показано, что ТОД в широкой области электромагнитного спектра от ближнего ИК до рентгена может обладать терагерцовой скоростью счета, энергетическим разрешением не хуже 1% и эффективностью детектирования на уровне 95% [12–17]. Наряду с изучением потенциальных возможностей ТОД, предложены также решения по изготовлению чувствительного элемента. Методом электронно-лучевого напыления получены тонкие пленки W, CeB₆, LaB₆ и SiO₂, однослойные и трехслойные прототипы чувствительного элемента W/CeB₆/W [18–21]. Изготовление многоэлементных матриц чувствительного элемента ТОД возможно методами импульсного лазерного напыления для получения однородных по толщине и составу большеразмерных пленок и многослойных структур [22,23].

Многие применения однофотонных детекторов в квантовых технологиях, фотонике и телекоммуникационных системах предполагают определение числа поглощенных фотонов [24–27]. Существуют различные типы детекторов, позволяющие определять число поглощенных фотонов [28–33], однако, они не лишены недостатков [34]. Сверхпроводящие однофотонные детекторы могут считать количество поглощенных фотонов вплоть до четырех [34–36]. Возникает вопрос – может ли ТОД считать большее количество фотонов? В работах [37,38] рассмотрено одновременное поглощение более одного фотона в SiO₂/W/CeB₆/W чувствительном элементе ТОД. Результаты численного моделирования показали, что данный чувствительный элемент способен различать случаи одновременного

поглощения 2, 3 и 4 фотонов. Четырехслойный чувствительный элемент ТОД с FeSb₂ сенсором [39] имеет более высокие характеристики по сравнению с чувствительным элементом с CeB₆ сенсором [12]. Целью данной работы является изучение процессов распространения тепла в SiO₂/W/FeSb₂/W четырехслойном чувствительном элементе ТОД при поглощении более одного фотона с заданной энергией и выявление потенциальных возможностей такого детектора.

2. Методика расчетов

Использованная нами методика моделирования процессов распространения тепла в чувствительном элементе ТОД основана на уравнении распространения тепла из ограниченного объема. Мы не рассматриваем изученный различными авторами процесс конверсии энергии фотона в тепло [40]. Нами рассматриваются процессы в чувствительном элементе ТОД после термализации фотона в поглотителе. Этот момент является началом рассматриваемых процессов. В расчетах используется трехмерный матричный метод для дифференциальных уравнений в частных производных. Подробности методики расчетов представлены в работе [38]. В результате моделирования процессов распространения тепла поглощенного

Табл.1. Физические параметры использованных материалов при 9 К [41–48]

Параметр	Материал			
	SiO ₂	FeSb ₂	W	Al ₂ O ₃
Плотность, кг/м ³	2650	8170	19250	4000
Удельная теплоемкость, Дж/(кг К)	1.4	0.0133	0.187	0.088
Теплопроводность, Вт/(м К)	0.1	500	9680	1100
Коэффициент Зеебека, мкВ/К		-4200		

фотона определяется временная зависимость температуры различных областей чувствительного элемента ТОД и рассчитываются следующие характеристики: максимальная разница температур на границах поглотитель-сенсор и сенсор-теплоотвод (ΔT_m), время достижения максимума (t_m), возникающее на сенсоре максимальное электрическое напряжение ($V_m = S\Delta T_m$, где S – коэффициент Зеебека материала сенсора), время (t_b) спада температуры до фонового значения 0.1 мК и скорость счета ($R = 1/t_b$).

Факт поглощения фотона в ТОД регистрируется измерением электрического напряжения на сенсоре. Поскольку V_m пропорционально коэффициенту Зеебека материала сенсора, то это необходимо учитывать при выборе материала сенсора и рабочей температуры детектора. Термоэлектрик FeSb₂ имеет максимальный коэффициент Зеебека при 9 К. Именно эта температура выбрана нами в

качестве рабочей температуры чувствительного элемента $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Используемые в расчетах физические параметры материалов чувствительного элемента приведены в табл.1.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Одновременное поглощение нескольких фотонов

Исследованы процессы поглощении фотонов с энергией 0.95 эВ ($\lambda = 1305$ нм) в чувствительном элементе с SiO_2 антиотражающим слоем, W поглотителем, FeSb_2 термоэлектрическим сенсором и W теплоотводом. Эта многослойная конструкция располагается на Al_2O_3 диэлектрической подложке и имеет площадь поверхности 10×10 мкм². Толщина антиотражающего слоя и теплоотвода составляла 0.1 мкм, поглотителя – 0.2 мкм, термоэлектрического сенсора – 0.05 мкм. Рассмотрим сначала одновременное поглощение в $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ чувствительном элементе ТОД двух или более фотонов, первый из которых поглощается в центре поверхности поглотителя на глубине 0.01 мкм. Второй и следующие фотонны поглощаются на отрезке длиной 1 мкм от центра на той же глубине на расстоянии d друг от друга. В результате проведенных расчетов получены временные зависимости температуры на границах поглотитель-сенсор (A), сенсор-теплоотвод (B) и теплоотвод-подложка (C), данным с которых присвоены соответствующие индексы. Второй индекс рассмотренных параметров показывает на каком расстоянии от центра границы они регистрируются.

Для выявления характеристик детектора нами рассматривались временные зависимости температуры непосредственно под зоной термализации фотона на

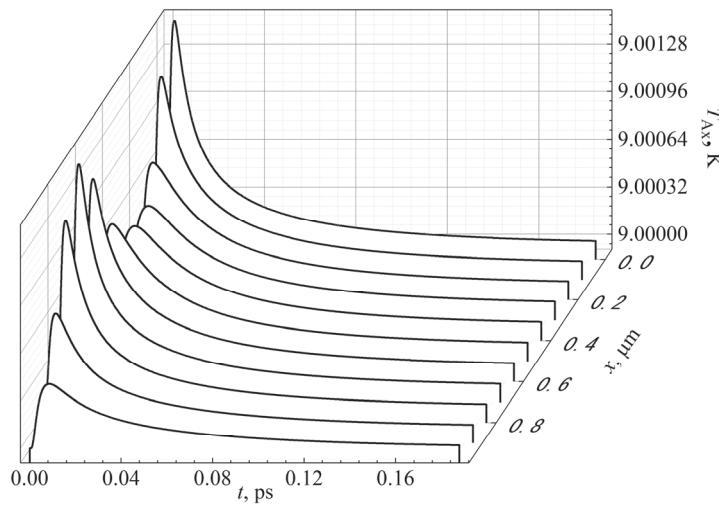


Рис.1. Пространственно-временное распределение температуры на границе поглотитель-сенсор после поглощения двух фотонов с энергией 0.95 эВ на расстоянии $d = 0.7$ мкм друг от друга.

границах А, В и С, на отрезке 1 мкм от центра с шагом 0.1 мкм на границе А и на расстоянии от центра 2 мкм и 4 мкм на границе В. На рис.1 приведена пространственно-временная зависимость температуры на границе А после поглощения двух фотонов на расстоянии 0.7 мкм друг от друга. Оси трехмерного графика обозначают прошедшее с момента термализации фотона время – t , расстояние от центра – x и температуру – T_{Ax} .

Ход кривых $T_{Ax}(t)$ имеет одинаковый вид при всех значениях x . Температура достигает максимального значения T_{Axm} за время t_{Axm} , затем спадает до фонового значения за время t_{Axb} . При одновременном поглощении двух фотонов на расстоянии 0.7 мкм достигаются два наибольшие значения параметра T_{Axm} при x равном 0 мкм и 0.7 мкм, т.е. непосредственно под зонами термализации фотонов. Чем дальше от этих двух точек фиксируется температура, тем меньшие значения параметр T_{Axm} достигаются. По расчетам, на границе В на расстоянии 2 мкм и 4 мкм от центра и в центре границы С температура намного ниже фона в течении всего процесса спада температуры на границе А до фонового значения. Максимум температуры на границе В достигается несколько позже, и он меньше, чем на границе А. В дальнейших рассмотрениях допустим, что в эксперименте возможно регистрировать разность потенциалов с участка на границе А где температура максимальна и с участка на границе В где температура минимальна. Тогда сигнал детектора будет пропорционален произведению максимальной температуры на границе А и коэффициента Зеебека сенсора. Численные данные анализа временной

Табл.2. Параметры временной зависимости температуры на границе А

№	d , мкм	x, мкм									
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
T_{Axm} , К/ t_{Axm} , фс/ t_{Axb} , фс											
1	–	9.0015	9.0013	9.0008	9.0004	9.0003	9.0002	0.0001			
	3.5	3.8	5.3	8.5	13.1	18.8	25.5				
	66.3	66.0	64.2	61.2	56.1	48.6	25.5				
2	0.3	9.0018	9.0020	9.0020	9.0018	9.0014	9.0008	9.0005	9.0003	9.0002	9.0001
	4.1	4.3	4.3	4.1	4.3	6.2	10.4	16.3	23.3	31.4	
	98.9	99.8	99.8	98.9	96.8	93.8	89.6	83.6	75.5	63.5	
3	0.5	9.0015	9.0014	9.0012	9.0012	9.0014	9.0015	9.0013	9.0008	9.0004	9.0003
	3.6	4.3	6.4	6.4	4.3	3.6	3.8	5.4	8.8	14.0	20.9
	95.0	96.8	98.0	98.0	96.8	95.0	92.3	88.1	82.7	75.5	65.3
4	0.7	9.0015	9.0013	9.0008	9.0007	9.0007	9.0008	9.0013	9.0015	9.0013	9.0008
	3.5	3.8	6.2	10.1	10.1	6.2	3.8	3.5	3.8	5.3	8.5
	89.5	92.2	94.0	94.6	94.6	94.0	92.2	89.5	85.9	81.4	75.1
5	0.5	9.0015	9.0014	9.0012	9.0012	9.0014	9.0016	9.0013	9.0012	9.0012	9.0015
	1	3.6	4.2	6.4	6.5	4.4	3.7	4.4	6.5	6.4	4.3
	107.8	111.4	114.1	116.2	117.1	117.7	117.1	116.2	114.1	111.4	107.8
6	0.3	9.0018	9.0020	9.0021	9.0022	9.0022	9.0022	9.0021	9.0020	9.0018	9.0014
	0.6	4.2	4.5	4.7	4.9	4.9	4.9	4.7	4.5	4.2	4.3
	0.9	131.2	134.2	136.6	138.1	138.7	138.7	138.1	136.6	134.2	131.2
7	0.3	9.0036	9.0041	9.0042	9.0043	9.0043	9.0043	9.0042	9.0041	9.0036	9.0027
	0.6	4.2	4.5	4.7	4.9	4.9	4.9	4.7	4.5	4.2	4.3
	0.9	182.0	184.7	186.8	188.0	188.6	188.6	188.0	186.8	184.7	182.0
											178.7

зависимости температуры на границе А после одновременного поглощения до 8 фотонов приведены в табл.2. Первые два столбца таблицы содержат номер расчета и расстояние d . В остальных столбцах приведены параметры временной зависимости температуры на границе А на расстоянии x от центра. В каждой ячейке таблицы сверху вниз расположены параметры T_{Axm} , t_{Axm} и t_{Axb} .

3.1.1. Одновременное поглощение двух фотонов

В первой строке таблицы приведены результаты моделирования процесса поглощения одного фотона в центре поглотителя. Расчеты №2–4 соответствуют поглощению двух фотонов, один из которых поглощается в центре поглотителя, второй – на расстоянии 0.3, 0.5 и 0.7 мкм соответственно. Расчеты №5 и №6 соответствуют поглощению трех и четырех фотонов, №7 – восьми фотонов с энергией 0.95 эВ (по два фотона в центре и при d равном 0.3, 0.6 и 0.9 мкм). Максимальные значения параметров T_{Axm} и t_{Axb} каждого расчета отмечены в таблице жирным шрифтом. Общий для всех расчетов является то, что максимальное значение параметра T_{Axm} в 15 и более раз превосходит значение фона и достигается за несколько фемтосекунд. Максимальное значение параметра t_{Axb} меняется в более широких пределах от 66.3 фс до 188.6 фс. Из данных таблицы можно видеть, что значение параметра T_{Axm} расчетов №3 и №4, поглощение двух фотонов на расстоянии 0.7 и 0.5 мкм, такое же как в случае поглощения одного фотона ($T_{Axm} = 9.0015$ К) и достигается непосредственно под зоной термализации фотонов. Время спада температуры до фонового значения максимально при значениях x , соответствующих середине отрезка d . Параметр T_{Axm} расчета №2, поглощение двух фотонов на расстоянии 0.3 мкм, выше ($T_{Axm} = 9.0020$ К) и достигается в середине между областями термализации фотонов. Зависимости максимального электрического напряжения V_m и скорости счета R от расстояния между зонами термолизами двух фотонов приведены на рис.2. Видно, что уменьшение d от

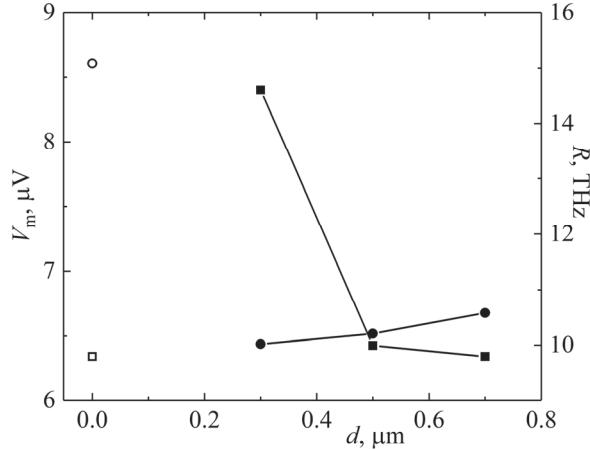


Рис.2. Зависимость напряжения V_m (квадраты) и скорости счета R (круги) от расстояния между зонами термализации двух фотонов. Поглощению одного фотона соответствуют открытые символы.

0.7 мкм до 0.3 мкм приводит к увеличению V_m и незначительному уменьшению R . При поглощении одного фотона V_m такое же как при поглощении двух фотонов на расстоянии 0.7 мкм, но при этом скорость счета намного выше.

3.1.2. Одновременное поглощение более двух фотонов

На рис.3 приведены зависимости максимального изменения температуры на границе поглотитель-сенсор и времени спада температуры до фонового значения от расстояния x для случаев поглощения трех и четырех фотонов. Как и следовало ожидать, ΔT_{Axm} и t_{Axb} выше при поглощении четырех фотонов. Если при поглощении трех фотонов максимумы параметров ΔT_{Axm} и t_{Axb} регистрируются при $x = 0.5$ мкм, то при поглощении четырех и восьми фотонов (расчеты №6 и №7) максимумы этих параметров достигаются в более широкой области значений x .

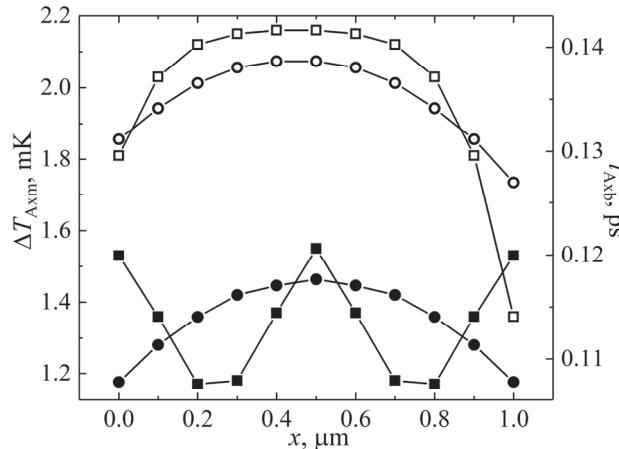


Рис.3. Значения параметров ΔT_{Axm} (квадраты) и t_{Axb} (круги) в случае поглощения трех фотонов (сплошные символы) и четырех фотонов (открытые символы).

Зависимости максимального электрического напряжения и скорости счета от числа поглощенных фотонов (N) приведены на рис.4. С увеличением числа поглощенных фотонов V_m растет, а R уменьшается. Однако, если зависимость параметра V_m от числа фотонов не монотонна, то параметр R с увеличением N монотонно уменьшается, следовательно, может быть использован для однозначного определения числа фотонов.

3.2. Регистрация фотонов, достигающих детектор с определенной временной задержкой

Перейдем к регистрации фотонов с энергией 0.95 эВ, поглощаемых в чувствительном элементе $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с определенной временной задержкой (τ). Рассмотрим работу однофотонного детектора в режиме счета фотонов при меньших чем t_{Axb} значениях τ . Исследованы процессы распространения тепла

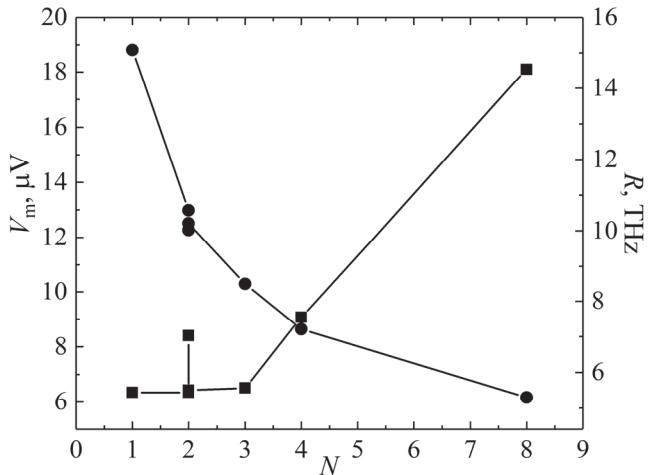


Рис.4. Зависимость параметров V_m и R от числа одновременно поглощенных фотонов.

в чувствительном элементе с толщиной антиотражающего слоя и теплоотвода 0.1 мкм, сенсора – 1 мкм и поглотителя – 0.05 мкм. Фотоны поглощаются в центре поверхности поглотителя на глубине 0.01 мкм. На рис.5 приведена пространственно-временная зависимость температуры на границе А, после поглощения фотонов, следующих с временной задержкой $\tau = 30$ фс. И в данном случае максимальная температура на границе А после поглощения каждого фотона достигается непосредственно под зоной термализации фотонов.

Нами проведены расчеты также для значений $\tau = 20, 10$ и 5 фс. Значения максимального ($\Delta T_{A\max}$) и минимального ($\Delta T_{A\min}$) изменения температуры (по

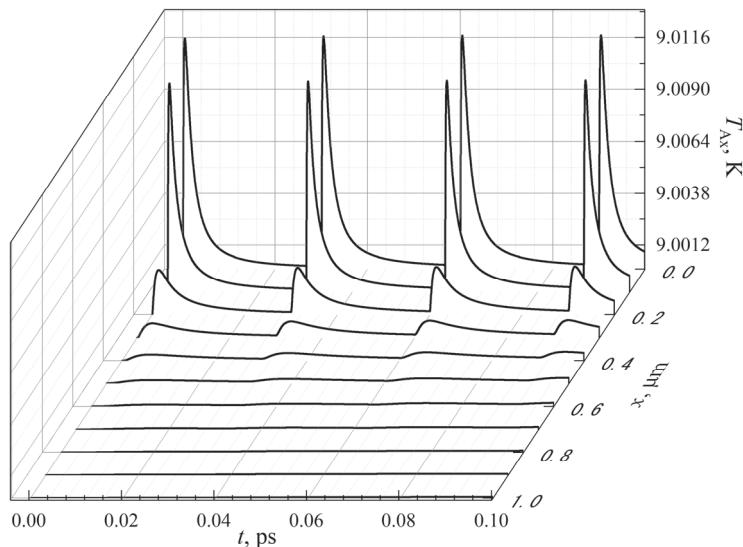


Рис.5. Пространственно-временное распределение температуры на границе А после поглощения фотонов с временной задержкой 0.03 пс.

Табл.3. Максимальное и минимальное изменения температуры на границе поглотитель-сенсор $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}$ чувствительного элемента после поглощения 0.95 эВ фотонов с временной задержкой τ

№	τ , фс	Номер фотона									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		$\Delta T_{Amax}, \text{ мК} / \Delta T_{Amin}, \text{ мК}$									
8	30	11.57 0.13	11.67 0.18	11.71 0.21	11.73 0.23						
9	20	11.57 0.25	11.75 0.34	11.82 0.38	11.86 0.41	11.88 0.44	11.90 0.46				
10	10	11.57 0.71	12.08 0.96	12.26 1.09	12.36 1.17	12.42 1.23	12.46 1.27	12.50 1.31	12.52 1.34	12.55 1.36	12.57 1.38
11	5	11.57 1.97	12.87 2.61	13.34 2.97	13.60 3.17	13.75 3.32	13.87 2.46	13.97 3.53	14.03 3.60	14.08 3.68	14.14 3.72

сравнению с рабочей температурой 9 К) на границе А после поглощения каждого фотона приведены в табл.3. Можно видеть, что ΔT_{Amax} первого фотона одинаков для всех четырех расчетов, а ΔT_{Amin} увеличивается с уменьшением τ . Это и понятно. За меньшее время до момента поглощения следующего фотона амплитуда сигнала предыдущего фотона спадает на меньшую величину.

Если смотреть данные каждой строки таблицы, то можно заметить, что значения ΔT_{Amax} и ΔT_{Amin} увеличиваются с каждым следующим фотоном. Однако изменение значений обоих параметров с каждым следующим фотоном происходит на меньшую величину.

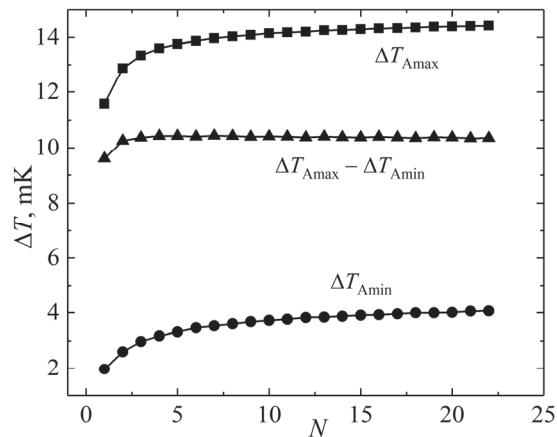


Рис.6. Зависимость параметров ΔT_{Amax} , ΔT_{Amin} и $\Delta T_{Amax} - \Delta T_{Amin}$ расчета №11 от номера поглощенного фотона.

На рис.6 приведены графики зависимости параметров $\Delta T_{A\max}$ и $\Delta T_{A\min}$ и их разности для расчета №11 вплоть до 22-го фотона. Все три кривые выходят на насыщение. Кривая разности максимального и минимального изменения температуры на границе А выходит на насыщение очень быстро. Практически после четвертого фотона разность $\Delta T_{A\max} - \Delta T_{A\min}$ стабилизируется на уровне 10.43 мК. Это более чем в 10 раз превышает уровень фона. С учетом коэффициента Зеебека термоэлектрика FeSb₂, такая разность температур будет соответствовать возникновению на сенсоре сигнала с амплитудой 43.8 мкВ. Следовательно, факт поглощения каждого фотона может быть надежно зафиксирован. В расчете №11 временная задержка фотонов составляет 5 фс, что соответствует скорости счета детектора 2×10^{14} Гц.

4. Заключение

Методом численного моделирования впервые исследованы процессы распространения тепла в чувствительном элементе SiO₂/W/FeSb₂/W термоэлектрического детектора после поглощения фотонов с энергией 0.95 эВ. Показано, что при одновременном поглощении до восьми фотонов на отрезке поверхности поглотителя длиной 1 мкм число фотонов может быть однозначно определено по времени спада сигнала до фонового значения. Исследованы также случаи поглощения фотонов с временной задержкой 30–5 фс. Показано, что с поглощением каждого следующего фотона увеличиваются максимальные и минимальные изменения температуры на границе поглотитель-сенсор. Однако, их разница с увеличением числа фотонов быстро выходит на насыщение. При этом обеспечивается сигнал с амплитудой более 40 мкВ, что превосходит сигнал от рассмотренного ранее чувствительного элемента ТОД с CeB₆ сенсором [38]. Одновременно может быть обеспечена скорость счета детектора 2×10^{14} Гц.

Конечно, в эксперименте характеристики ТОД будут отличаться от полученных в данной работе, но они настолько впечатляющие, что переход к экспериментальным исследованиям кажется необходимым. Перспективы использования детекторов с характеристиками близкими к полученным в данной работе весьма обширны. Это и многообразие применений в современных квантовых технологиях, и в традиционных областях однофотонного детектирования: астрофизика, космическая астрономия, физика высоких энергий, безопасность, тестирование чипов, медицинское приборостроение и других.

Автор выражает благодарность А.М. Гуляну, А.С. Кузаняну и В.Р. Никогсяну, за интерес к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.J. Chunnillall, I.P. Degiovanni, S. Kuck, I. Muller, A.G. Sinclair. Opt. Eng., **53**, 081910 (2014).
2. M.D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S.V. Polyakov. Rev. Sci. Instrum., **82**, 071101 (2011).
3. R.H. Hadfield. Nat. Photonics, **3**, 696 (2009).

4. **G.N. Gol'tsman, O. Okuney, G. Chulkova, et al.** Appl. Phys. Lett., **79**(6), 705 (2001).
5. **L. Parlato, D. Salvoni, M. Ejrnaes, et al.** J Low Temp Phys., **199**, 6 (2020).
6. **D. Van Vechten, K. Wood, G. Fritz, J. Horwitz, A. Gyulamiryan, A. Kuzanyan, V. Vartanyan, A. Gulian.** Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **444**, 42 (2000).
7. **A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, V.N. Gurin, M.P. Volkov.** J. Contemp. Phys., **51**, 181 (2016).
8. **A.A. Kuzanyan, V.A. Petrosyan, A.S. Kuzanyan.** J. Phys. Conf. Ser., **350**, 012028 (2012).
9. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** Pros. SPIE, **9504**, 95040O-1 (2015).
10. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** J. Contemp. Phys., **53**, 338 (2018).
11. **A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 175 (2019).
12. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** IEEE Sens. J., **20**(6), 3040 (2020).
13. **A.A. Kuzanyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 360 (2016).
14. **A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan.** J. Contemp. Phys., **53**, 242 (2018).
15. **A.S. Kuzanyan, A.A. Kuzanyan, V.N. Gurin, M.P. Volkov, V.R. Nikoghosyan.** Semiconductors J., **53** (5), 682 (2019).
16. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** J. Contemp. Phys., **52**, 249 (2017).
17. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** J. Contemp. Phys., **53**, 73 (2018).
18. **A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan, et al.** Semiconductors J., **51** (8), 999 (2017).
19. **A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, S.I. Petrosyan, et al.** J. Contemp. Phys., **55**, 164 (2020).
20. **A.A. Kuzanyan, S.I. Petrosyan, A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 364 (2020).
21. **S.I. Petrosyan, A.A. Kuzanyan, G.R. Badalyan, A.S. Kuzanyan.** J. Contemp. Phys., **53**, 157 (2018).
22. **A.S. Kuzanyan, V.A. Petrosyan, S.Kh. Pilosyan, V.M. Nesterov.** Quantum Electron., **41** (3), 253 (2011).
23. **A.S. Kuzanyan, A.A. Kuzanyan.** Pulsed Laser Deposition of Large-Area Thin Films and Coatings, chapter in the book “Applications of Laser Ablation – Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification”, edited by Dongfang Yang, INTECH, 2016, p. 149-173.
24. **Y.-L. Tang, H.-L. Yin, S.-J. Chen, Y. Liu, et al.** Phys. Rev. Lett., **113**, 190501 (2014).
25. **P. Kok, W.J. Munro, K. Nemoto, T.C. Ralph, J.P. Dowling, G.J. Milburn.** Rev. Mod. Phys., **79**, 135 (2007).
26. **V. Giovannetti, S. Lloyd, L. Maccone.** Nat. Photonics, **5**, 222 (2011).
27. **M.A. Broome, A. Fedrizzi, S. Rahimi-Keshari, et al.** Science, **339**, 794 (2013).
28. **B.E. Kardynal, S.S. Hees, A.J. Shields, C. Nicoll, I. Farrer, D.A. Ritchie.** Appl. Phys. Lett., **90**, 181114 (2007).
29. **D. Rosenberg, A.E. Lita, A.J. Miller, S.W. Nam.** Phys. Rev. A, **71**, 1 (2005).
30. **G. Zambra, M. Bondani, S.A. Spinelli, F. Paleari, A. Andreoni.** Rev. Sci. Instrum., **75**, 2762 (2004).
31. **E. Waks, E. Diamanti, C.B. Sanders, D.S. Bartlett, Y. Yamamoto.** Phys. Rev. Lett., **92**, 113602 (2004).

32. **L.A. Jiang, E.A. Dauler, J.T. Chang.** Phys. Rev. A, **75**, 62325 (2007).
33. **M.J. Fitch, B.C. Jacobs, T.B. Pittman, J.D. Franson.** Phys. Rev. A, **68**, 043814 (2003).
34. **A. Divochiy, F. Marsili, D. Bitauld et al.** Nat. Photonics, **2**, 302 (2008).
35. **C. Cahall, K.L. Nicolich, N.T. Islam, G.P. Lafyatis, et al.** Optica, **4**(12), 1534 (2017).
36. **K. Zou, Y. Meng, Z. Wang, X. Hu.** Photonics Res., **8**(4), 601 (2020).
37. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** Pros. SPIE, **11027**, 110270K-1 (2019).
38. **A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan.** IEEE Sens. J., **20**(21), 12776 (2020).
39. **A.A. Kuzanyan.** Semiconductors J., In press.
40. **A.G. Kozorezov, C. Lambert, F. Marsili, M.J. Stevens, et al.** Phys. Rev. B, **96**, 054507 (2017).
41. **G.Jr. Carini, G. Carini, D. Cosio, G. D'Angelo, F. Rossi.** Philos. Mag., **96**, 761 (2016).
42. <https://nanoheat.stanford.edu/sites/default/files/publications/A33.pdf>
43. **M.S. Figueira, J. Silva-Valencia, R. Franco.** Eur. Phys. J. B, **85**(6), 203 (2012).
44. **A. Bentien, S. Johnsen, G.K.H. Madsen, B.B. Iversen, F. Steglich.** Europhys. Lett., **80**(1), 17008 (2007).
45. **T.R. Waite, R.S. Craig, W.E. Wallace.** Phys. Rev., **104**(5), 1240 (1956).
46. http://www.efunda.com/materials/elements/TC_Table.cfm?Element_ID=W
47. **G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey, D.C. Ginnings.** J. Res. Natl. Bur. Stand., **57**(2), 67 (1956).
48. http://www.phys.ufl.edu/ireu/IREU2013/pdf_reports/Allen_Scheie_FinalReport.pdf

DETERMINATION OF PHOTONS NUMBER ABSORBED IN THE
 SiO₂/W/FeSb₂/W DETECTION PIXEL OF THERMOELECTRIC
 SINGLE-PHOTON DETECTOR

A.A. KUZANYAN

We present the results of the modeling of heat propagation processes in SiO₂/W/FeSb₂/W four-layer detection pixel of a thermoelectric single-photon detector after the absorption of more than one IR photons. The three-dimensional matrix method for partial differential equations is used for calculations. The cases of simultaneous absorption of several photons on a length of 1 μm of the absorber surface as well as the absorption of photons following with some optical delay are investigated. It is shown that the decay time of the detector signal to the background substantially depends on the number of simultaneously absorbed photons. The number of absorbed photons up to eight can be determined. SiO₂/W/FeSb₂/W sensitive element can also detect photons with an optical delay of 5 fs, which corresponds to the count rate of 2×10^{14} Hz. A detector with such characteristics is highly demanded in many areas of modern technology.

ПЕРЕСМОТР ПРЕДЕЛА БЕТЦА ДЛЯ ВЕТРЯНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

А.Э. АЛЛАХВЕРДЯН¹, Э.А. ХАЛАФЯН^{1,2*}

¹Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

*e-mail: khalafyan.ea@phystech.edu

(Поступила в редакцию 21 октября 2020 г.)

Энергия ветра – один из основных факторов будущего перехода человечества на возобновляемые источники энергии. Следовательно, важно понимать, сколько работы можно извлечь из кинетической энергии ветра. Понимание этих ограничений важно для постановки правильных целей в исследованиях и в индустрии ветроэнергетики. В настоящее время общепринятым мнением является то, что пределы эффективности извлечения работы обеспечиваются моделью Бетца (или, точнее, моделью Ланчестера-Бетца-Жуковского), которая утверждает, что максимальная эффективность ветряных двигателей – 59%. В данной работе модель Бетца исследуется из более общих соображений. Обнаружены несколько серьезных несоответствий, некоторые из них уже были отмечены в литературе, а некоторые являются новыми. В целом, получается, что модель Бетца не ограничивает сверху (или снизу) эффективность ветряных двигателей. Обосновывается предложение, что реальная максимальная эффективность ветряного двигателя не является универсальным числом, а зависит от параметров двигателя. Это открывает новые возможности для усовершенствования ветряных двигателей.

1. Введение

Энергия ветра веками использовалась на ветряных мельницах [1]. К началу 20-го века их использование повсеместно сократилось, но в конце этого же столетия преобразователи энергии ветра вернулись в виде ветряных двигателей и постепенно стали основным источником возобновляемой энергии. Ветроэнергетика обеспечила 15% электроэнергии, потребляемой в Европе в течение 2019 года [2]. Прогнозируется, что через 20–25 лет это число вырастет до 40–50% [2]. Но насколько эффективным может быть ветровой двигатель? Сколько работы (т.е. полезной энергии) он может извлечь из заданного потока воздуха [2–4]? Ответы на эти вопросы имеют важное значение для принятия решений о том, сколько ветряных двигателей будет построено на конкретной территории, сколько ресурсов будет инвестировано в ветроэнергетику и т.д. [2–4]. Для существующих ветряных двигателей на эти вопросы есть ответы на уровне

имеющихся технологий, но важно понять общие физические ограничения на эффективность извлеченной работы. Учитывая быстрое развитие ветроэнергетической индустрии (прирост на 25% ежегодно), эти ограничения определят стратегические цели современных технологий, и в перспективе будут влиять на длительность развития этой формы использования возобновляемых источников энергии [2–4].

В начале 20-го века вопросы о физических пределах извлечения работы из потока жидкости (или газа) стали очень актуальными в контексте зарождающейся авиастроительной техники [5–7]; см. обзоры в [8–11]. К тому времени трое ведущих ученых в области механики жидкости ответили на вопрос о максимальной работе, извлеченной из потока жидкости (воздуха). Ланчестер (Великобритания), Бетц (Германия) и Жуковский (Россия) независимо друг от друга получили один и тот же ответ: максимальная эффективность извлечения работы (или полезной энергии) из потока воздуха – $16/27$ (или 59%). (Очевидно, что 100% кинетической энергии не может быть превращено в работу, поскольку в этом случае поток остановится.) Эта эффективность Ланчестера-Бетца-Жуковского (или просто Бетца) в 59% является удобным на практике, так как это просто число, не зависящее от специфических особенностей турбины ветряного двигателя. Несмотря на определенную критику [12,13] (которая, впрочем, не повлияла на широкую распространенность предела), предел Бетца оставался неизменным более 100 лет, в том числе и потому, что эффективность доступных коммерческих ветряных двигателей была и, до сих пор, как правило, составляет менее 59% [2–4]. Конкретные причины для пересмотра предела Бетца появились совсем недавно [14], но несмотря на это остается неясным каковы именно проблемы стандартного вывода Ланчестера-Бетца-Жуковского.

Основная цель данной работы – заново изучить вывод предела Бетца и понять его возможные проблемы. Мы также хотим привлечь внимание научной общественности к необходимости физического (а не чисто инженерного) изучения моделей ветроэнергетики.

Мы увидим, что значение Бетца $16/27$ не является верхним пределом для работы, извлекаемой из потока жидкости, потому что оно ограничивает сверху не фактическую физическую эффективность извлечения работы, а скорее количество, которое меньше этой эффективности. Кроме того, модель, изученная Ланчестером, Бетцом и Жуковским включает в себя необоснованные предположения о распределении давления вокруг турбины. Модель также предполагает сильную локализацию силы внутри турбины, которая противоречит предположению о несжимаемости жидкости. Эти необоснованные допущения отсутствуют в недавней работе [14], в которой предложено новое выражение для эффективности превращения кинетической энергии в работу. В отличии от эффективности Бетца, новое выражение зависит от входного и выходного сечений турбины. Эта эффективность может превышать предел Бетца, и может ограничивать

эффективность всех основных типов ветряных двигателей: вертикальных, горизонтальных, бортовых и безлопастных. Также есть определенное сходство с пределом Карно для эффективности тепловых двигателей, которая зависит от температуры горячих и холодных резервуаров, приводящих в движение тепловую машину [14]. Это устанавливает интересную аналогию между гидродинамическими и термальными машинами [15, 16, 17].

Работы организована следующим образом: в следующем разделе будет рассмотрена применимость сохранения импульса к моделям течения, которые являются более общими, чем модель Ланчестера-Бетца-Жуковского (или Бетца). Мы обращаем особое внимание на этот вопрос, поскольку сохранение импульса играет ключевую роль в выводе эффективности Бетца, а также потому, что следствия этого закона сохранения часто (и обманчиво) представляются как нечто очевидное. В разделе III подробно изучаются модель Бетца и вывод (как показывается необоснованный) значения эффективности в 59%. Некоторые вопросы вынесены в Приложение.

2. Сохранение импульса

2.1. Модель течения

Модель потока ветряного двигателя, рассмотренная ниже, обобщает модель Бетца. Мы предпочитаем начать с такой общей модели, поскольку это позволяет избежать распутывания различных предположений модели Бетца (что будет рассмотрено в следующем разделе).

1. Жидкость не имеет диссипации, т.е. не учитывается вязкость и теплопроводность. Это предположение оправдано для достаточно быстрого потока воздуха. Пренебрежение диссипацией также естественно для нашей основной цели (выяснения предельной эффективности извлечения работы), т.к. мы ожидаем что диссипативные процессы уменьшат эту эффективность.
2. Часть турбины, извлекающая работу, моделируется стационарной пространственно-зависимой силой $\mathbf{F}(x)$; см. Рис.1. Как необходимо для любой турбины, $\mathbf{F}(x)$ плавно меняется и пренебрежимо мала вне области Ω ; см. Рис.1. Нетривиальность этого предположения в том, что для реальных ветровых двигателей сила не является стационарной. Таковая стационарность, однако, может восстановится после усреднения по времени [18,19,20], а именно такие величины и являются физически интересными.
3. Входной поток однороден: на входе $\mathbf{r}_1 \equiv (x_1, y, z)$, т.е. достаточно далеко от Ω (слева на Рис.1), давление p , скорость \mathbf{v} и плотность ρ не зависят от (y, z) , а поперечные скорости отсутствуют:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}_1) = (v_1, 0, 0), \quad \mathbf{p}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{p}_1, \quad \rho(\mathbf{r}_1) = \rho_1. \quad (1)$$

Эти предположения естественны для набегающего потока воздуха.

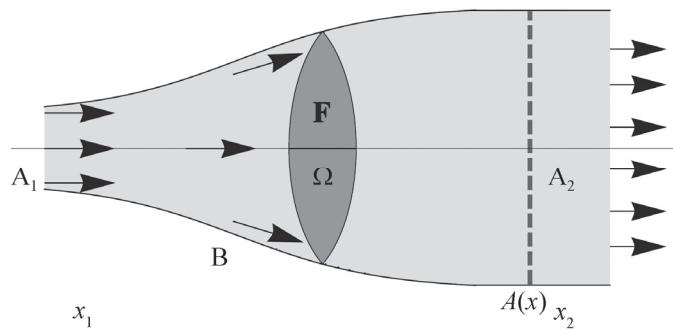


Рис.1. Модель. В – это контрольный объём, образованный линиями тока. Заполненная область показывает стационарный поток, течение направлено от x_1 (вход) к x_2 (выход). \mathbf{F} – внешняя сила. $A(x)$ (пунктирная линия) – поперечное сечение. $A_1 = A(x_1)$ и $A_2 = A(x_2)$ это (соответственно) входная и выходная поверхности. Сила \mathbf{F} локализована внутри области Ω и пренебрежимо мала вне нее. Стрелки означают скорости стационарного течения; см. (1), (4). Ω изображена условно, это может быть практически любая достаточно гладкая и хорошо обтекаемая об-

В нашем рассмотрении мы будем использовать интегральные законы сохранения, основанные на объёме B из Рис.1. B определяется вдоль линий потока через 2 дополнительные условия:

- B используется для расчета общей работы, выполненной \mathbf{F} . Так как эта работа совершается в области Ω , мы должны обеспечить:

$$\int_{\Omega} dV(-\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}) = \int_B dV(-\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}). \quad (2)$$

- Площадь $a(x_1)$ входной поверхности $A_1 = A(x_1)$ достаточно мала для обеспечения предположения 5 ниже, и для расчета эффективности. Следовательно, B обтекает Ω ; см. Рис.1.
- Поперечное сечение $A(x)$ растет с x от входа $A(x_1)$ к выходу $A(x_2)$. Это предположение необходимо для извлечения работы.
- v_x постоянна вдоль выходной поверхности A_2 :

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}_2) = (v_x, v_y(\mathbf{r}_2), v_z(\mathbf{r}_2)), \quad \mathbf{r}_2 \equiv (x_2, y, z). \quad (3)$$

Уравнение (3) является слабой формой предположения о поршневом потоке, которое часто делается в гидравлике и в квазидимерном движении [20,21]; с выводами и приложениями этого предположения можно ознакомится в обзорах [22–25], которые также исследуют пределы применимости предположения о поршневых потоках.

На выходе \mathbf{r}_2 применяем следующие уравнения для давления и плотности, которые представляют эти величины в виде основного фактора и пространственной вариации:

$$p(x_2, y, z) = p_2 \bar{p}(y, z), \quad \rho(x_2, y, z) = \rho_2 \bar{\rho}(y, z), \quad (4)$$

где $\bar{p}(y, z)$ и $\bar{\rho}(y, z)$ определены следующим образом:

$$\langle \bar{p} \rangle \equiv \int_{A_2} \frac{dy dz \bar{p}(y, z)}{a_2} = 1, \quad \langle \bar{\rho} \rangle = 1. \quad (5)$$

2.2. Последствия сохранения импульса

Сохранение импульса бездиссипативной жидкости сводится к [20,21]

$$\nabla \cdot (\rho v_l \mathbf{v}) + \partial_l p = F_l, \quad l = x, y, z, \quad (6)$$

где v_l и F_l компоненты (соответственно) \mathbf{v} и \mathbf{F} . Уравнение (6) является комбинацией уравнения непрерывности и уравнения Эйлера.

В (6) рассмотрим случай $l = x$ и проинтегрируем $\vec{\nabla} \cdot (\rho v_x \mathbf{v})$ по объёму B ; см. Рис.1. Воспользуемся теоремой Гаусса чтобы получить 3 интеграла по поверхности B :

$$\int_B dV \vec{\nabla} \cdot (\rho v_x \mathbf{v}) = \left(\int_{A_1} + \int_{A_2} + \int_{\partial B} \right) d\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho v_x, \quad (7)$$

где нормаль $d\mathbf{n}$ указывает наружу. Для жидкости без диссипаций имеем $d\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}|_{\partial B} = 0$ [15]. Далее применяя (1)–(5) в $\left(\int_{A_1} + \int_{A_2} \right) d\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho v_x$:

$$\rho_2 a_2 v_2^2 - \rho_1 a_1 v_1^2 + \int dV \partial_x p(x, y, z) = \int dV F_x. \quad (8)$$

Нам нужно взять интеграл по объёму $\int dV \partial_x p(x, y, z)$ из (8); см. Рис.2. Для заданного $(y, z) \in A(x_2)$ определим $h(y, z)$ как минимальное значение x такое что $(x, y, z) \in B$; см. Рис.2. Отметим что $h(y, z) = x_1$, если $(y, z) \in A_1 \subset A(x_2)$. Пусть также A_3 будет той частью $A_2 = A(x_2)$, которая не пресекается с A_1 ; см. Рис.2. Возьмём интеграл:

$$\begin{aligned} \int dV \partial_x p(x, y, z) &= \int_{A_2} dy dz \int_{h(y, z)}^{x_2} dx \partial_x p(x, y, z) \\ &= \int_{A_2} dy dz p(x_2, y, z) - \int_{A_1} dy dz p(x_1, y, z) - \int_{A_3} dy dz p(h(y, z), y, z), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\int dV \partial_x p(x, y, z) = a_2 p_2 - a_1 p_1 - \zeta, \quad (10)$$

где в (10) мы применили (1)–(5) и обозначили

$$\zeta \equiv \int_{A_3} dy dz p(h(y, z), y, z) > 0. \quad (11)$$

В (11) $\zeta > 0$ поскольку $p > 0$.

Следуя выводу (8), из закона сохранения массы для стационарного случая [20,21],

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (12)$$

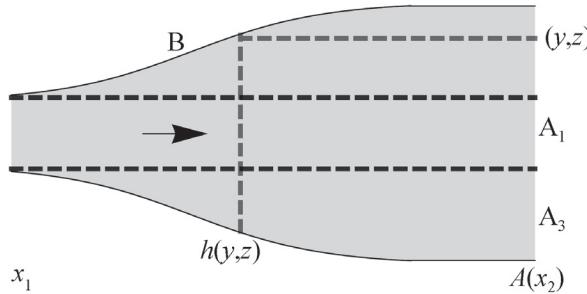


Рис.2. Схематическое изображение области интегрирования в (9). B – контрольный объем, определенный по линиям течения жидкости. Параллельные линии, которые идут с входной поверхности, делят выходную поверхность $A(x_2) = A_2$ на A_1 и A_3 : $A_2 = A_1 \cup A_3$. $h(y, z)$ относится к точке $(y, z) \in A_3$; см. (10).

можем получить (проинтегрировав по объёму и пользуясь теоремой Гаусса) следующее выражение:

$$\rho_1 v_1 a_1 = \rho_2 v_2 a_2 . \quad (13)$$

Теперь из (8),(11),(13) получим:

$$v_1 + \frac{p_1}{\rho_1 v_1} + \frac{\zeta + \int dV F_x}{a_1 \rho_1 v_1} = v_2 + \frac{p_2}{\rho_2 v_2} . \quad (14)$$

Уравнение (14) заключает в себе неизвестную величину ζ . Заметим, что даже знак эффективного параметра $\zeta + \int dV F_x$ не определен, так как $\zeta > 0$, в то время когда $\int dV F_x < 0$, что необходимо для извлечения работы.

Аналогично, в (6) можем взять $l = y$:

$$a_2 \rho_2 v_2 \langle \bar{\rho}(y, z) v_y(x_2, y, z) \rangle + \int dV \partial_y p(x, y, z) = \int dV F_y , \quad (15)$$

где $\bar{\rho}(y, z)$ и $\langle \dots \rangle$ определены согласно (4) и (5), соответственно. Тут также существует неизвестный фактор $dV \partial_y p(x, y, z)$.

3. Модель Бетца

Здесь мы подробно изучим модель Бетца, которая неоднократно рассматривалась в литературе [4, 9–13]. Подобные подходы были разработаны Ланчестером и Жуковским; подробности см. в [8]. Наш основной вывод будет заключаться в том, что модель делает не относящиеся к делу предположения и что в любом случае ее выводы не касаются эффективности извлечения работы из кинетической энергии. Модель Бетца также критиковалась в [12,13]. Однако наш подход является более полным и включает новые соображения.

3.1. Предположения модели

Теперь мы подробно изложим предположения модели и поместим их в контекст законов сохранения.

Первое отличие от схемы, показанной на Рис.1, заключается в том, что сила действует только в пределах поперечного сечения $A(x_0)$, расположенного в x_0 ; см. (17). Второе отличие состоит в том, что условие (23) предполагается выполненным на $A(x_0)$, что существенно ограничивает форму B .

A0. Модель потока представлена на Рис.3.

A1. Течение бездиссипативное и несжимаемое

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho(x) = \text{const.} \quad (16)$$

Следовательно, из законов сохранения мы можем использовать только сохранение массы, энергии и импульса. Сохранение энергии будет рассмотрено ниже. Сохранение энтропии здесь неприменимо так как скорость звука предполагается бесконечно большой из-за условия (16) [15].

A2. Внешняя сила \mathbf{F} имеет нулевые поперечные компоненты, $F_y = F_z = 0$, и локализована в тонкой области вокруг $x_0 \in [x_1, x_2]$ (см. Рис.3):

$$\mathbf{F} = (-f \delta(x - x_0), 0, 0), \quad (17)$$

A3. Давления однородно по входной поверхности $A_1 = A(x_1)$ и выходной поверхности $A_2 = A(x_2)$

$$p(x_1, y, z) = p_1, \quad (18)$$

$$p(x_2, y, z) = p_2. \quad (19)$$

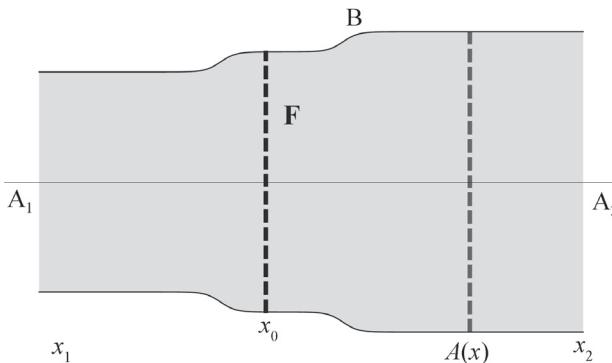


Рис.3. Схематическое изображение модели Бетца. B - контролльный объем, определенный по линиям течения жидкости. Поток (во внутренности B) идет от x_1 (вход) к x_2 (выход). $\mathbf{F} = (F_x, 0, 0)$ – внешняя сила, локализованная в окрестности x_0 . $A(x)$ (штриховая линия) – поперечное сечение поверхности B . $A_1 = A(x_1)$ и $A_2 = A(x_2)$ являются (соответственно) входным и выходным поверхностями. Площадь $A(x)$ обозначим как $\alpha(x)$.

Одним из следствий (16)–(19) является то, что выходные поперечные скорости пренебрежимо малы благодаря уравнению Бернулли (см. Приложение А)

$$v_y(x_2, y, z) = v_z(x_2, y, z) = 0. \quad (20)$$

В литературе [4,9–13] уравнение (20) принимается как дополнительное предположение.

A4. Входное и выходное давления равны (см. (18), (19)):

$$p_1 = p_2 = p. \quad (21)$$

Это условие обеспечит выделение работы только из кинетической энергии.

A5. Предположения (1), (3) об однородности аксиальной скорости v_x на входе и выходе принимаются также и для модели Бетца. Более того, предполагается, что аналог (3) выполняется и для $A(x_0)$, т.е. имеем (см. Рис.3)

$$v_x(x_1, y, z) = v_1, \quad v_x(x_2, y, z) = v_2, \quad (22)$$

$$v_x(x_0, y, z) = v(x_0). \quad (23)$$

Уравнения (16), (22) и (23) позволяют нам записать закон сохранения массы (13) как

$$a_1 v_1 = a(x_0) v(x_0) = a_2 v_2. \quad (24)$$

A.6 Воспользуемся (16), (19) и (21) в соотношении сохранения импульса (14) и дополнительно предположим, что следующее соотношение имеет место в (14):

$$\frac{p}{v_1} + \frac{\zeta}{a_1 v_1} = \frac{p}{v_2}, \quad (25)$$

что в силу сохранения массы $a_1 v_1 = a_2 v_2$ сводит к:

$$\zeta = p(a_2 - a_1). \quad (26)$$

Предположение (25) позволяет найти ζ .

Уравнение (26) можно получить из предположения, что давление постоянно на всей поверхности объема B между $A(x_1)$ и $A(x_2)$; см. (21). Предположение (26) обычно делается неявно [4,9–12], как показывается в [13].

3.2. Вывод предела Бетца

Напомним, что локальный закон сохранения энергии для несжимаемой идеальной жидкости имеет следующий вид [15]:

$$\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\rho v^2 \mathbf{v}}{2} + p \mathbf{v} \right] = \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}. \quad (27)$$

Обратим внимание, что из-за предполагаемой несжимаемости (16), уравнение (27) не имеет вклада от внутренней энергии жидкости [15]. То есть поток

энергии жидкости определяется кинетической энергией и давлением [15].

Из (21), (24) и (27) аналогично выводу (8) получаем:

$$-\frac{\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{a_1 v_1 \rho} = \frac{v_1^2 - v_2^2}{2}, \quad (28)$$

где вклад поперечной скорости в (28) уже пропущен в силу (20). Из уравнения (28) ясно, что работа извлекается только из кинетической энергии. Используя (17), (24) в (28), получаем:

$$\frac{v_1^2}{2} - \frac{v_2^2}{2} = \frac{a(x_0)v(x_0)f}{a_1 v_1 \rho} = \frac{f}{\rho}. \quad (29)$$

Аналогично, (14) вместе с (26), (17) и (16, 21) приводят:

$$v_1 - v_2 = \frac{a(x_0)f}{a_1 v_1 \rho}. \quad (30)$$

Из уравнений (24), (29) и (30) следует соотношение Друде для (23)

$$v(x_0) = \frac{v_1 + v_2}{2}. \quad (31)$$

Соотношение Друде (31) можно строго вывести из классической механики для точечной частицы. Этот вывод никоим образом не означает, что это соотношение автоматически выполняется в гидродинамике (в (31) оно выведено через несколько дополнительных предположений). Обратите внимание, что «частицы» сжимаемой идеальной жидкости не являются независимыми механическими точками, скорее они представляют собой частицы жидкости, которые движутся, сохраняя свою массу (но не форму), и взаимодействуют через свои термически изолированные (адиабатические) границы, сохраняя локальное термальное равновесие [20].

Используя (17, 29, 31) для работы можно написать:

$$\begin{aligned} -\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F} &= f v(x_0) a(x_0) = \rho a(x_0) \frac{(v_1 + v_2)(v_1^2 - v_2^2)}{4} \\ &= \frac{v_1^3}{4} \rho a(x_0) (1 + \bar{v}_2) (1 - \bar{v}_2^2), \end{aligned} \quad (32)$$

где $\bar{v}_2 \equiv v_2 / v_1$. Дальше посчитаем отношение:

$$\frac{-\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{0.5 \rho a(x_0) v_1^3} = \frac{1}{2} (1 + \bar{v}_2) (1 - \bar{v}_2^2). \quad (33)$$

Правая часть (33) достигает своего максимума в точке

$$\bar{v}_2 = v_2 / v_1 = 1/3. \quad (34)$$

Таким образом получим, что максимум левой части (33) определяет верхний предел Бетца:

$$\frac{-\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{0.5\rho a(x_0)v_1^3} \leq \frac{16}{27}. \quad (35)$$

3.3. Проблемы модели Бетца

P1. В (35), фактор 16/27 интерпретируется как верхний предел эффективности извлечения работы из кинетической энергии [4,9–12]. Это не так. Правильная эффективность извлечения работы из кинетической энергии определяется как работа, поделенная на входящий поток кинетической энергии:

$$\eta = \frac{-\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{0.5a_1\rho v_1^3}. \quad (36)$$

Напомним, что левая часть (35) не может быть эффективностью, в том числе потому, что она возникла в результате идеализации (17). Если бы сила не была искусственно локализована вокруг x_0 [как делает (17)], поверхность $A(x_0)$ не имела бы особого смысла [19]. Если использовать правильную величину (36), приведенный выше вывод становится бессмысленным. Действительно, вернемся к (32) и отметим, что при использовании (24, 31), $a(x_0) = 2a_1/(1+\bar{v}v_2)$ также можно представить как функцию от \bar{v}_2 . Следовательно, для правильной эффективности η из (32) получим: $\eta = 1 - \bar{v}_2^2$, верхний предел которого равен 1, что совершенно неинформативно для эффективности.

Можно попытаться применить (35) к предположению, что $a(x_1)$ примерно равен $a(x_0)$. Это предположение является негодным, поскольку тогда из закона сохранения массы (24) следует что $v(x_1)$ примерно равен $v(x_0)$, и тогда (31) приводит к тому что $v(x_1)$ примерно равен $v(x_2)$.

P2. Мотивы для предположения (26) неясны. Обоснование (26) может быть связано с граничным условием $v = 0$ на поверхности ∂B объема B (см. Рис.3), который из уравнения Эйлера приводит к $\nabla p|_{\partial B} = 0$ и, следовательно, к $p(\mathbf{r}) = \text{const}$ для $\mathbf{r} \in \partial B$. Однако B определяется с помощью линий потока, т.е. граничные условия $\mathbf{v}|_{\partial B} = 0$ не применимы. Более того, в обзорах модели Бетца можно заметить утверждение, что давление является немонотонным и зависит от x [9–13]. Следовательно, постоянное давление является плохим предположением.

P3. Работа [14] обобщила модель Бетца и получила другое выражение для максимальной эффективности. В частности, было получено, что работа извлекается только из кинетической энергии при условии

$$v_2 = v_1 a_1 / a_2. \quad (37)$$

Тогда работа равна из (28)

$$-\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F} = \frac{\rho a_1 v_1^3}{2} \left(1 - \frac{a_1^2}{a_2^2} \right). \quad (38)$$

Видно, что (37) и (38) отличаются от (34) и (35) соответственно. В частности, (38) – в отличие от (35) – относится к эффективности работы извлечения. Следовательно, предположения модели Бетца не согласуются друг с другом, поскольку работа [14] использовала некоторые из них в законах сохранения и получила другие результаты.

4. Заключение

Неприменимость предела Бетца будет иметь далеко идущие последствия, ведь характеристики будущих возможностей ветроэнергетики часто рассчитываются именно на ее основе [13]. Мы получили что верхний предел Бетца не имеет не имеет физического смысла и не ограничивает (сверху или снизу) эффективность ветряного двигателя. Основная причина данного заключения, это что в стандартном выводе извлеченная работа делится не на входной поток кинетической энергии, а на промежуточное значение этого потока. Модель Бетца имеет также внутренние проблемы, которые связаны с большим количеством несовместимых требований. Некоторые из этих требований искусственны и не имеют обоснования в рамках гидродинамики. В частности, модель Бетца подразумевает две сингулярности: локализованность силы и постоянную плотность. Последняя не является физической именно в области приложения локализованной силы. Само по себе предположение о локализованной силе сильно ограничивает применимость модели.

Отсутствие универсального ограничения Бетца открывает возможность для реального улучшения работы будущих ветровых двигателей. В частности, мы приходим к более четкому пониманию того, что максимальная эффективность не является фиксированным числом (наподобие 59 %), а зависит от особенностей ветрового двигателя [14].

Приложение: Следствия уравнения Бернулли в несжимаемом случае

Здесь мы разработаем некоторые следствия уравнения Бернулли для несжимаемой ситуации. Уравнение применимо к потоку, показанному на Рис.3 (возможно после устранения особенности (17) силы в x_0). Несжимаемость означает:

$$\rho = \text{const.} \quad (\text{A1})$$

Любую потенциальную силу можно записать как

$$\mathbf{F} = -\rho \vec{\nabla} U(x, y, z) = -\vec{\nabla} [\rho U(x, y, z)], \quad (\text{A2})$$

где $U(x, y, z)$ – потенциал. В частности, любую силу, которая зависит только от

x , можно записать как в (A2). Предположим, что на входе потенциал отсутствует, а на выходе не зависит от (y, z) :

$$U(x_1, y, z) = 0 \quad U(x_2, y, z) = U_2. \quad (\text{A3})$$

Условия (A3) соответствуют локализованной силе внутри объема потока; см. Рис.3. Напомним, что при (A1) внутренняя энергия постоянна и, следовательно, выпадает из законов сохранения [15]. Потенциал $U(x, y, z)$ можно включить в уравнение Бернулли [15]:

$$\frac{v^2(x, y, z)}{2} + \frac{p(x, y, z)}{\rho} + U(x, y, z) = \text{const.} \quad (\text{A4})$$

Предполагая, что линии потока непрерывны и что для любой точки на $A(x_2)$ существует единственная точка на $A(x_1)$, связанная с ней линией потока, мы получаем из (A4), (A3):

$$\frac{v^2(x_2, y, z)}{2} + p_2 \frac{\bar{p}(y, z)}{\rho} + U_2 = \frac{v_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho}, \quad (\text{A5})$$

где мы вводим 2 определения:

$$p(x_1, y, z) = p_1, \quad p(x_2, y, z) = p_2 \bar{p}(y, z), \quad (\text{A6})$$

$$\langle \bar{p} \rangle \equiv \int_{A_2} \frac{dy dz}{a_2} \bar{p}(y, z) = 1. \quad (\text{A7})$$

Закон сохранения энергии записывается как

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} = \frac{v_2^2 + \hat{v}^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} - \frac{\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{a_1 v_1 \rho}, \quad (\text{A8})$$

$$\hat{v}^2 \equiv \int_{A_2} \frac{dy dz}{a_2} [v_y^2(x_2, y, z) + v_z^2(x_2, y, z)]. \quad (\text{A9})$$

Обозначая

$$\mathbf{v}_{tr}(y, z) \equiv (0, v_y(x_2, y, z), v_z(x_2, y, z)), \quad (\text{A10})$$

из (A8) и (A5) заключаем:

$$\frac{v_{tr}^2(y, z) - \hat{v}^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} (\bar{p}(y, z) - 1) = -U_2 - \frac{\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{a_1 v_1 \rho}, \quad (\text{A11})$$

благодаря $v_y(x_1, y, z) = v_z(x_1, y, z) = 0$ и (A6). Интегрируя (A11) по $\int_{A_2} \frac{dy dz}{a_2}$ получ-

чаем что

$$U_2 + \frac{\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{a_1 v_1 \rho} = 0, \quad (\text{A12})$$

$$\frac{v_{tr}^2(y, z) - \hat{v}^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} (\bar{p}(y, z) - 1) = 0. \quad (\text{A13})$$

Уравнение (A13) показывает, что однородное давление $\bar{p}(y, z) = 1$ приводит к нулевым поперечным скоростям: $v_{tr}^2(y, z)$ не зависящий от (y, z) означает $v_{tr}^2(y, z) = 0$, поскольку $v_{tr}^2(y, z)$ должен обнуляться на границах $A(x_2)$. Обратите внимание, что (A12) автоматически выполняется в рамках квазиодномерного подхода, где

$$\frac{\int dV \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}}{a_1 v_1 \rho} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} dx a(x) v(x) F(x)}{a_1 v_1 \rho} = \frac{1}{\rho} \int_{x_1}^{x_2} dx F(x). \quad (\text{A14})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. **R.E. Alley.** *The Physics Teacher*, **19**, 590 (1981).
2. **FUTURE OF WIND:** Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects, A Global Energy Transformation.
3. **D.J.C. MacKay.** *Sustainable Energy – Without the Hot Air*, England, Cambridge: UIT Cambridge Ltd., 2009.
4. **T. Burton, D. Sharpe, N. Jenkins, E. Bossanyi.** *Wind Energy Handbook*, England, Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
5. **F.W. Lanchester.** *Transaction Institution of Naval Architects*, **27**, 330 (1915).
6. **A. Betz.** *Zeitschrift fur das Gesamte Turbinewesen*, **26**, 307 (1920);
A. Betz. *Introduction to the Theory of Flow Machines*, Oxford: Pergamon Press, 1966.
7. **N.E. Joukowsky.** *Collected Papers*, vol. VI, pp. 405-409, Moscow: USTCP, 1937 [in Russian].
8. **V.L. Okulov, G.A. van Kuik.** *Wind Energy*, **15**, 335 (2012).
9. **D.G. Pelka, R.T. Park, R. Singh.** *Am. J. Phys.*, **46**, 495 (1978).
10. **D.R. Inglis.** *American Journal of Physics*, **47**, 416 (1979).
11. **J.N. Sorensen.** *Annual Review of Fluid Mechanics*, **43**, 427 (2011).
12. **R.J. Greet.** *Journal of Applied Physics*, **51**, 4680 (1980).
13. **A. Rauh, W. Seelert.** *Applied Energy Journal*, **17**, 15 (1984).
14. **A.E. Allahverdyan.** *Phys. Rev. Lett.*, **125**, 064503 (2020).
15. **A.E. Allahverdyan, K.V. Hovhannisan, A.V. Melkikh, S.G. Gevorkian.** *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 050601 (2013).
16. **R.M. Abrahamian.** *J. Contemp. Phys.*, **45**, 137 (2010).
17. **F.V. Gasparyan.** *J. Contemp. Phys.*, **42**, 112 (2007).
18. **P. Milan, M. Wachter, J. Peinke.** *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 138 (2013).
19. **M.M. Bandi.** *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 028301 (2017).
20. **М.Ф. Широков.** Физические принципы газодинамики, Москва: Физматгиз, 1958.
21. **L.D. Landau, E.M. Lifshitz.** Course of Theoretical Physics, *Fluid Mechanics*, Second Edition, vol. 6, Oxford, 1989.
22. **P. Luchini, F. Charru.** *J. Fluid Mech.*, **656**, 337 (2010).
23. **C. Ruyer-Quil, P. Manneville.** *Eur. Phys. J. B*, **6**, 277 (1998).
24. **V. Michel-Dansac, P. Noble, J.-P. Vila.** *Consistent section-averaged shallow water equations with bottom friction*, 2018. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01962186/document>.
25. **B.L. Hicks, D.J. Montgomery, R.H. Wasserman.** *Journal of Applied Physics*, **18**, 891 (1947).

ԲԵՏՅԻ ՍԱՀՄԱՆԻ ՎԵՐԱՆԱՅՈՒՄԸ ՔԱՄՈՒ ՇԱՐԺԻՉՆԵՐԻ ՀԱՍԱՐ

Ա.Է. ԱԼԱՀՎԵՐԴՅԱՆ, Է.Ա. ԽԱԼԱՖՅԱՆ

Ապագա անցումը դեպի վերականգնվող էներգիաները օգտագործումը էականապես օգտագործելու է քամու էներգիան: Ուստի կարևոր է հասկանալ, թե որքան աշխատանք է կարելի քաղել քամու կինետիկ էներգիայից: Այս հարցի ըմբռնումը խիստ կարևոր է քամու շարժիչների հետազոտման և համապատասխան արդյունաբերության ոլորտում ճիշտ նպատակներ դնելու համար: Այժմ ընդունված է, որ աշխատանքի քաղման արդյունավետության սահմանը նկարագրվում է Բետցի (կամ ավելի ճիշտ Լանչեստր-Բետց-Շուկովսկու) տեսությամբ, որի պնդմամբ քամու շարժիչի առավելագույն արդյունավետությունը 59% է: Այս հոդվածում վերանայվում է Բետցի մոդելը ավելի ընդհանուր դրույթներից: Հայտնաբերվում են մի քանի լուրջ անհամապատասխանություններ, որոնց մի մասն արդեն նշվել է գրականության մեջ, իսկ որոշները նոր են: Ընդհանուր առմամբ պարզվում է, որ Բետցի մոդելը չի սահմանափակում վերևից (կամ ներքևից) շարժիչների արդյունավետությունը: Հիմնավորվում է այն պնդումը, որ քամու շարժիչի մաքսիմալ էֆեկտիվությունը ինչոր ունիվերսալ թիվ չէ, այլ կապված է շարժիչի կառուցվածքի հետ:

REEXAMINATION OF BETZ'S LIMIT FOR WIND ENGINES

A.E. ALLAHVERDYAN, E.A. KHALAFYAN

Wind energy is one of main factors in the future transition to renewable energies. Hence it is important to understand how much work can be extracted from the kinetic energy of wind. Understanding these constraints is important for setting correct strategic goals in wind power research and industry. The current standard opinion is that the limits on the efficiency of work-extraction is provided by Betz's (or more precisely Lanchester-Betz-Joukowsky) model, which states that only 59% of the kinetic energy can be extracted. Here we reexamine the Betz model and scrutinize its main assumptions in detail. We detect several serious inconsistencies, some of which were already noted in literature, and some are new. Altogether, the Betz model does not bound from above (or from below) the efficiency of wind engines. These conclusions corroborate the point expressed recently that the maximal work-extraction efficiency of a wind engine is not a universal number, but it depends on parameters of the engine.

НЕИНВАЗИВНАЯ ОЦЕНКА ГЛИКЕМИИ МЫШИНОЙ КРОВИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО СПИРАЛЬНОГО СЕНСОРА

А. БАБАДЖАНЯН^{1*}, Б. МИНАСЯН¹, Л. ОДАБАШЯН¹,
С. КИМ², Д. КИМ², Д.-Х. ЛИ², Б. ФРИДМАН³, К. ЛИ²

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Университет Соганг, Сеул, Корея

³Сэм Хьюстонский государственный университет, Ханствилл, США

* e-mail: barsen@ysu.am

(Поступила в редакцию 30 ноября 2020 г.)

Неинвазивные измерения гликемии в естественных условиях (*in-vivo*) у восьми живых неанестезированных мышей проводились с помощью микроволнового спирального сенсора (МСС). Концентрация D-глюкозы в крови животных измерялась в диапазоне 80–350 мг/дл при частоте 4–5 ГГц. Водный раствор D-глюкозы с концентрацией от 0 до 6% вводился мышам орально и в режиме реального времени контролировалось изменение общей гликемии. В частности, были проведены два набора измерений. В низкочастотном режиме, использующем резонанс около 4.1 ГГц, для концентрации глюкозы в крови 6 % наблюдался сдвиг частоты 48 МГц и изменение коэффициента отражения S_{11} на 1.5 дБ, в то время как в высокочастотном режиме, около 5 ГГц, сдвиг частоты составлял 59 МГц с изменением S_{11} на 1.6 дБ. Эти результаты в естественных условиях показывают отношение сигнал/шум (SNR) 24 дБ, а минимальный обнаруживаемый уровень глюкозы был определен как 10 мг/дл. Это контрастирует с измерениями в лабораторных условиях (*in-vitro*) с использованием того же спирального датчика, который показывает отношение сигнал/шум 32 дБ и минимальный обнаруживаемый уровень глюкозы 5 мг/дл. Полученные результаты показывают полезность и чувствительность МСС для неинвазивных биологических исследований в естественных и лабораторных условиях.

1. Введение

Диабет достиг масштабов эпидемии отчасти из-за роста ожирения в современных обществах [1]. По этой причине, неинвазивная диагностика и мониторинг гликемии приобретает все большее значение как для лечения диабета, так и по экономическим причинам. Если определение уровня глюкозы может быть достигнуто в естественных условиях и неинвазивно, то возможно более частое тестирование. Это делает терапевтическое вмешательство более эффективным,

задерживая начало диабетических осложнений. Для достижения этой цели были предложены и разработаны новые гликемические методики, основанные на ферментативной [2,3], амперометрической [4–7], оптической [8,9] и импедансной спектроскопии [10,11], а также измерениях флуоресценции [12,13] и методах, основанных на микроволновом резонансе [14,15]. Некоторые из вышеперечисленных методов основаны на электромагнитных свойствах глюкозы; другие являются более косвенными, имея дело с влиянием изменения глюкозы на кожу или кровь. Электромагнитные сенсоры имеют особое значение, поскольку исключается прямой контакт с биологической системой. В работе [16] разработан метод электромагнитной связи, в основе которого лежат импедансные измерения в диэлектрических параметров крови и связи между этими параметрами и концентрацией глюкозы.

Микроволновые приборы были использованы для определения изменений диэлектрических свойств и имеют возможность проводить неразрушающие измерения без прямого контакта [17–19]. Это свойство микроволновых биосенсоров предполагает их перспективное использование в неинвазивных измерениях биологических тканей живых организмов. Одним из наиболее важных аналитических вопросов при неинвазивных измерениях глюкозы является калибровка; сравнение диапазонов концентраций глюкозы с измеренными сигналами в естественных условиях. Предполагается, что в будущих клинических приложениях будет проводиться персональная калибровка биосенсора по стандартной кривой, частично сформированной на основе теоретической модели.

Целью настоящего исследования является изложение физических принципов и конструкции микроволнового спирального сенсора (МСС) и обеспечение его применения к системе в естественных условиях, имеющей биологическое значение. В широком смысле физической основой устройства является анализ микроволнового отклика [20,21]; изменение уровня глюкозы устанавливается путем измерения импеданса системы Z и добротности (потери системы) путем прямого измерения коэффициента микроволнового отражения S_{11} и резонансного сдвига частоты $\Delta f/f_0$. Это позволяет определить комплексную диэлектрическую постоянную ϵ , один из наиболее фундаментальных материальных параметров среды. Например, из ϵ можно рассчитать пропускание и поглощение электромагнитных волн.

Изученная биологическая система представляет собой 8 живых мышей. Мы подчеркиваем, что мыши живы и не подвергаются анестезии. В качестве связующего звена между теоретическими соображениями и экспериментальными измерениями было проведено компьютерное моделирование взаимодействия ближнего поля между МСС и испытуемым материалом (ИМ) с различными концентрациями глюкозы. Эти компьютерные исследования дают лучшее понимание механизмов электромагнитной связи для биологических ИМ-ов.

2. Материалы и методы исследования

Одиночный спиральный микрополосковый резонатор изготавливается путем подготовки микрополосковой платы (левая и средняя вставки Рис.1). Сенсор был выполнен на двусторонней позолоченной проектной плате, сердцевина которой состоит из тefлона с относительной диэлектрической проницаемостью примерно 2.2 и тангенсом потерь 0.0009 в микроволновом диапазоне. Центральный проводник входного порта был припаян к полосковой линии, а внешний проводник к заземляющей пластине. На рис.1 показана конфигурация ИМ/МСС во время измерения. ИМ (хвост мыши) фиксировалась тefлоновой лентой на МСС и измерялся микроволновый отклик. МСС был подключен к сетевому анализатору (CA: Agilent E5071B) для полного анализа микроволнового отклика. Режим взаимодействия приложенного электромагнитного поля с МСС зависит от ряда факторов, таких как конструкция датчика, частота микроволнового поля, а также изменения диэлектрических и геометрических свойств МСС.

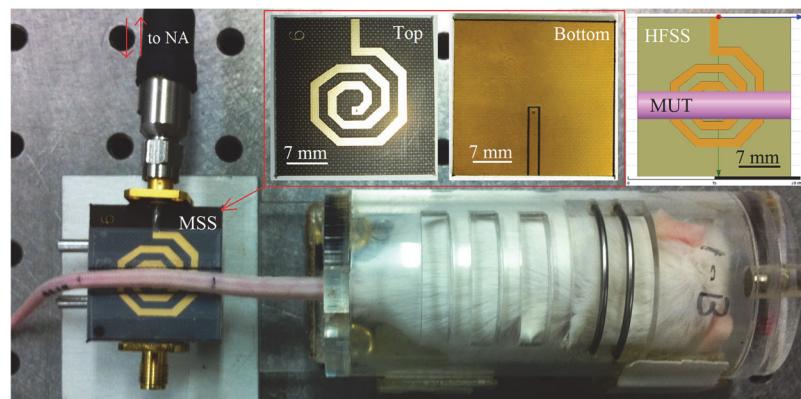


Рис.1. Общий вид экспериментальной конфигурации для МСС и ИМ (хвост мыши). Правая вставка показывает имитационную модель в том виде, в каком она отображается в интерфейсе HP HFSS.

МСС была откалибрована для ненагруженного резонатора (HP), имеющий минимумы S_{11} –47.4 dB и –12.8 dB на частоте 4.14 ГГц и 4.89 ГГц соответственно, как показано на Рис.2. Это резонансное поведение микроволнового сигнала с двумя характерными минимумами на 4.14 ГГц и 4.89 ГГц может быть плавно настроено дальнейшим увеличением или уменьшением каждого положения резонансной частоты и амплитуды сигнала. Это можно сделать даже с одним резонансным минимумом для МСС. Текущая конфигурация с двумя минимумами позволяет измерять микроволновый отклик на двух частотах одновременно для более точного анализа данных. Последующие изменения электромагнитной связи между МСС и самой ИМ вызывают изменение величины S_{11} и смещение резонансной частоты. Это позволяет охарактеризовать электромагнитные свойства (диэлектрические, проводящие, объемные и т. д.) ИМ-а. При резонансе мы

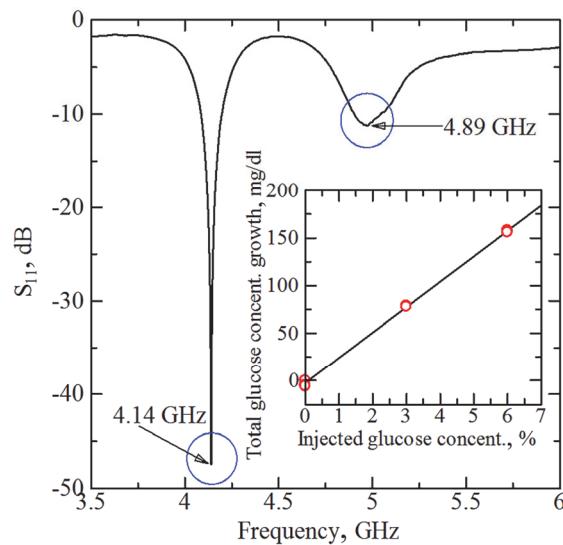


Рис.2. Измеренный профиль коэффициента микроволнового отражения S_{11} для конфигурации НР с характерными резонансными минимумами на частотах 4.14 ГГц и 4.89 ГГц.

использовали фундаментальную поперечную электрическую моду (TE_{01}), которая является доминирующей модой, и чувствительность устройства является самой высокой для этого режима работы. Заметим, что для мод TE_0 электрическое поле в резонаторе и образце имеет только азимутальную составляющую, которая тангенциально ко всем поверхностям. Это линейно поляризованный азимутальный режим и имеет тороидальную форму с гармоническим нулем в центре. Дальнейшая идентификация конкретного мода осуществляется с помощью индексов. Время сбора данных для мониторинга глюкозы в реальном времени составляло 0.5 секунды, а температура окружающей среды составила 25°C. Все измерения сравнивались с показателями коммерческого глюкометра Accu Chek One Touch Ultra (ACOTU).

Подопытными были 8 живых мышей с нормальным уровнем гликемии и секреции инсулина и без анестезии во время испытаний. Эти животные были разделены на 4 группы по 2 животных в каждой группе: Группа А (мыши с номерами 6 и 7) была контрольной группой без какого-либо дальнейшего вмешательства; группа В (мыши с номерами 1 и 8), где мышам орально вводили 0.2 мл деионизированной (ДИ) воды; Группа С (мыши с номерами 2 и 3), где мышам орально вводили 0.2 мл 3% раствора D-глюкозы, и Группа D (мыши с номерами 4 и 5), где мышам орально вводили 0.2 мл 6% раствора D-глюкозы. В таблице 1 приведены начальные и окончательные результаты теста уровня глюкозы, измеренного глюкометром ACOTU. Измерения как МСС, так и глюкометра проводились до (начального) и через 20 мин после (конечного) вмешательства. Эти результаты графически интерпретированы во вставке на Рис.2.

Табл.1. Начальные и конечные результаты испытаний для 8 живых пациентов получены с помощью глюкометра ACOTU

	Группа А, контрольная		Группа В, + ДИ вода		Группа С, +3% D-глюкоза		Группа D, +6% D-глюкоза	
Этикетка мыши	6	7	1	8	2	3	4	5
Начальная гликемия, мг/дл	114	116	114	113	115	112	114	113
Конечная гликемия, мг/дл	115	117	109	107	194	192	271	268

Мы смоделировали взаимодействие ИМ/МСС для измерения концентрации глюкозы с помощью НР HFSS, который точно предсказывает отклик микроволнового сигнала. В качестве ИМ (упрощенная модель хвоста мыши) при моделировании использовалась цилиндрическая кремниевая трубка с толщиной стенки 0.4 мм и внутренним диаметром 2.1 мм, заполненная физиологическим раствором: концентрация NaCl фиксировалась на уровне 0.9%, а концентрация D-глюкозы варьировалась от 0% до 0.3%. Резонансная частота f_0 и коэффициент отражения S_{11} МСС смешены за счет замены ИМ в качестве нагрузки. Заметим, что эти сдвиги являются результатом стоячих волн, которые формируются между спиральными входными и выходными портами [22]. Изменение концентрации глюкозы непосредственно связано с изменением собственного импеданса и, следовательно, коэффициента отражения вследствие электромагнитного взаимодействия между ИМ и МСС.

3. Теоретические основы

Принцип работы МСС основан на изменении коэффициента микроволнового отражения S_{11} и резонансного сдвига частоты $\Delta f/f_0$ за счет изменения электромагнитных характеристик ИМ, таких как диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость и электропроводность, которые изменяются с частотой.

Магнитная проницаемость μ влияет на накопление энергии магнитного поля в материале. В общем случае большинство материалов (диамагнитные, парамагнитные) не обладают сильными магнитными свойствами, в то время как в нелинейной среде (ферромагнитной) магнитная проницаемость сильно зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Большинство биологических материалов имеют магнитную проницаемость, близкую к магнитной проницаемости свободного пространства, которая не меняется во время теста уровня глюкозы и в модели, описанной ниже, была проигнорирована.

Диэлектрическая проницаемость ϵ является другим важным характеристи-

тическим параметром материала. Оно имеет сложную форму $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, где ϵ' является реальной частью комплексной диэлектрической проницаемости и вызывает накопление электрической энергии в материале. Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, ϵ'' обусловленная проводимостью, характеризует потери энергии $\tan \delta \approx \epsilon''/\epsilon'$, $\epsilon'' \ll \epsilon'$ при прохождении электромагнитного сигнала через материал.

Зависимость диэлектрической проницаемости водного раствора от концентрации растворенного вещества (D-глюкозы, NaCl и др.) выражается в терминах молярного приращения δ и приводится по упрощенной формуле [23,24]:

$$\epsilon_g(\omega) = (\epsilon'_0 + c\delta') - j(\epsilon''_0 + c\delta'') = (\epsilon'_0 - j\epsilon''_0) + c(\delta' - j\delta''), \quad (1)$$

где c – концентрация растворенного вещества, $\delta = \delta' - j\delta''$ – увеличение диэлектрической проницаемости при увеличении концентрации растворенного вещества на единицу; для глюкозы: $\delta'_G = 0.00577 \text{ (мг/дл)}^{-1}$, $\delta''_G = 0.00015 \text{ (мг/дл)}^{-1}$ и для NaCl: $\delta'_N = 0.00695 \text{ (мг/дл)}^{-1}$, $\delta''_N = 0.00019 \text{ (мг/дл)}^{-1}$. $\epsilon_0 = \epsilon'_0 - j\epsilon''_0$ комплексная диэлектрическая проницаемость ДИ-воды [24]. Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ДИ-воды определяются релаксацией Дебая [25].

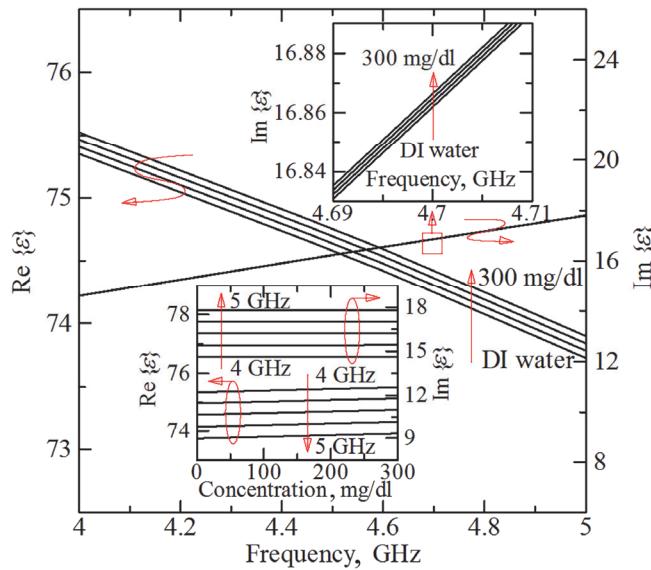


Рис.3. Рассчитана действительная (левая ось) и мнимая (правая ось) части комплексной диэлектрической проницаемости, построенной в зависимости от частоты для ДИ-воды и для водного раствора глюкозы с концентрациями 100 мг/дл, 200 мг/дл и 300 мг/дл на частотах 4–5 ГГц. Верхняя вставка показывает увеличенный вид мнимой части, отмеченной в квадрате в диапазоне 20 МГц. На нижней вставке показаны зависимости действительной (левая ось) и мнимой (правая ось) частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости от концентрации глюкозы для диапазона частот 4–5 ГГц.

На Рис.3 показана зависимость действительной (левая ось) и мнимой (правая ось) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для ДИ-воды и для концентраций глюкозы 100 мг/дл, 200 мг/дл и 300 мг/дл при 25°C. Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости раствора глюкозы уменьшалась, а мнимая увеличивалась с увеличением рабочей частоты. Заметим, что как действительная, так и мнимая части увеличивались с увеличением концентрации глюкозы. Действительная часть диэлектрической проницаемости раствора глюкозы с концентрацией 300 мг/дл больше этого параметра ДИ-воды на 0.23%, а мнимая часть увеличивается на 0.027%. Нижняя вставка Рис.3 демонстрирует расчетную действительную и мнимую части относительной комплексной диэлектрической проницаемости раствора глюкозы в диапазоне частот 4–5 ГГц, построенной в зависимости от концентрации глюкозы до 300 мг/дл. Действительная часть комплексной относительной диэлектрической проницаемости уменьшается с увеличением частоты, в то время как мнимая часть демонстрирует возрастающее поведение.

Принцип микроволнового отражения может быть объяснен моделью плоской волны. Интерпретация величины коэффициента отражения S_{11} в терминах параметров ИМ можно записать в виде [26]

$$S_{11} = 20 \log \left| \frac{|Z_{in}| - Z_0}{|Z_{in}| + Z_0} \right|, \quad (2)$$

где Z_0 -характеристический импеданс МСС, а Z_{in} -комплексный входной импеданс ИМ (упрощенной системы силиконовой трубы, заполненной физиологическим раствором), и его можно оценить как

$$Z_{in} = Z_t \frac{Z_{st} + jZ_t \tan(k_t t_t)}{Z_t + jZ_{st} \tan(k_t t_t)} \cong Z_a \frac{(1 - \epsilon_s k_a^2 t_s t_t) + j\sqrt{\epsilon_t} k_a t_s}{\sqrt{\epsilon_t} + j\epsilon_s k_a t_s}, \quad (3)$$

где Z_t и Z_a ($Z_a = 377 \Omega$) – собственный импеданс силиконовой трубы и воздуха, k_t и k_a – волновой вектор в силиконовой трубке и в воздухе, t_t и t_s – соответственно толщина стенки и диаметр цилиндрической силиконовой трубы. ϵ_t – относительная диэлектрическая проницаемость силикона, ϵ_s – диэлектрическая проницаемость физиологического раствора, а Z_{st} – входное импеданс системы физиологический раствор/трубка и задается выражением

$$Z_{st} = Z_s \frac{Z_t + jZ_s \tan(k_s t_s)}{Z_s + jZ_t \tan(k_s t_s)} \cong Z_a \frac{1 + j\sqrt{\epsilon_t} k_a t_g}{\sqrt{\epsilon_t} + j\epsilon_g k_a t_g}, \quad (4)$$

где Z_s и k_s – соответственно комплексный собственный импеданс и волновой вектор физиологического раствора. Реальную диэлектрическую проницаемость физиологического раствора можно записать в виде

$$\epsilon_g(\omega) = (\epsilon'_0 - j\epsilon'_0) + c_G(\delta'_G - j\delta'_G) + c_N(\delta'_N - j\delta'_N), \quad (5)$$

где c_G и c_N – соответственно концентрации D-глюкозы и NaCl (фиксированный на уровне 0.9%) в физиологическом растворе.

4. Результаты и их обсуждение

На Рис.4 показаны измеренные профили коэффициента микроволнового отражения S_{11} для 8 животных на резонансной частоте около (а) 4.14 ГГц и (б) 4.89 ГГц. При каждом ИМ есть графический минимум, соответствующий моде стоячей волны для этой конкретной комбинации резонатор-образец. Согласованная резонансная кривая для ДИ-воды имеет минимальный уровень -47.43 дБ на частоте 4.14 ГГц и -12.79 на частоте 4.89 ГГц, которые являются эталонными уровнями для коэффициента микроволнового отражения S_{11} в наших измерениях в диапазоне низких и высоких частот соответственно. По мере увеличения концентрации вводимой глюкозы диэлектрическая проницаемость ИМ увеличивалась, а внутренний импеданс ИМ уменьшался, таким образом, как коэффициент отражения системы S_{11} (в абсолютном значении), так и добротность уменьшались как для низкого (4.14 ГГц), так и для высокого (4.89 ГГц) частотного резонанса, как показано на вставках Рис.4. Заметим, что коэффициент микроволнового отражения S_{11} , резонансный сдвиг частоты $\Delta f/f_0$ и добротность связанной системы МСС/ИМ непосредственно связаны с электромагнитными параметрами ИМ (диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость, собственный импеданс и др.).

Примечательно также, что поведение S_{11} , $\Delta f/f_0$ и Q -фактора (то есть чувствительность измерений) у разных животных может отличаться даже при одинаковом уровне гликемии [14]. Мы предполагаем, что это связано с различной структурой крови у разных животных и может быть вызвано уровнем

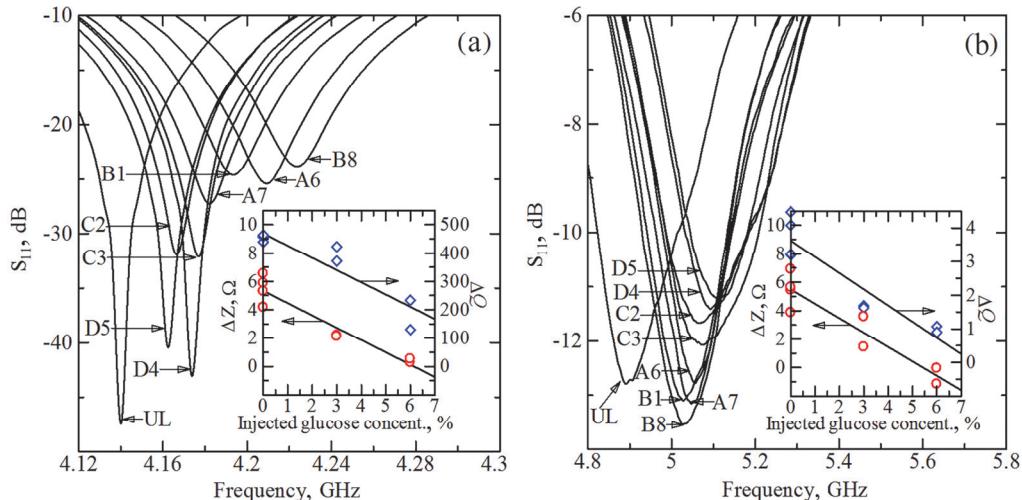


Рис.4. Профили коэффициента микроволнового отражения S_{11} для НР и 8 мышей в диапазоне (а) 4.12–4.32 ГГц и (б) 4.8–5.8 ГГц. На вставке показано изменение собственного импеданса: ΔZ (левая ось) и изменение добротности МСС: ΔQ (правая ось) зависимость от введенной концентрации глюкозы на (а) 4.14 ГГц и (б) 4.89 ГГц (со смещением 7 ом). Сплошные линии являются направляющими для глаз.

холестерина, фосфора и азота мочевины в крови. Изменение концентрации азота является основным фактором, обуславливающим изменение электромагнитных параметров [27]. Проблема заключается в структуре (т. е. других компонентов) крови для разных животных; и чтобы полностью определить все параметры, нужно больше измеренных данных, чем только для S_{11} , $\Delta f/f_0$ и Q -фактора. Понадобится персональную калибровку для любого животного перед началом каждого измерения гликемии, потому что необходимо определить изменения концентрации глюкозы не ее абсолютное значение (и сравнить с эталонным (нормальным) уровнем каждого животного в отдельности). Другой причиной изменения электромагнитных характеристик крови является изменение концентрации NaCl . Согласно [27], существует поправочный коэффициент (1.6 мэв/л и 4 мэв/л до и после концентрации глюкозы 400 мг/дл соответственно) для снижения концентрации натрия в сыворотке крови на каждые 100 мг/дл повышения концентрации глюкозы в плазме крови. Концентрация растворенного вещества (глюкозы, NaCl и др.) изменяет общую комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ всего раствора, следовательно - коэффициент микроволнового отражения S_{11} . Максимальное изменение концентрации натрия составляет 18.7 мг/дл при увеличении концентрации глюкозы на 200 мг/дл ($100 \rightarrow 300$ мг/дл). Наши расчеты показывают, что влияние глюкозы было в 3 раза больше, чем для NaCl по всем параметрам: 0.1154 против 0.035 для диэлектрической проницаемости и -0.103 дБ/(мг/дл) против -0.032 дБ/(мг/дл) и 0.012 дБ/(мг/дл) против 0.037 дБ/(мг/дл) для коэффициента микроволнового отражения на частоте соответственно 4.14 ГГц и 4.89 ГГц. Таким образом, основным фактором, изменяющим электромагнитные свойства крови в наших измерениях, является концентрация D-глюкозы. Кроме того, источником изменения концентрации натрия является также Глюкоза [27], поэтому с помощью этого эффекта мы можем корректировать результат измерений. Однако дополнительные данные по NaCl помогут более точно определить концентрацию глюкозы в крови и убедительно покажут, является ли NaCl важным отвлекающим фактором.

Из линейной зависимости функции от концентрации глюкозы $\Delta S_{11}/\Delta c \approx -0.11$ дБ/(мг/дл) при 4.14 ГГц (0.01 дБ/(мг/дл) при 4.89 ГГц) или $\Delta S_{11}/\Delta c \approx -3 \times 10^{-4}$ при 4.14 ГГц (3×10^{-4} при 4.89 ГГц) в линейном масштабе. Среднеквадратичный статистический шум в коэффициенте отражения S_{11} составлял около 10^{-5} по линейной шкале [24]. Измеренное отношение сигнал/шум (SNR) составляло $SNR = 20\log(3 \times 10^{-4}/10^{-5}) \approx 30$ дБ. Наименьшее обнаруживаемое изменение концентрации по критерию $SNR=30$ дБ составило около 10 мг/дл.

Микроволновый отклик (коэффициент отражения и резонансный сдвиг частоты) очень чувствителен к изменению объема образца, температуры и влажности [28]. Динамический диапазон МСС для цилиндрического объекта (т. е. форма хвоста мыши на МСС объемом около 0.5 мл) велик в диапазоне 0.1–0.8 мл с минимумом при 0.5 мл (данные здесь не показаны). Таким образом, эксперименты и моделирование проводились при объеме 0.5 мл, при котором объемная зависимость является наиболее слабой и поэтому точность измерений

концентрации является самой высокой.

Температурное влияние S_{11} МСС было слабее при низких температурах (до 25°C), в то время как для высоких температур S_{11} уменьшалось с линейным наклоном 0.08 дБ/°C⁻¹ против 0.009 дБ/°C⁻¹ для низких температур, т. е. примерно в 9 раз (данные здесь не приведены). Этот эффект может быть вызван вязкостью жидкости, т.е. для материала с более высокой вязкостью (например, твердого тела) колебания электромагнитных параметров из-за колебаний температуры меньше. Заметим, что и температура, и влажность оказывали значительное влияние на достоверность мониторинга гликемии крови. Влияние температуры было больше, чем влияние влажности [29].

Чтобы проверить, как изменяются электромагнитные параметры из-за изменения концентрации глюкозы, и визуализировать распределение электромагнитного поля во время измерения, мы смоделировали взаимодействие электромагнитного поля между МСС и ИМ с помощью программного обеспечения HP HFSS. На Рис.5 показаны распределения (a), (b) электрического и (c), (d) магнитного полей для (a), (c) ДИ-воды и для (b), (d) 300 мг/дл водного раствора глюкозы при частоте 4.89 ГГц. Заметим, что для 300 мг/дл ИМ изменение концентрации глюкозы приводит к сильным изменениям как напряженности электрического, так и магнитного полей. Например, при увеличении концентрации глюкозы от ДИ-воды до 300 мг/дл общая реальная диэлектрическая проницаемость ИМ увеличилась на 0.174, а напряженность электрического поля увеличилась с 15 КВ/м до 29 КВ/м на максимуме, то есть примерно в 1.9 раза. При этом напряженность магнитного поля увеличилась с 68 А/м до 117 А/м на максимуме, то есть примерно в 1.7 раза.

Очевидно, что образец с высокой гликемией показывает более высокую

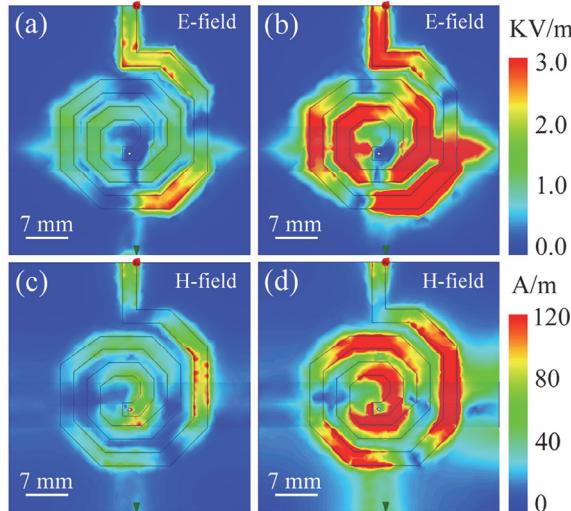


Рис.5. HFSS моделированные распределения (a), (b) электрического и (c), (d) магнитного поля на частоте 4.89 ГГц при электромагнитном взаимодействии между МСС и ИМ: (a), (c) ДИ-вода и (b), (d) водный раствор глюкозы с концентрацией 300 мг/дл.

интенсивность электрического и магнитного полей, то есть ИМ с наиболее высокой гликемией накапливает больше электромагнитной энергии из-за большей диэлектрической проницаемости. Таким образом, дальнейший рост концентрации глюкозы приводит к усилению электромагнитных полей в ИМ-е. Кроме того, смоделированные данные для S_{11} (данные здесь не показаны) показывают, что ИМ с более высоким уровнем глюкозы приносит больше рассогласования в системе МСС/ИМ. Коэффициент добротности конфигурации уменьшается, таким образом, больше электромагнитной энергии отражается обратно к сетевому анализатору. Примечательно, что плотность энергии электрического поля изменяется больше, чем плотность энергии магнитного поля, что обусловлено в основном диэлектрическими свойствами изменения ИМ.

5. Заключение

Был разработан МСС неинвазивной оценки гликемии в крови животных в естественных условиях. При применении к неанестезированным мышам минимальный уровень сигнала составлял 0.012 дБ/(мг/дл). МСС новый неинвазивный глюкометр с минимальным определяемым уровнем глюкозы в крови 10 мг/дл. Полученные результаты показывают чувствительность и полезность МСС для зондирования в естественных условиях и мониторинга гликемии у животных, что является потенциально интересным подходом для измерения гликемии человека в естественных условиях.

Данная работа поддержана НИФ Кореи в рамках программы международного сотрудничества (NRF-2020K2A9A2A08000165), а также ГКН МОНКС в рамках исследовательского проекта #20DP-1C05.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Florencia, et al., IDF Diabetes Atlas, 6th ed., 2013.
2. X. You, J.J. Pak. *Sens. Actuators B*, **202**, 1357 (2014).
3. B.M. Dixon, J.P. Lowry, R.D. O'Neill. *J. Neurosci. Methods*, **119**, 135 (2002).
4. Y. Wang, Q. He, Y. Dong, H. Chen. *Sens. Actuators B*, **145**, 553 (2010).
5. Z. Nasri, E. Shams, M. Ahmadi. *J. Electroanal. Chem.*, **703**, 146 (2013).
6. L. Qian, J. Mao, X. Tian, H. Yuan, D. Xiao. *Sens. Actuators B*, **176**, 952 (2013).
7. T. Matsumoto, S. Saito, S. Ikeda. *J. Biotechnol.*, **122**, 267 (2006).
8. L.B. Mohammadi, T. Klotzbuecher, S. Sigloch, K. Welzel, M. Goddel, T.R. Pieber, L. Schaupp. *Biosens. Bioelectron.*, **53**, 99 (2014).
9. R. Dutt-Ballerstadt, C. Evans, A.P. Pillai, A. Gowda. *Biosens. Bioelectron.*, **61**, 280 (2014).
10. A. Caduff, E. Hirt, Yu. Feldman, Z. Ali, L. Heinemann. *Biosens. Bioelectron.*, **19**, 209 (2003).
11. A. Caduff, M.S. Talary, M. Mueller, F. Dewarrat, J. Klisic, M. Donath, L. Heinemann, W.A. Stahel. *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 2778 (2009).
12. J.C. Pickup, F. Hussain, N.D. Evans, O.J. Rolinski, D.J.S. Birch. *Biosens. Bioelectron.*,

- 20**, 255 (2005).
13. **F. Khan, T.E. Saxl, J.C. Pickup.** Anal. Biochem., **399**, 39 (2010).
 14. **S. Kim, H. Melikyan, J. Kim, A. Babajanyan, J.H. Lee, L. Enkhtur, B. Friedman, K. Lee.** Diabetes Res. Clin. Pract., **96**, 379 (2012).
 15. **L. Odabashyan, A. Babajanyan, Zh. Baghdasaryan, S. Kim, J. Kim, B. Friedman, J.-H. Lee, K. Lee.** MDPI Sensors, **19**, 5525 (2019).
 16. **A. Caduff, F. Dewarrat, M. Talary, G. Stalder, L. Heinemann, Yu. Feldman.** Biosens. Bioelectron., **22**, 598 (2006).
 17. **A. Tura, A. Maran, G. Pacini.** Diabetes Res. Clin. Pract., **77**, 16 (2007).
 18. **C.E. Ferrante do Amaral, B. Wolf.** Med. Eng. Phys., **30**, 541 (2008).
 19. **S.K. Vashist.** Anal. Chim. Acta, **750**, 16 (2012).
 20. **K. Lee, A. Babajanyan, C. Kim, S. Kim, B. Friedman.** Sens. Actuators A, **148**, 28 (2008).
 21. **A. Babajanyan, H. Melikyan, S. Kim, J. Kim, K. Lee, B. Friedman.** J. Sens., **ID 452163** (2010).
 22. **H. Melikyan, E. Danielyan, S. Kim, J. Kim, A. Babajanyan, J. Lee, B. Friedman, K. Lee.** Med. Eng. Phys., **34**, 299 (2012).
 23. **S.C. Hagness, A. Taflove, J.E. Bridges.** IEEE Electron. Lett., **33**, 1594 (1997).
 24. **J. Kim, A. Babajanyan, A. Hovsepyan, K. Lee, B. Friedman.** Rev. Sci. Instrum., **79**, 086107 (2008).
 25. **D.R. Lide.** Handbook of Chemistry and Physics, 85-th ed., NY, CRC, 2004.
 26. **D. Pozar.** Microwave Engineering, 2-nd ed., NY, John Wiley & Sons, 2012.
 27. **T.A. Hillier, R.D. Abbott, E.J. Barrett.** Am. J. Med., **106**, 399 (1999).
 28. **H.P. Schwan.** IEEE Trans. Biomed. Eng., **19**, 304 (1972).
 29. **M.J. Haller, J.J. Shuster, D. Schatz, R.J. Melker.** Diabetes Technol. Theor., **9**, 1 (2007).

NONINVASIVE IN VIVO EVALUATION OF MOUSE-BLOOD GLYCEMIA WITH A MICROWAVE SPIRAL SENSOR

A. BABAJANYAN, B. MINASYAN, L. ODABASHYAN,
S. KIM, J. KIM, J.-H. LEE, B. FRIEDMAN, K. LEE

Noninvasive in vivo measurements of glycemia in 8 living non anesthetized mice were done using a microwave spiral sensor (MSS). The D-glucose concentration in the blood of the animals was measured in the 80-350 mg/dl concentration range using microwaves of frequencies from 4-5 GHz. Aqueous D-glucose solution with concentrations from 0 to 6 % was orally injected into the mice and the change in the total glycemia was monitored in real time. In particular, two sets of measurements were done. In the lower frequency regime, using a resonance of about 4.1 GHz, for a 6 % blood glucose concentration, there was a frequency shift of 48 MHz and a reflection coefficient S_{11} change of 1.5 dB, while in the higher frequency regime, about 5 GHz, the frequency shift was 59 MHz with a S_{11} change of 1.6 dB. These in vivo results show a signal-to-noise ratio (SNR) of 24 dB and a minimum detectable glucose level was determined to be 10 mg/dl. This is in contrast with in vitro measurements, using the same spiral sensor, which show 32 dB SNR and a minimum detectable glucose level of 5 mg/dl. The results show the utility and sensitivity of the MSS for noninvasive biological investigations of glycemia in living animals.

ТРЕБОВАНИЯ КОГЕРЕНТНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ДИФРАКЦИОННОГО ЭФФЕКТА ТАЛЬБОТА В КРИСТАЛЛЕ

М.К. БАЛЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: mbalyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 1 сентября 2020 г.)

В условиях двухволновой динамической дифракции в кристалле формируется волновое поле волны, проходящей через периодический объект. В кристалле имеет место динамически-дифракционный эффект Тальбота. Сделаны оценки требуемой временной и пространственной когерентности падающего излучения.

1. Введение

В работе [1] Тальбот экспериментально обнаружил, что при освещении объекта с периодическим коэффициентом амплитудного пропускания перпендикулярно к его поверхности монохроматическим светом, при дальнейшем распространении волны за объектом в свободном пространстве, интенсивность волны на определенных расстояниях повторяет начальное распределение,形成的 непосредственно за объектом. Теоретическое объяснение эффекта, названное эффектом Тальбота, было дано Рэлеем в работе [2]. В этой работе Рэлей также нашел выражение для расстояния повторения начального распределения, названное расстоянием Тальбота. Оказалось, что периодически повторяется не только интенсивность, но и начальное значение амплитуды волны.

Экспериментальные и теоретические исследования эффекта Тальбота в свободном пространстве проводились в дальнейшем как в оптике (см. например [3–8]), так и в рентгеновской оптике [9–13].

Эффект Тальбота в свободном пространстве, как было сказано выше, заключается в том (см. например [5–7]), что при некотором одномерном периодическом распределении с периодом D амплитуды монохроматической волны, т.е. $T(x) = T(x+D)$, вдоль оси Ox лежащей на перед заданной плоскости, при последующем распространении волны в перпендикулярном к плоскости направлении в свободном пространстве, значение амплитуды периодически повторяется на

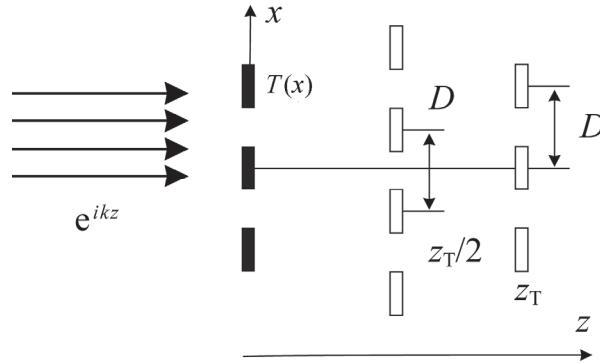


Рис.1. Схема наблюдения эффекта Тальбота в свободном пространстве. На пути падающего пучка находится объект с периодическим комплексным амплитудным коэффициентом пропускания.

кратному некоторому расстоянию расстояниях $z = lz_T$ ($l = 1, 2, \dots$) (Рис.1), где так называемое расстояние Тальбота z_T [7] дается выражением

$$z_T = 2D^2/\lambda. \quad (1)$$

Здесь λ – длина волны излучения. Выражение (1) справедливо при условии $D \gg \lambda$. Когда период становится порядка длины волны, пользуются точным выражением, данное Рэлеем [2]

$$z_T = \frac{\lambda}{1 - \sqrt{1 - \lambda^2/D^2}}. \quad (2)$$

Следует также сказать, что на расстояниях $z = (2l + 1)z_T/2$ ($l = 0, 1, 2, \dots$) получается первоначальное распределение амплитуды смещенное на $D/2$ вдоль оси Ox (Рис.1). Этот же эффект имеет место для рентгеновских волн распространяющихся в свободном пространстве [9–13].

В работах [14–18] впервые эффект Тальбота исследовался внутри кристалла, в условиях двухволновой динамической дифракции рентгеновской волны. Эффект рассматривался как в дифрагированном пучке [14–16, 18], так и в проходящем пучке [17]. Причем в работе [16] учитывалась конечность фронта падающей волны. В работе [18] рассматривался рентгеновский динамически дифракционный эффект Тальбота внутри кристалла в случае падающей сферической волны. В этом случае эффект Тальбота сопровождается фокусировкой волны внутри кристалла, а также маятниковым эффектом.

Однако в работах [14–18] не исследовались требования к пространственной и временной когерентности падающего излучения. В данной работе, продолжая тему работ [14–18], исследуются требования к когерентности падающего излучения.

2. Эффект Тальбота в кристалле

В этом параграфе мы кратко приводим основные формулы динамически-дифракционного эффекта Тальбота внутри кристалла [14–18].

Схема дифракции показана на Рис.2. Рентгеновский пучок с волновым вектором \mathbf{K}_0^i и единичной амплитудой, проходя через объект с периодическим комплексным амплитудным коэффициентом пропускания $T(x) = T(x+D)$, падает на входную поверхность совершенного кристалла под углом θ^i по отношению к атомным отражающим плоскостям RP, перпендикулярных к входной поверхности кристалла. Этот угол близок к углу Брэгга θ для вектора дифракции \mathbf{h} и в кристалле возникают проходженная и дифрагированная волны. Ось Ox выбранной системы координат антипараллельна вектору дифракции \mathbf{h} для данного отражения. Ось Oz перпендикулярна к входной поверхности, а ось Oy перпендикулярна к плоскости дифракции xz .

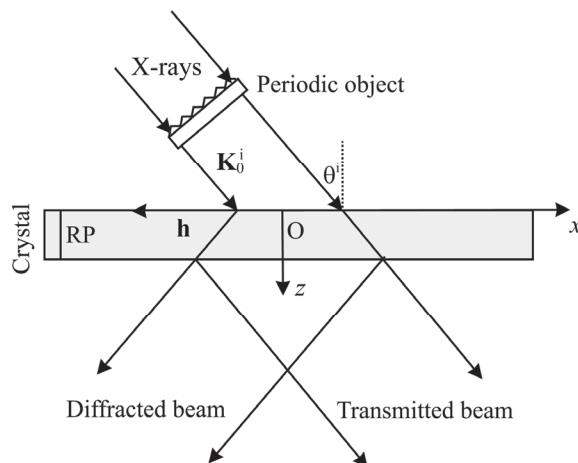


Рис.2. Схема рентгеновского динамического дифракционного эффекта Тальбота. На пути падающего пучка находится объект с периодическим комплексным амплитудным коэффициентом пропускания.

Мы будем интересоваться поведением дифрагированной волны в области, где конечность фронта волны не имеет значения так как согласно работе [16] в области, где необходимо учитывать конечность фронта волны, требования для наблюдения эффекта более жесткие. Кроме того, мы рассматриваем только амплитуду дифрагированной волны, так как согласно работе [17], для наблюдения эффекта в проходящем пучке, необходимо удовлетворять более жестким требованиям.

Нахождение амплитуды дифрагированной волны проведем для случая падающей волны с плоскопараллельным конечным фронтом в пределах от $-a$ до a , где $2a$ размер освещенной области на входной поверхности кристалла. Согласно динамической теории дифракции [19–21] амплитуду дифрагированной волны внутри кристалла можно представить в виде

$$E_h(x, z) = \int_{\max(x - z \tan \theta, -a)}^{\min(x + z \tan \theta, a)} G(x - x', z) E_0^i(x', 0) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx', \quad (3)$$

где функция Грина (для σ -поляризации)

$$G(x, z) = \frac{ik\chi_h}{4 \sin \theta} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) J_0\left(\frac{\pi \cot \theta}{\Lambda} \sqrt{z^2 \tan^2 \theta - x^2}\right) H(z \tan \theta - |x|), \quad (4)$$

а $\chi_0 = \chi_{0r} + i\chi_{0i}$, $\chi_h = \chi_{hr} + i\chi_{hi}$ и $\chi_{\bar{h}} = \chi_{\bar{h}r} + i\chi_{\bar{h}i}$ – Фурье коэффициенты поляризуемости кристалла для векторов дифракции 0, \mathbf{h} и $\bar{\mathbf{h}}$ соответственно (индексы «r» и «i» относятся к действительной и мнимой частям поляризуемости кристалла, соответственно), $\Delta \theta = \theta^i - \theta$ – отклонение от точного условия Брэгга, $\Lambda = \lambda \cos \theta / \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}$ ($\Lambda_r = \operatorname{Re} \Lambda$ есть экстинкционная длина), $k = 2\pi / \lambda$, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, H – ступенчатая функция Хевисайда. Внутри области, где реализуется решение, которое не зависит от конечности фронта волны, имеем:

$$E_h(x, z) = \int_{x - z \tan \theta}^{x + z \tan \theta} G(x - x', z) E_0^i(x', 0) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx'. \quad (5)$$

Разложим в дискретный ряд Фурье амплитудный коэффициент пропускания периодического объекта

$$T(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \exp\left(2\pi i n \frac{x}{D}\right), \quad (6)$$

$$A_n = \frac{1}{D} \int_{-D/2}^{D/2} T(x) \exp\left(-2\pi i n \frac{x}{D}\right) dx. \quad (7)$$

В случае падающей плоской волны с единичной амплитудой имеем $E_0^i(x', 0) = T(x')$. Используя (6) и подставляя в (5), для амплитуды σ -поляризованной дифрагированной волны получим

$$E_h(x, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \int_{x - z \tan \theta}^{x + z \tan \theta} G(x - x', z) \exp\left(2\pi i n \frac{x'}{D}\right) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx', \quad (8)$$

которое было проанализировано в работе [14]. Там же было показано, что эффект Тальбота имеет место внутри кристалла. Глубина Тальбота внутри кристалла, аналогичная (1), дается выражением

$$z_{Td} = \frac{D^2}{\Lambda_r \tan^2 \theta}. \quad (9)$$

Так как экстинкционная длина зависит от поляризации, то из (9) следует, что от поляризации зависит глубина Тальбота внутри кристалла. Как следует из определения экстинкционной длины $\Lambda_{r\pi} = \Lambda_{r\sigma} / \cos 2\theta$, следовательно, $z_{Td\pi} = z_{Td\sigma} \cos 2\theta$.

В данной статье мы будем использовать (5) для нахождения условий

пространственной и временной когерентности падающего пучка, при выполнении которых размеры источника и немонохроматичность не влияют на распределение интенсивности дифракционной картины.

3. Условия пространственной и временной когерентности

В реальном эксперименте источник имеет конечные размеры и состоит из некогерентных точечных источников, а падающее излучение квазимохроматично. Это приводит к ухудшению дифракционной картины. Поэтому необходимо найти условия, налагаемые на размеры некогерентного источника (условия пространственной или поперечной когерентности) и на степень немонохроматичности (условия продольной или временной когерентности), при выполнении которых дифракционная картина остается неизменной [22, 23]. В случае источника с конечными размерами для каждой произвольной точки источника имеем $E_0^i(x', 0) = T(x') \exp[ik(x' \cos \theta - \xi_s)^2 / (2L_s)] / L_s$, где L_s среднее расстояние источника от кристалла, ξ_s координата произвольной точки источника в плоскости дифракции, отсчитываемая от центра источника. Эта координата меняется в пределах $(-a_h, a_h)$, где $2a_h$ есть размер источника в плоскости дифракции, перпендикулярно к направлению распространения падающего пучка. Для каждой фиксированной длины волны λ имеем $\Delta\theta(\lambda) = \theta^i - \theta(\lambda_m) - (\lambda - \lambda_m)\tan\theta / \lambda = \Delta\theta(\lambda_m) - \Delta\lambda\tan\theta / \lambda$ (это соотношение получается простым дифференцированием закона Брэгга), причем λ_m длина волны соответствующая максимуму интенсивности в спектре. Таки образом (формула (8)) мы имеем выражение интенсивности для фиксированной точки источника и для фиксированной длины волны. Это выражение необходимо интегрировать по координате ξ_s и по $\Delta\lambda$. В итоге, с использованием (5), в работе [22] получены следующие условия для пространственной когерентности

$$2a_h < \frac{\lambda L_s}{x_{\max} \cos \theta}, \quad (10)$$

и для временной когерентности

$$2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} < \frac{\lambda}{x_{\max} \sin \theta}, \quad (11)$$

где $2\Delta\lambda$ ширина спектра падающего излучения, а x_{\max} ширина области интегрирования в (8). С учетом того, что $x_{\max} = 2z \tan \theta$, получаем

$$2a_h < \frac{\lambda L_s}{2z \sin \theta}, \quad (12)$$

и

$$2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} < \frac{\lambda}{2z \tan \theta}. \quad (13)$$

Необходимо оценить размер источника и ширину спектра на глубине

$z = z_{\text{Td}}$. Например для Si(220) отражения MoK α_1 ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) излучения, и при $D = 15 \text{ мкм}$, согласно (9) имеем $z_{\text{Td}} \approx 175 \text{ мкм}$ для σ – поляризации. Подставляя значение z_{Td} в (12) для расстояния $L_s = 20 \text{ м}$ получаем $2a_h < 22 \mu\text{m}$. Что касается условию (13) временной когерентности, то непосредственно получаем оценку $2\Delta\lambda/\lambda < 6 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, эти оценки когерентности показывают, что эксперименты можно проводить используя рентгеновские источники синхротронного излучения или рентгеновские лазеры на свободных электронах. Не исключено обнаружение эффекта, но с относительно плохим качеством, также при использовании лабораторных источников.

4. Заключение

Проведен анализ рентгеновского динамического дифракционного эффекта Тальбота в дифрагированном пучке с точки зрения условий пространственной и временной когерентности падающего излучения. Источник имеет размеры, а падающее излучение немонохроматично. Используя представление амплитуды дифрагированной волны в кристалле с помощью функции Грина динамической задачи, найдены условия, налагаемые на размеры некогерентного источника (пространственная когерентность) и на степень немонохроматичности падающего излучения (временная когерентность), при выполнении которых распределение интенсивности на самоизображении периодического объекта не будетискажено. Оценки показывают, что эксперименты динамически дифракционного эффекта Тальбота внутри кристалла можно успешно проводить, используя синхротронные источники или лазеры на свободных электронах. Эксперименты можно проводить также используя лабораторные источники рентгеновского излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **H.F. Talbot.** Phil. Mag., **9**, 401 (1836).
2. **Lord Rayleigh.** Phil. Mag., **11**, 196 (1881).
3. **R.F. Edgar.** Optica Acta, **16**, 281 (1969).
4. **J.P. Guigay.** Optica Acta, **18**, 677 (1971).
5. **M.V. Berry, S. Klein.** Journal of Modern Optics, **43**, 2139 (1996).
6. **M.V. Berry, E. Bodenschatz.** Journal of Modern Optics, **46**, 349 (1999).
7. **B.C. William, T. Mathias, D. Sarayut, A. Markus.** Optics Express, **17**, 20966 (2009).
8. **K. Myun-Sik, Sch. Toralf, M. Christof, R. Carsten, H.H. Peter.** Optics Express, **21**, 1287 (2013).
9. **P. Cloetens, J.P. Guigay, S. De Martino, J. Baruchel, M. Schlenker.** Optics Letters, **22**, 1059 (1997).
10. **A. Momose, K. Shinya, K. Ichiro, H. Yoshitaka, T. Kengo, S. Yoshio.** Jpn. J. Appl.

- Phys., **42**, L866 (2003).
11. **A. Momose, Y. Wataru, M. Hirohide, T. Yoshihiro.** Optics Express, **17**, 12540 (2009).
 12. **V.G. Kohn.** Journal of Surface Investigation, **10**, 698 (2016).
 13. **V.G. Kohn.** J. Synchrotron Rad., **25**, 425 (2018).
 14. **M.K. Balyan.** J. Opt., **21**, 055603 (2019).
 15. **M.K. Balyan.** J. Sync. Rad., **26**, 1650 (2019).
 16. **M.K. Balyan,** J. Contemp. Phys., **55**, 70 (2020).
 17. **M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 253 (2019).
 18. **M.K. Balyan, L.V. Levonyan, K.G. Trouni,** Acta Cryst. A, **76**, 494 (2020).
 19. **A. Authier,** Dynamical theory of X-ray diffraction, Oxford: Oxford University Press, 2001.
 20. **З.Г. Пинскер,** Рентгеновская кристаллооптика, Москва, Наука, 1982.
 21. **И.Ш. Слободетский, Ф.Н. Чуховский.** Кристаллография, **15**, 1101 (1970).
 22. **M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **49**, 80 (2014).
 23. **V. Mocella, Y. Epelboin, P. Guigay.** Acta Cryst. A, **56**, 308 (2000).

ՈԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԴԻՖՐԱԿՏԱՅԻՆ ՏԱԼԲՈՏԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ
ԿՈՀԵՐԵՆՏՈՒԹՅԱՆ ՊԱՀԱՆՁՆԵՐԸ ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ

Մ.Կ. ԲԱԼՅԱՆ

Երկալիքային դինամիկական դիֆրակտիայի պայմաններում ձևավորվում է պարբերական առարկայով անցած ալիքի ալիքային դաշտը: Բյուրեղում տեղի ունի Տալբոտի դինամիկական դիֆրակտային երևույթը: Կատարված են ընկնող ձառագայթման պահանջվող տարածական և ժամանակային կոհերենտության գնահատականներ:

COHERENCE REQUIREMENTS FOR X-RAY DYNAMICAL DIFFRACTION TALBOT EFFECT INSIDE A CRYSTAL

M.K. BALYAN

Under the two-wave dynamical diffraction conditions the wave-field passed through a periodic object is formed. The dynamical diffraction Talbot effect in the crystal takes place. The estimates for required spatial and temporal coherence of the incident radiation are made.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ БЕЛКОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

П.О. ВАРДЕВАНЯН, М.А. ШАГИНЯН,
Н.Х. ПЕТРОСЯН, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: y.mamasakhlisov@ysu.am

(Поступила в редакцию 12 октября 2020 г.)

Методом флуоресцентной спектроскопии исследовано взаимодействие низкомолекулярных соединений с белками на примере связывания метиленового синего (МС), метилового фиолетового (МФ) и Hoechst 33258 (Н33258) с сывороточным альбумином человека (САЧ). На основании анализа спектров флуоресценции показано, что САЧ связывается с указанными лигандами и образует комплексы, при этом происходит тушение флуоресценции лиганда, что, в свою очередь, является статическим типом тушения. Рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса комплексообразования и показано, что основными взаимодействиями, стабилизирующими такого рода комплексы являются водородные связи и ван дер Ваальсовым взаимодействия между лигандами и САЧ. С другой стороны, показано, что этот процесс является термодинамически выгодным. Н33258 связывается с САЧ сильнее, чем с остальными двумя лигандами, о чем свидетельствуют спектры флуоресценции. Показано, что в случае связывания МС с САЧ, при относительно высоких концентрациях САЧ, тушение происходит двумя способами – статическим и динамическим.

1. Введение

Известно, что белки являются первичными мишениями для многих низко- и высоко-молекулярных соединений, входящих в клетки человеческого организма. Среди большого количества связывающихся соединений, лекарственные препараты представляют особый интерес, поскольку они доходят до конечной клетки, будучи транспортированные белками, в том числе сывороточными альбуминами. Кроме того, связывание лекарственных препаратов с белками значительно влияет на их свойства, начиная из адсорбции до метаболических и экскреционных свойств [1]. Поэтому исследования по особенностям взаимодействий различных низкомолекулярных соединений – потенциальных лекарственных препаратов с САЧ вызывают огромный научный интерес. Известно, что сывороточные альбумины являются широко распространенными белками в системе кровообращения, основной функцией которых является транспорт жирных

кислот, а также многих эндогенных и экзогенных соединений [2–4]. Кроме того, сывороточные альбумины играют важную роль в доставке и эффективности лекарственного препарата [5]. В литературе существует множество работ, посвященных данной проблеме [2,6–18]. Изучение механизмов связывания различных лекарственных препаратов с сывороточными альбуминами имеет важное значение во многих аспектах клинической медицины, биотехнологии, фармакологии и т.д. [13,14].

Среди альбуминов, сывороточный альбумин человека (САЧ) является одним из хорошо изученных белков: так, кристаллографическим методом показано, что САЧ является полипептидной цепью, которая содержит 585 аминокислот и 3 гомологических α -спиральных доменов (I-III) и один триптофановый остаток (Trp-214) [15].

Метиленовый синий (МС), также известный как тетраметильтиониновый хлорид или швейцарский синий, является копланарным полициклическим ароматическим основным красителем, который принадлежит к тиазиновому классу (Рис.1а). Он используется для анализа внутриклеточного редокс метаболизма, а также как эффективный антидот, биологический краситель и диагностический агент для многих заболеваний, таких как карцинома и т.д. [2].

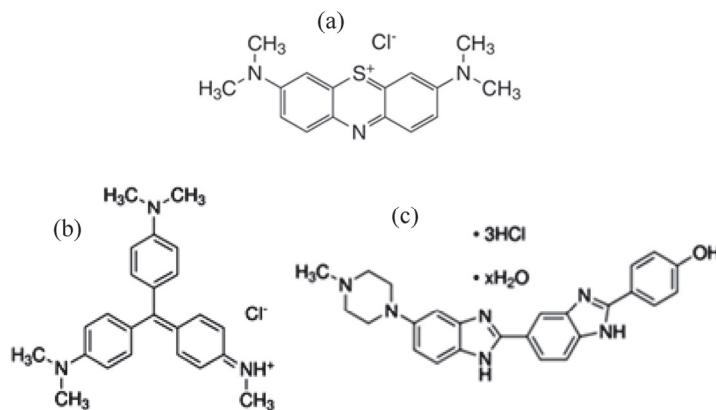


Рис.1. Молекулярная структура (а) метиленового синего, (б) метилового фиолетового и (с) Hoechst 33258.

Метиловый фиолетовый (МФ), известный также как кристаллический фиолетовый, является трифенилметановым промышленным красителем и широко используется в различных целях: как биологический краситель, фунгицид в сельском хозяйстве, лекарственный препарат для кожных заболеваний с наружным применением (рис.1б). Кристаллический фиолетовый является катионным красителем, используемым для детекции ионов металла. Он также применяется как детектор нуклеиновых кислот, основанный на взаимодействии с ДНК, он также известен своей хорошей стерилизацией, малой токсичностью и горизеном.

Учитывая большое количество важных особенностей кристального фиолетового, представляет интерес изучение взаимодействия МФ с известными переносчиками в организме – сывороточными альбуминами.

Hoechst 33258 (H33258) известен как ДНК-специфический лиганд, который обладает высоким сродством к ДНК, умеренной цитотосичностью и хорошей проницаемостью в клеточные мембранны (рис.1c). Благодаря этим свойствам, H33258 является перспективным материалом для дизайна новых лекарственных препаратов на его основе, взаимодействующих с нуклеиновыми кислотами, которые могут взаимодействовать и с белками.

Целью данной работы является исследование особенностей связывания МС, МФ и H33258 с САЧ и сравнение полученных результатов.

2. Материалы и методы

В экспериментах использованы 1%-ный раствор сывороточного альбумина человека (“Sigma”, USA), метиленовый синий, метиловый фиолетовый, Hoechst 33258 (“Sigma”, USA), физиологический раствор. Концентрации МС, МФ и H33258 определены спектрофотометрически, с использованием следующих значений коэффициентов экстинкции – $\epsilon_{664} = 76000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{590} = 87000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\epsilon_{343} = 42000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно. Усреднение данных проведено из 5-и значений.

Спектры флуоресценции комплексов САЧ с отмеченными лигандами получены с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Австралия). Возбуждение образцов проведено при длинах волн 620, 590 и 343 нм соответственно. Спектры флуоресценции зарегистрировались в интервалах $640 \leq \lambda \leq 750 \text{ нм}$ для комплексов МС с САЧ, $690 \leq \lambda \leq 710 \text{ нм}$ для комплексов МФ с САЧ и $400 \leq \lambda \leq 600 \text{ нм}$ для комплексов H33258 с САЧ. Эти интервалы выбраны во избежание одновременного поглощения лиганда и САЧ. После получения спектра флуоресценции чистого лиганда, проводилась титрация раствора лиганда растворами САЧ при концентрационных соотношениях лиганд/САЧ от 1/2 до 1/10. Ошибка измерения составляла 5–10%.

3. Результаты и обсуждение

Спектры флуоресценции МС, МФ и H33258 и их комплексов с САЧ представлены на рис.2а,б,с соответственно. Из рис. 2 видно, что во всех случаях максимумы спектров флуоресценции лиганда уменьшаются в ходе титрирования раствором САЧ. Это свидетельствует о том, что локальное окружение этих лигандов изменяется при связывании с САЧ. По сравнению с двумя спектрами наверху, в случае H33258 уменьшение более выражено, что говорит о том, что, по всей вероятности, H33258 связывается с САЧ сильнее, чем остальные два лиганды.

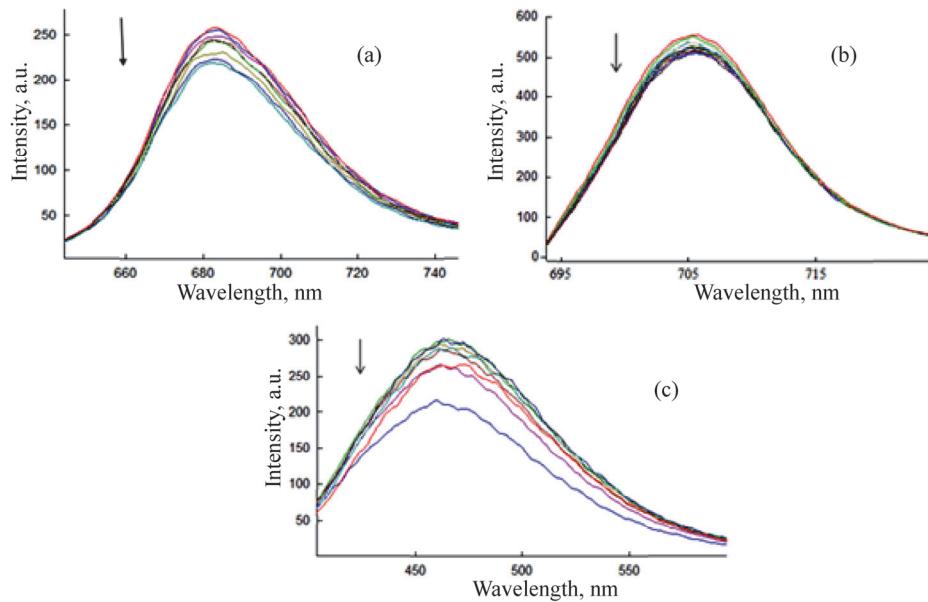


Рис.2. Спектры флуоресценции МС и комплексов (а) МС-альбумин, (б) МФ и комплексов МФ-альбумин, Н33258 и (с) комплексов Н33258-альбумин.

Взаимодействие различных низкомолекулярных соединений – лигандов с САЧ может быть исследовано разными методами, показывающими, что эти лиганды, будучи тушителями флуоресценции, либо сталкиваются с молекулами САЧ, либо образуют комплекс с ним [2,6,7,9,13]. Известно, что как минимум МС и МФ являются статическими тушителями, образуя комплекс с САЧ. С другой стороны, интенсивность флуоресценции лигандов уменьшается при взаимодействии с САЧ, что также может свидетельствовать об эффекте тушения САЧ. Спектры флуоресценции и их тушение анализируются с использованием уравнения Штерна–Фольмера:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [C], \quad (1)$$

где F_0 и F являются интенсивностями флуоресценции МС, МФ и Н33258 в отсутствие и присутствии САЧ соответственно. K_{SV} является константой тушения Штерна–Фольмера и C – концентрацией тушителя (в данном случае САЧ).

Кривые Штерна–Фольмера связывания МС, МФ и Н33258 с САЧ при температурах 25°C, 35°C и 45°C показаны на рис.3. Из рис.3а видно, что при температурах 35°C и 45°C кривые Штерна–Фольмера комплексов МС–САЧ имеют кривизну по направлению наверх – начиная с определенных концентраций. Если бы имело место только статическое тушение, то кривая должна была быть линейной [6]. В данном случае имеет место комбинированное тушение (динамическое и статическое), что приводит к образованию наклонности наверх на указанной

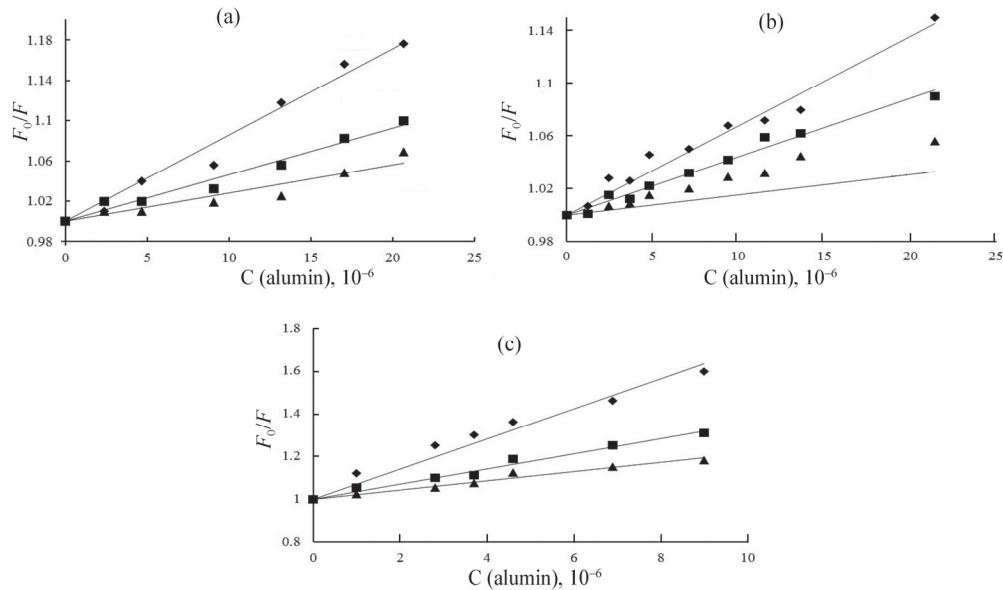


Рис.3. Кривые Штерна–Фольмера комплексов (а) МС-альбумин, (б) МФ-альбумин и (с) Н33258-альбумин. Кривая 1 для всех случаев соответствует температуре 25°C, кривая 2 – 35°C, кривая 3 – 45°C.

кривой. Для других двух лигандов такой эффект не обнаружен, поэтому можно считать, что тушение только статическое.

Значения констант тушения Штерна–Фольмера рассчитаны из кривых, представленных на рис. 3 и приведены в таблице 1. Из данных, приведенных в таблице 1 видно, что значения констант Штерна–Фольмера уменьшаются с увеличением температуры. Это свидетельствует о том, что в данном случае происходит статическое тушение, тогда как при динамическом тушении эти значения должны были расти с увеличением температуры. Видно также, что самое сильное тушение лиганда происходит в случае взаимодействия Н33258 с САЧ. Уменьшение значений K_{SV} при высоких значениях температуры обусловлено тем, что вероятность взаимодействия белка и лиганда уменьшается из-за увеличения

Табл.1. Исходный и фазовый состав образцов, параметры элементарной ячейки гексалюминатов

Температура, °C	Значения K_{SV} , л/моль		
	МС-САЧ	МФ-САЧ	Н33258-САЧ
25	8.6×10^3	6.8×10^3	7.04×10^4
35	4.6×10^3	4.4×10^3	3.5×10^4
45	2.8×10^3	1.5×10^3	2.15×10^4

тепловой энергии.

На основании полученных данных, приведенных в таблице 1, построены кривые зависимости $\ln K_{SV}$ от $1/T$ (кривые не приведены) по следующему уравнению:

$$\ln K_{SV} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) получены значения ΔH^0 и ΔS^0 , а значение ΔG^0 рассчитано из следующих уравнений:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0, \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{SV}. \quad (4)$$

Значения указанных термодинамических параметров (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0) представлены в таблице 2.

Как видно из результатов, представленных в таблице 2, для всех типов комплексов, значения всех трех термодинамических параметров уменьшаются. Согласно суммированию Росса и Субраманяна, относительно оценке типа сил связывания между органическими микромолекулами и биологическими макромолекулами, гидрофобная сила взаимодействия увеличивает ΔH и ΔS системы, в то время как водородные связи и ван дер Ваальсовы взаимодействия уменьшают эти значения. Сила электростатического взаимодействия приводит к значениям $\Delta H^0 \approx 0$ и $\Delta S^0 > 0$. С другой стороны, отрицательное значение ΔG^0 свидетельствует о спонтанности процесса взаимодействия. Основываясь на вышеотмеченных предположениях и исходя из данных, полученных в работе, мы предполагаем, что во время взаимодействия МС, МФ и Н33258 с САЧ, водородные связи и ван дер Ваальсовы взаимодействия играют важнейшую роль в процессе связывания, которая является спонтанной. Учитывая, что абсолютное значение ΔH больше, чем абсолютное значение ΔS , благодаря чему значение ΔG также имеет отрицательный знак, образование комплекса лиганд-САЧ термодинамически выгодно, несмотря на то, что с энтропийной точки зрения оно не желательно.

Стоит также отметить, что Н33258 проявляет самое высокое сродство к

Табл.2. Значения термодинамических параметров связывания
МС, МФ и Н33258 с САЧ

	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К	ΔG^0 , кДж/моль
МС-САЧ	-44.4	-73.4	-22.5
МФ-САЧ	-59.5	-125	-22.2
Н33258-САЧ	-46.8	-64.3	-27.6

САЧ. Литературные данные свидетельствуют о том, что H33258 также связывается с ДНК-токоизомеразой 1. На основе этих данных можно заключить, что H33258, будучи АТ-специфическим лигандом для ДНК, связываясь с САЧ, может связываться также с ДНК по тому же способу как с токоизомеразами. Это может иметь важное значение для влияния на функциональные особенности ДНК посредством комплексов H33258-САЧ, модулируя клеточную активность.

4. Выводы

На основе полученных результатов можно заключить, что САЧ связывается с МС, МФ и H33258 и образует комплексы, что выявляется из статического тушения интенсивностей флуоресценции МС, МФ и H33258 со стороны САЧ. Комплексообразование происходит благодаря водородным связям и ван дер Вальсовым взаимодействиям между лигандами и САЧ. Этот факт основывается на расчете термодинамических параметров – энтропии и энталпии. С другой стороны, этот процесс является спонтанным, о чем свидетельствует отрицательное значение свободной энергии Гиббса. Константы тушения Штерна-Фольмера имеют самые высокие значения для комплексов H33258-САЧ, самые низкие – для комплексов МФ-САЧ. С увеличением температуры наблюдается уменьшение значений K_{SV} , что означает, что тепловая энергия приводит к увеличению подвижности молекул в растворе, что в свою очередь, уменьшает вероятность комплексообразования. Следует также отметить, что в случае связывания МС с САЧ, при относительно высоких концентрациях САЧ, тушение происходит двумя – статическим и динамическим способами, доказательством чего служит наклонность наверх на кривой Штерна-Фольмера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Wu, S. Li, X. Fu, T. Yang, H. Chen, Y. Guan, B. Xie, Z. Sun. J. Appl. Spectroscopy, **80**, 884 (2014).
2. Y. Hu, W. Li, Y. Liu, J.-X. Dong, S.-S. Qu. J. Pharm. Biomed. Anal., **39**, 740 (2005).
3. S. Curry, H. Mandelkov, P. Brick, N. Franks. Nat. Struct Biol., **5**, 827 (1998).
4. X. Zhu, Y. Hu, A. Gong. Anal. Chim. Acta, **592**, 24 (2007).
5. R.E. Olson, D.D. Christ. Ann. Rep. Med. Chem., **31**, 327 (1996).
6. Y. Hu, S. Xu, X. Zhu, A. Gong. Spectrochim. Acta A, **74**, 526 (2009).
7. M. Qin, T. Yin, W. Shen. J. Dispers. Sci. Technol., **37**, 1623 (2016).
8. W. Sun, J.-Y. Han, Q.-J. Li, K. Jiao. S. Afr. J. Chem., **60**, 42 (2007).
9. Y.-J. Hu, Y. Liu, R.-M. Zhao, J.-X. Dong, S.-S. Qu. J. Photochem. Photobiol. A, **179**, 324 (2006).
10. N. Akbay, T.T. Tok, Z. Seferoglu, E. Gokoglu. J. Biomol. Struct. & Dyn., **36**, 3114 (2018).
11. X. Liu, X. Wu, J. Yang. Talanta, **81**, 760 (2010).

12. **Y. Li, Y. Zhang, S. Sun, A. Zhang, Y. Liu.** J. Photochem. Photobiol. B, **128**, 12 (2013).
13. **G.G. Ariga, P.N. Naik, S.T. Nandibewoor, S.A. Chimataradar.** J. Biomol Struct & Dyn., **35**, 3161 (2017).
14. **H. Zhou, X. Shi, Y. Fan, Z. He, W. Gu, L. Ye.** J. Biomol. Struct. & Dyn., **36**, 254 (2018).
15. **J. Liu, Y. Yue, J. Wang, X. Yan, R. Liu, Y. Sun, X. Li.** Spectrochim. Acta A, **145**, 473 (2015).
16. **P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan, M.V. Minasyants.** J. Contemp. Phys., **50**, 381 (2015).
17. **Y.Sh. Mamasakhlisov, A.P. Antonyan, A.Y. Mamasakhlisov, Sh.A. Tonoyan, P.H. Vardevanyan.** J. Contemp. Phys., **52**, 173 (2017).
18. **P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 94 (2020).

SPECTROSCOPIC STUDY OF PROTEIN COMPLEXES
WITH LOW-MOLECULAR COMPOUNDS

P.O. VAREDEVANYAN, M.A. SHAHINYAN,
N.H. PETROSYAN, Y.Sh. MAMASAKHLISOV

The binding peculiarities of methylene blue (MB), methyl violet (MV) and Hoechst 33258 (H33258) with human serum albumin (HSA) have been studied, using the fluorescence spectroscopy method. Based on the fluorescence spectra analysis it was shown that HSA binds to the all mentioned ligands and forms complexes, meanwhile a quenching of the ligand fluorescence occurs, which was found out to be a static quenching type. The thermodynamic parameters (entropy, enthalpy and Gibbs free energy) were calculated and it was revealed that the complex-formation takes place due to hydrogen bonds and van der Waals interactions between ligands and HSA. On the other hand, this process was revealed to be thermodynamically allowed. H33258 binds to HSA stronger as compared to the other two ligands, which becomes obvious from the fluorescence spectra. It was also shown that in the case of MB binding to HSA, at relatively high concentrations of HSA, the quenching occurs via both static and dynamic modes.

ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ОДНОНИТИЕВОЙ ДНК НА УГЛЕРОДНУЮ НАНОТРУБКУ

Д.Г. ХЕЧОЯН, В.Ф. МОРОЗОВ*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

* e-mail: morozov@ysu.am

(Поступила в редакцию 12 апреля 2020 г.)

Представлены результаты имитационного моделирования адсорбции однокцепочечной ДНК на поверхность одностенной углеродной нанотрубки, выполненного методом молекулярной динамики с помощью программного пакета GROMACS. Изучена зависимость времени и степени адсорбции ДНК в зависимости от хиральности углеродной нанотрубки и последовательности ДНК.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой графеновые цилиндры, состоящие из одного или нескольких слоев. Диаметры односленных и многосленных углеродных нанотрубок в основном составляют около 0.8–2 нм и 5–20 нм соответственно. Их длина колеблется от 100 нм до 0.5 м, а персистентная длина как правило сопоставима, или превосходит их длину. В настоящее время углеродные нанотрубки широко применяются в нанотехнологиях благодаря своим уникальным электрическим, термическим, механическим и транспортным свойствам [1–2]. В последнее время широко обсуждаются углеродные нанотрубки-биополимерные гибриды. Большой интерес представляет гибрид углеродных нанотрубок и ДНК [3–5], который состоит из односленной углеродной нанотрубки и адсорбированной на нее однокцепочечной ДНК (см. Рис.1). Подобные гибриды представляют интерес, в частности, для биомедицинских приложений, поскольку с одной стороны, УНТ функционализированные оцДНК обладают намного лучшей растворимостью в воде, чем чистые УНТ [6–8], а другой стороны являются удобной платформой для создания ДНК – сенсоров [9–10].

Хотя экспериментальные методы дают ценную структурную информацию о гибридах УНТ–ДНК, этого недостаточно для понимания механизмов их взаимодействия. Более того, нет результатов прямых измерений термодинамических, структурных и кинетических характеристик гибридов УНТ–ДНК. В отличие от экспериментальных работ, компьютерное моделирование может дать

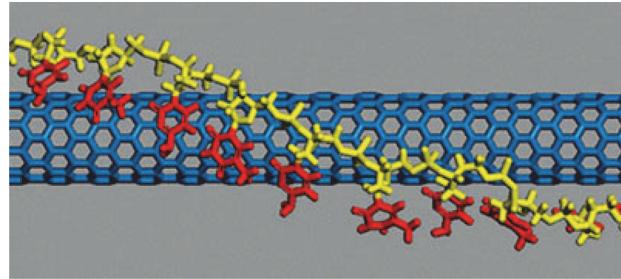


Рис.1. оцДНК адсорбируется на УНТ.

основную информацию о взаимодействии нанотрубок с одной нитью ДНК и помочь нам управлять / регулировать свойства таких систем, облегчая производство и оптимизацию устройств на основе УНТ. Предыдущие теоретические исследования показали, что ДНК из нити примерно из 10–15 нуклеотидов может быть обернута вокруг наночастицы за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, при этом, оцДНК вокруг наночастицы может принимать различные конформации [11].

Целью настоящей работы является имитационное моделирование физической адсорбции различных последовательностей оцДНК на одностенные УНТ, а также сравнение адсорбционных характеристик в зависимости от хиральности УНТ.

2. Методы и модельная система

Для моделирования адсорбции оцДНК на одностенную УНТ использовался программный пакет GROMACS [12] 5.0.4. Имитационное моделирование выполнялось на GPU NVIDIA Tesla K40c, предоставленной Институтом информатики и проблем автоматизации (Ереван, Армения). Для расчета взаимодействий было использовано силовое поле AMBER99SB-ILDN [13], дополненное параметрами для УНТ, основанными на силовом поле OPLSAA [14]. В частности, моделировалась адсорбция оцДНК, состоящая из 12 нуклеотидов, полученная из двунитиевой ДНК 1BNA.pdb [15]. оцДНК была растворена в 39157 молекулах воды и помещена в куб размерами $10 \times 10 \times 12 \text{ нм}^3$. Для молекулы воды использовалась модель SPCE и регулярные граничные условия применялись во всех трех измерениях (x, y, z). Для обеспечения стабильности системы были добавлены 11 ионов Na^+ . Была построена одностенная УНТ хиральности (5,10) и длиной 8 нм с использованием программного пакета VMD.

Моделирование методом молекулярной динамики проводилось в изотермическом и изобарическом ансамбле при атмосферном давлении и температуре $T = 300 \text{ К}$. При каждой реализации алгоритма проводилось минимум 100 шагов минимизации энергии, затем система приводилась в состояние термодинамического равновесия при заданных температурах и давлении по 50000 шагов каждая.

Собственно молекулярная динамика выполнялась в течение 10 нс, с временным разрешением 2 фс. Визуализация и анализ проводился с использованием программного пакета VMD.

В результате моделирования методом молекулярной динамики нами наблюдалась адсорбция оцДНК на УНТ. Измерение минимального расстояние между атомами оцДНК и УНТ показывает, что собственно адсорбция является довольно быстрым процессом, протекающим в течение 2–4 нс (рис. 2). В то же время, если в начале моделирования монотонная ДНК находится далеко от трубки, таких времен недостаточно для адсорбции. Это говорит о том, что адсорбция является диффузионно–контролируемым процессом.

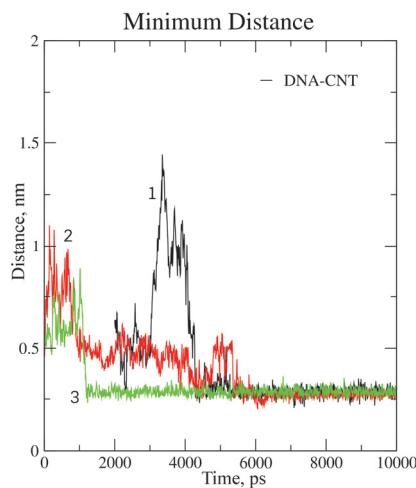


Рис.2. Минимальное расстояние между УНТ и оцДНК в зависимости от времени. Разными цветами указаны различные реализации молекулярной динамики.

Для оценки эффекта нуклеотидной последовательности оцДНК и хиральности УНТ было проведено моделирование адсорбции оцДНК со случайной последовательностью из 14 нуклеотидов (ATCGATACGTGACT), результаты которой представлены на Рис. 3. Для поддержания электро–нейтральности системы были добавлены 13 ионов Na^+ . УНТ хиральности (5, 10) и длиной 8 нм была растворена в 32570 молекулах воды и помещена в объеме около $10 \times 10 \times 11 \text{ нм}^3$. Использовалось силовое поле AMBER99SB-ILDN. Кроме того, методом молекулярной динамики было моделирование адсорбции оцДНК на УНТ хиральности (11, 0), (5, 10) и (6, 8) и длиной 10 нм. Использовалось силовое поле AMBER99, и система с размерами $10 \times 10 \times 11 \text{ нм}^3$. УНТ длиной 10 нм и хиральностью (11, 0), (5, 10) и (6, 8) были растворены в 35803, 35718 и 35747 молекулах воды, соответственно. На рисунке ниже показано число зависящих от времени атомов, которые находятся на расстоянии менее 0.5 нм от атомов противоположной группы. Результаты имитационного моделирования представлены на Рис. 3.

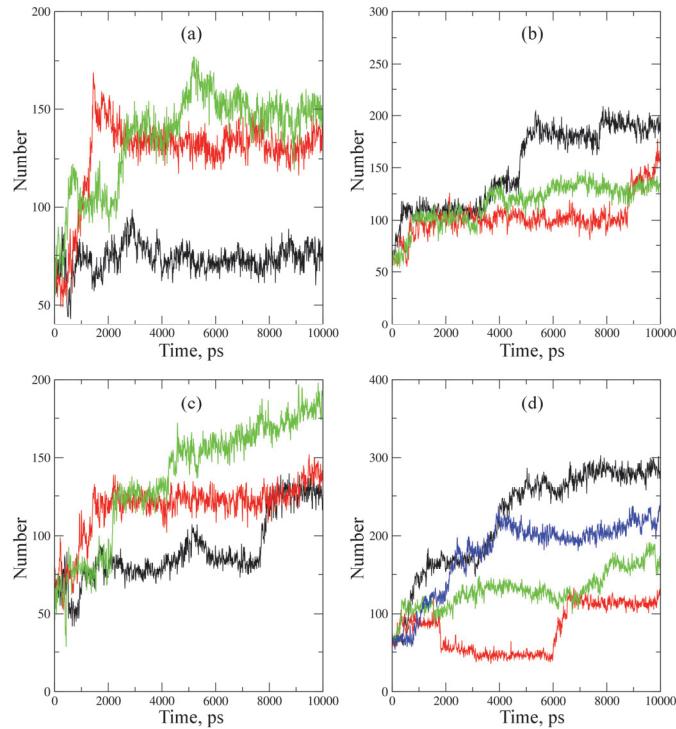


Рис.3. Число атомов оцДНК, находящихся на расстоянии менее 0.5нм от поверхности УНТ в зависимости от времени. Разными цветами показаны различные реализации алгоритма молекулярной динамики. На графиках А, В, С и D представлены результаты для УНТ 8 нм и хиральности (5, 10), 10 нм (11, 0), 10 нм (5, 10) и 10 нм (6, 8), соответственно.

3. Результаты и обсуждение

Таким образом, в результате имитационного моделирования методом молекулярной динамики было показано, что начальная фаза адсорбции оцДНК на одностенную УНТ, состоящей из 12 нуклеотидов происходит за время около 2 нс. Кроме того, в типичной конформации оцДНК, адсорбированной на УНТ азотистые основания оседают на поверхности одностенной углеродной нанотрубки не только с помощью π - π -стэкинга, но и с помощью других механизмов (см. рис.4).

Сопоставление результатов моделирования для УНТ различной хиральности показывает, что оцДНК наиболее полно и быстро адсорбируется на УНТ хиральности (6, 8). При этом, случайно выбранная последовательность ATCGATACGTGACT адсорбируется более полно, чем оцДНК из дуплекса 1BNA.

Из всего вышеперечисленного следует, что адсорбция одноцепочечных

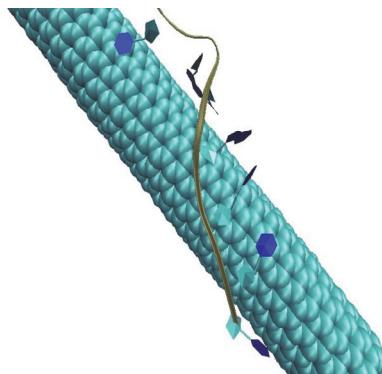


Рис.4. Нуклеотиды адсорбируются на УНТ не только в результате π - π -стэкинга, но также используя и другие механизмы.

олигонуклеотидов ДНК существенным образом зависит как от последовательности нуклеотидов, так и от хиральности УНТ, демонстрируя при этом более сложные механизмы адсорбции, нежели стэкинг азотистых оснований на поверхности УНТ. Эти особенности частично объясняют тот факт, что на данный момент нет согласованного мнения о том, какие именно типы нуклеотидов образуют более стабильные гибриды с УНТ [8, 16].

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Hu, J. Shi, S. Li, Y. Qin, Z.-X. Guo, Y. Song, D. Zhu.** Chem. Phys. Lett. **401**, 352 (2005).
2. **V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, E.V. Barrera.** Diamond Relat. Mater. **14**, 859 (2005).
3. **D.A. Heller, et al.** Science **311**, 508 (2006).
4. **C.L. Chen, et al.** Nanotechnology **21**, 095504 (2010).
5. **X. Dong, D. Fu, Y. Xu, J. Wei, Y. Shi, P. Chen, L.-J. Li.** J. Phys. Chem. C **112**, 9891 (2008).
6. **M. Zheng, et al.** Nat. Mater. **2**, 338 (2003).
7. **W. Martin, W. Zhu, G. Krilov.** J. Phys. Chem. B, **112**, 16076 (2008).
8. **D. Pramanik, P.K. Maiti.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, 35287 (2017).
9. **W. Cheung, et al.** J. Mater. Chem., **19**, 6465 (2009).
10. **P.G. He, M. Bayachou.** Langmuir, **21**, 6086 (2005).
11. **R.R. Johnson, A.T.C. Johnson, M.L. Klein.** Nano Lett., **8**, 69 (2008).
12. **D. Van Der Spoel, et al.** J. Comput. Chem., **26**, 1701 (2005).
13. **K. Lindorff-Larsen, et al.** Proteins, **78**, 1950 (2010).
14. **W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives.** J. Am. Chem. Soc., **118**, 11225 (1996).
15. **H.R. Drew, et al.** Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **78**, 2179 (1981).
16. **F. Albertorio, M.E. Hughes, J.A. Golovchenko, D. Branton.** Nanotechnology, **20**, 395101 (2009).

ՄԻ ԹԵԼԱՍԻ ԴՆԹ-Ի ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ
ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՆԱՆՈԽՈՂՈՎԱԿԻ ՎՐԱ

Դ.Գ. ԽԵՉՈՅԱՆ, Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ

Ներկայացված են մի թելանի ԴՆԹ-ի ադսորբցիայի սիմուլյացիոն մոդելավորման արդյունքներ միապատ ածխածնային նանոխողովակի մակերեսին, որն իրականացվում է մոլեկուլային դինամիկայի մեթոդով, օգտագործելով GROMACS ծրագրային փաթեթը: Հետազոտվել են ԴՆԹ-ի ադսորբցիայի աստիճանը և ժամանակը կախված ածխածնային նանոխողովակի խիրալությունից և ԴՆԹ-ի հաջորդականությունից:

PHYSICAL ADSORPTION OF SINGLE-STRANDED DNA
ON CARBON NANOTUBE

D.G. KHECHOYAN, V.F. MOROZOV

The results of simulation modeling of single-stranded DNA adsorption on the surface of a single-walled carbon nanotube performed by the molecular dynamics method using the GROMACS software package are presented. The dependence of the timescale and degree of DNA adsorption was studied in dependence on the chirality of the carbon nanotube and the DNA sequence.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. ШАХАТУНИ^{1*}, А.С. МОВСИСЯН²,
А.А. ШАГИНЯН², А.Г. ШАХАТУНИ¹

¹Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Армении, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

* e-mail: shahatuni@yahoo.com

(Поступила в редакцию 2 декабря 2020 г.)

Для лучшей визуализации эффектов влияния растворителя на наблюдаемые величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), измеряемые в спектроскопии ЯМР, мы исследовали некоторые ртутьорганические соединения, у которых наблюдаются вызванные растворителями значительные изменения КССВ прямо связанных ядер C-Hg. Разница в величинах этих КССВ в различных растворителях достигала до 20% от значений самих КССВ, что позволяет более тщательно изучить особенности зависимости КССВ от физико-химических свойств растворителя.

1. Введение

Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), как и многие другие молекулярные параметры, измеряемые в плотной среде, возмущаются средой и/или специфическими межмолекулярными взаимодействиями. Это явление, называемое эффектом растворителя, затрудняет использование КССВ и может привести к значительным ошибкам, когда значение, измеренное в одной среде, используется без коррекции [1–3].

Барфилд и Джонстон [4] разделили эффекты влияния растворителя на молекулы на две категории. Первая категория включает молекулы с относительно стабильным пространственным расположением связанных ядер, обусловленным структурными особенностями молекул, причем геометрия молекулы одинакова в разных растворителях. Вторая категория включает гибкие молекулы, которые имеют две или более конформации, и эффекты растворителя на эти молекулы очень сложны, потому что вместе с эффектами первого типа они включают вызванные растворителем изменения в относительных популяциях конформеров или ротамеров, имеющих разные КССВ.

Сильное влияние растворителя и температуры на КССВ наблюдается в молекулах второй категории, имеющих два или более состояний с разными КССВ. Заселенность этих состояний изменяется от растворителя к растворителю или зависит от температуры, и наблюдаемое результирующее значение КССВ является средним по этим состояниям. Другой причиной больших изменений КССВ является образование комплексов между находящимися в растворе соединениями друг с другом или с растворителем. В этом случае также результирующее КССВ является средним по КССВ молекул, образовавших или не образовавших комплексов, имеющих разные КССВ.

Эффекты растворителя в молекулах первой категории обычно значительно меньше и менее изучены. Во многих случаях ими пренебрегают, а значения, измеренные в одной среде, табулируются и переносятся в другую среду без поправок. Однако большие эффекты растворителя у молекул этой категории также наблюдались, например, у хлороформа [2,3], который является традиционным примером из учебников, когда рассматриваются эффекты растворителя. Диметилртуть (DMM) – другая молекула, у которой наблюдалась большая зависимость КССВ от растворителя (примерно 2% изменения $^2J_{\text{HgH}}$ и $^1J_{\text{HgC}}$ в бензоле-d₆, ацетоне-d₆, хлороформе-d и чистом растворе) [5]. Такие большие различия наблюдались и в изотропных фазах растворов DMM в различных жидкых кристаллах (ЖК). Например, значения J (Hg-C), измеренные в изотропной фазе двух ЖК Phase IV и Phase V, очень близких друг к другу по физико-химическим свойствам, различаются на 5.4 Гц [5].

Ранее мы также экспериментально изучили прямые КССВ углерод-протон для ряда модельных молекул в средах с различными физическими и химическими характеристиками и предложили некоторые эмпирические зависимости для КССВ от свойств растворителя, в частности, от поля реакции растворителя, вызванного дипольным моментом растворенного вещества [6,7]. Здесь мы проверим эти наблюдаемые зависимости на другой паре ядер (углерод-ртуть), используя молекулы DMM, имеющей нулевой дипольный момент.

2. Методика эксперимента

Исследованные ртутьорганические соединения (диметилртуть – DMM, дифенилртуть – DPM, дицианид ртути – DCM, хлорид метилртути – MMCl и йодид метилртути – MMI) предоставлены Армянским институтом прикладной химии ARIAC. Дейтерированные растворители были приобретены у Cambridge Isotope Laboratories.

Эксперименты проводились на ЯМР-спектрометре Varian Mercury 300VX, оснащенном стандартным широкополосным датчиком. Константы $^1J_{\text{CH}}$ измеряли из спектров ^1H , а $^1J_{\text{CHg}}$ измеряли из спектров ^{13}C с использованием

сателлитных линий ^{199}Hg , наблюдавшихся у соединений с естественным содержанием ядер ^{13}C и ^{199}Hg . Все измерения проводились при единых экспериментальных условиях при 303°К и аналогичных концентрациях (для жидких соединений около 4.2% по весу и для твердых соединений около 3.4% по объему). Точность измерения КССВ порядка 0.1 Гц.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Линейные ртутьорганические молекулы с несколькими измеряемыми параметрами ЯМР сочетают в себе наличие разных магнитных ядер с относительной простотой спектров и входят в число подходящих модельных молекул для таких исследований.

Как и ожидалось, во всех исследованных ртутьорганических соединениях был обнаружен сильный эффект растворителя (Таблицы 1 и 2). Оценить степень влияния растворителя на КССВ можно по сравнению значений, измеренных в двух растворителях с сильно различающейся диэлектрической проницаемостью ϵ . Например, у хлорида метилртути разница между минимальным и максимальным значениями $^1\text{J}_{\text{CH}_2}$, измеренными в CCl_4 ($\epsilon = 2.2$) и ДМСО ($\epsilon = 46.7$), равна 275.9 Гц, что составляет около 20% от его значения. Для диметилртути разница измеренных величин в циклогексане ($\epsilon = 2.0$) и в ДМСО, составляет 67.5 Гц и, соответственно, 10% от абсолютного значения. Обращает на себя внимание и значительная температурная зависимость КССВ этих молекул в ДМСО и CCl_4 : которая составляет около 0.6 Гц и 6 Гц на 10°С для КССВ ртуть-углерод у диметилртути и хлорида метилртути соответственно (Таблица 3).

Табл.1. Значения прямых КССВ Hg-C ртутьорганических соединений (в Гц) в ДМСО, ацетоне и CCl_4

Соединение	$^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\text{DMSO})}$, Hz	$^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\text{Acetone})}$, Hz	$^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\text{CCl}_4)}$, Hz	$\Delta ^1\text{J}_{\text{CH}_2} = ^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\text{DMSO})} - ^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\text{CCl}_4)}$, Hz	$\Delta ^1\text{J}_{\text{CH}_2}/^1\text{J}_{\text{CH}_2}^{(\min)}$, %
DMM	740.6	706.7	679.9	60.7	8.9
DPM	1271.5	1220.1	1152.5	119.0	10.3
MMC ₁	1679.9	1530.2	1404.0	275.9	19.7
MMI	1561	1415	1273	288.0	22.6
DCM	3136.0	3031.0	n.a.	-	-

Изменения констант $^1\text{J}_{\text{CH}}$ и $^2\text{J}_{\text{HgH}}$ в зависимости от температуры малы, но все же значимы. У DMM они равны 0.05 и 0.16%, MMC₁ достигают 0.17 и –0.63% соответственно.

Наиболее чувствительна к изменению растворителя или температуры КССВ ртуть-углерод, изменяющаяся на 9.1 и 16.5% у DMM и MMC₁ соответственно. Зависимость констант $^1\text{J}_{\text{CH}}$ и $^2\text{J}_{\text{HgH}}$ от растворителя не так ярко выражена, но все же значима. У DMM они меняются на 0.65 и 4.4 %, а у MMC₁ изменения

Табл.2. Значения КССВ DMM и MMCl (в Гц) в различных растворителях при температуре $T = 30^\circ\text{C}$

Растворитель	ϵ	$^2J_{\text{HgH}}$	$^1J_{\text{CH}}$	$^1J_{\text{HgC}}$
диметилртуть (DMM)				
Гептан	1.915	101.02	129.56	-
Циклогексан- d_{12}	2.013	100.84	129.50	673.13
CCl_4	2.228	101.43	129.52	679.87
CDCl_3	4.8	102.67	129.38	687.60
CD_2Cl_2	8.7	103.52	129.22	694.70
Ацетон- d_6	20.7	104.74	128.94	706.69
Метанол- d_4	32.7	104.34	128.91	701.69
ДМСО- d_6	46.7	105.69	128.72	740.60
хлорид метилртути (MMCl)				
CCl_4	2.228	196.78	138.65	1403
Бензол- d_6	2.26	204.51	138.76	1448.8
CDCl_3	4.8	201.79	139.45	1417.10
CD_2Cl_2	8.7	204.32	139.26	1440.89
Ацетон- d_6	20.7	211.99	138.12	1530.20
ДМСО- d_6	46.7	221.34	137.50	1679.90

достигают 1.4 и 11.1% соответственно.

Если предположить, что при отсутствии специфических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенных веществ изменения КССВ молекул скоррелированы [8], то эти соединения можно использовать как стандарты для выявления эффектов влияния растворителей, а также для измерения температуры.

Табл.3. Значения КССВ (в Гц) DMM в CCl_4 и MMCl в ДМСО при разных температурах

Температура	$^1J_{\text{HgC}}$	$^1J_{\text{CH}}$	$^2J_{\text{HgH}}$
диметилртуть (DMM)			
10	681.10	129.49	101.36
20	680.50	129.51	101.39
30	679.87	129.52	101.43
40	678.97	129.54	101.47
50	678.80	129.56	101.52
хлорид метилртути (MMCl)			
25	1683.05	137.47	221.50
30	1679.89	137.50	221.35
40	1673.55	137.54	221.02
50	1667.55	137.55	220.71
60	1661.19	137.65	220.41
70	1655.70	137.70	220.11
80	-	137.75	219.81

К сожалению, цианид ртути (II), который имеет самые большие КССВ в ртутьорганических соединениях, не растворяется в большинстве растворителей (например, CCl_4 , C_6D_6 , гептаны, CDCl_3 и т.д.), а диметилртуть плохо растворяется в некоторых из этих растворителей (например, C_6D_6).

Сильная зависимость КССВ от растворителя и температуры также означает, что алгоритм определения анизотропных параметров по спектрам частично ориентированных молекул, основанный на использовании КССВ, измеренных в других растворителях или в изотропной фазе при более высокой температуре, не подходит для молекул, демонстрирующих большие эффекты растворителя. В этих случаях КССВ, измеренные в других растворителях или температурах, могут быть использованы с соответствующей ϵ - или температурной коррекцией. Учет зависимостей КССВ от растворителя и температуры позволит повысить точность расчета структурных данных по дипольным константам и сделать данные, измеренные в различных ориентирующих средах, совместимыми.

4. Заключение

На примере исследования изменений КССВ ртутьорганических соединений показано, что при смене растворителя или изменения температуры, значения КССВ могут изменяться в значительных пределах и не могут считаться постоянными. Они обязательно должны корректироваться при использовании их в других условиях. Это особенно важно в спектроскопии ЯМР ориентированных молекул, где КССВ используются для определения констант диполь-дипольных взаимодействий, содержащих структурную информацию о геометрии молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения (18T-1D392). Авторы благодарны д.х.н. А.М. Арзуманяну за предоставление ртутьорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **I. Ando.** Encyclopedia of NMR, Chichester, Wiley, 1996, pp. 2512-2515.
2. **C. Reichardt.** Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
3. **M. Dracinsky, P. Bour.** J. Chem. Theory Comput., **6**, 288 (2010).
4. **M. Barfield, M.D. Johnston.** Chem. Rev., **73**, 53 (1973).
5. **J. Jokisaari, K. Raisanen.** Mol. Phys., **36**, 113 (1978).
6. **A.A. Shahkhatuni, A.B. Sahakyan, A.G. Shahkhatuni, H.A. Panosyan, S.S. Mamyan.** Chem. Phys. Lett., **542**, 56 (2012).
7. **A.A. Shahkhatuni, A.G. Shahkhatuni, N.S. Minasyan, H.A. Panosyan, A.B. Sahakyan.** J. Mol. Struct., **1083**, 175 (2015).
8. **А.А. Шахатуни, С.С. Мамян, Н.С. Минасян, А.Г. Шахатуни, А.Г. Паносян.** Сборник трудов НТЦОФ НАН РА «Некоторые успехи органической и фармацевтической химии», выпуск 3, Антарес, Ереван, стр. 220-240 (2017).

ՀՈՒԾԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՆԴԻԿԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՍՊԻՆ-ՍՊԻՆԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ
Ա.Ա. ՇԱՀՆԱԹՈՒՆԻ, Ա.Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Հ.Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՇԱՀՆԱԹՈՒՆԻ

Լուծիչի ազդեցության երևոյթները ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայում չափվող սպին-սպինային փոխազդեցության հաստատունների (ՍՍՓՀ) վրա ավելի տեսանելի դարձնելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք սնդիկի մի շարք օրգանական միացություններ, որոնցում դիտվում են լուծիչի ազդեցությամբ պայմանավորված սնդիկ-ածիսածին ՍՍՓՀ-ների զգայի փոփոխություններ: Տարբեր լուծիչների մեջ այս հաստատունների արժեքների տարբերությունը հասնում է մինչև 20%, ինչը թույլ է տալիս ավելի մանրակրկիտ ուսումնասիրել ՍՍՓՀ-ների լուծիչի ֆիզիկաքիմիական հատկություններից կախվածության առանձնահատկությունները:

SOLVENT EFFECTS ON THE SPIN-SPIN COUPLING CONSTANTS OF ORGANOMERCURY COMPOUNDS

A.A. SHAHKHATUNI, A.S. MOVSISYAN,
H.A. SHAGINYAN, A.G. SHAHKHATUNI

To better visualize the effects of the solvent on the observed spin-spin coupling constants (SSCCs) measured in NMR spectroscopy, we investigated some organomercury compounds in which significant solvent-induced changes in the coupling constants of directly bound C-Hg nuclei are observed. The difference in the values SSCC of these coupling constants in various solvents reached up to 20% of the values SSCC of the coupling constants themselves, which allows a more thorough study of the features of the dependence of the coupling constants on the physicochemical properties of the solvent.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В журнале печатаются оригинальные статьи и краткие сообщения авторов по всем разделам современной физики на русском языке. Редакция просит авторов при направлении статей придерживаться следующих правил.

1. Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь направление от учреждения, в котором выполнена работа, а также акт экспертизы. Название учреждения приводится перед текстом статьи после фамилий авторов.
 2. После названия учреждения следует привести адрес электронной почты автора-корреспондента.
 3. Работы необходимо представлять в двух экземплярах, отпечатанных на принтере через 2 интервала. При наборе статьи следует использовать редактор MS Word, размер шрифта 11 pt.
 4. Тексту каждой статьи предшествует индекс УДК, проставленный в левом верхнем углу. Непосредственно перед текстом статьи помещается краткая аннотация. К работам, представленным на русском языке, должны быть приложены аннотации на армянском и английском языках.
 5. Следует ограничиваться минимальным количеством рисунков и фотографий.
 6. Формулы следует набирать программой MathType. Тем не менее, входящие в текстовые строки простые математические выражения, как например $x = a + b$; a_1 ; x^2 ; $\sin\theta$, предпочтительно набирать и форматировать средствами текстового редактора, без использования MathType.
 7. В тексте статьи и на рисунках латинские символы следует приводить курсивом, а греческие – прямо. Векторы обозначаются жирным шрифтом, прямо, без стрелок. В индексах символов необходимо использовать английские обозначения.
 8. Цитируемая литература должна даваться общим списком в конце статьи. В тексте ссылка приводится в прямых скобках в порядке упоминания в статье. В списке литературы необходимо указать: для книг – инициалы и фамилии авторов, название книги, место издания, издательство и год издания; для периодических изданий – инициалы и фамилии авторов, название журнала, том, первую страницу и год издания. В списке литературы обязательно присутствовать ссылки на статьи последних 5–10 лет.
 9. Статья должна быть подписана всеми авторами, необходимо также приложить точный адрес, фамилию, имя, отчество автора, его телефон и адрес учреждения, где выполнена работа.
 10. Редакция посыпает автору одну корректуру. Корректура с подписью и датой ее подписания должна быть выслана в редакцию в течение суток с момента ее получения.
 11. Автор передает редакции журнала “Известия НАН Армении, Физика” исключительное право на воспроизведение и распространение статьи в периодической печати, а также на ее перевод на английский язык для переиздания в журнале “Journal of Contemporary Physics” (Armenian Academy of Sciences).
 12. Статья должна содержать также разделы “конфликт интересов” и “Информация о вкладе авторов”.
- Статьи, в которых не соблюдены указанные правила, к рассмотрению приниматься не будут.

Адрес редакции «Известия НАН Армении, Физика»: Республика Армения, 0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24г. Тел. 56-80-67.

Веб-страница журнала: <http://jcp.sci.am/>

ТРЕБОВАНИЯ К РИСУНКАМ

Электронную версию статьи необходимо представлять в формате MS Word в виде окончательной статьи.

1. Все требования к размерам, перечисленные ниже, относятся к рисункам, приведенным к тому размеру, который они будут иметь в журнале.
2. Осевые линии, засечки, условные обозначения выполняются линиями толщиной 0.5 pt. Высота засечек 0.12 см, в логарифмических шкалах промежуточные засечки 0.08 см. Основные линии 0.8 pt, в случае «залипания» минимальная толщина линии 0.3 pt.
3. Шрифт Times New Roman, Symbol, size 10pt. Числа на осях всегда size 10 pt. На рисунках в случае необходимости минимальный размер 6 pt.
4. Графики должны быть черно-белыми (без полутона), разрешение 600 dpi.
5. В дробях ставится точки (например, 0.2, 0.5, 10.5).
6. Обозначение частей фото в левом нижнем углу – на белой «заплатке», шкала (масштаб) – в нижнем правом углу – то же на белой «заплатке», шрифт на фото аналогично иллюстрациям.
7. Надписи не должны соприкасаться ни с какими частями рисунка. Рисунки (фотографии) должны иметь размеры, соответствующие из информативности. Размеры стандартных обозначений (простые кружки, квадраты, треугольники и т.д.) не должны превышать 2 мм. Если кривые обозначаются цифрами, то цифры пишутся около кривой *курсивом*, size 10.
8. Должно быть строго соблюдено единообразие размера и оформления всех рисунков в статье. Графики рекомендуется представить в формате “орг” (программа Origin) или “eps”.
9. Разрядка осей допускается, только если это не снижает читаемости рисунка. Засечки на осях графика должны быть направлены внутрь, а цифры на осях должны быть с внешней стороны рисунка. Если на оси графика нанесены цифры, то стрелку на конце оси рисовать не нужно; если ось без цифр, то стрелка нужна.
10. Обозначение переменных на осях, если оно помещается в одном ряду с цифрами, должны быть выровнено по нижнему краю, если нет – то может быть расположено как по центру, так и по правому краю под цифрами, но единообразно по статье.
11. Обозначение частей рисунков – прямо, в скобках, вверху рисунка в центре или справа, единообразно по статье: (а), (б).
12. Отрицательные цифры следует давать со знаком «–» («минус», «minus sign», а не «-», «тире» или «dash» или другими схожими знаками). Знак минуса данного шрифта всегда соответствует по размерам очертанию знаку «плюс» +.
13. Символы переменных величин, обозначенные буквами латинского алфавита, пишутся *курсивом*, греческого прямо, размерности физических величин и их произведения – без точки (например, T_h , β , 1.5×10^2 , Ohm cm).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ.Վ. Ավետիսյան, Ա.Գ. Բարսեղյան, Յու.Հ. Ղարիբյան, Ա.Վ. Գյուրջինյան, Ի.Ա. Քերոբյան, Հ.Ա. Մլքույան.	^{186gRe} բժշկական իզոտոպի արտադրությունը ցիկլոտրոն C18/18-ի պրոտոնային փոշի վրա	3
Ա.Յու. Ալեքսանյան.	Մ-համակարգում բնակեցվածությունների ամբողջական արդյունավետ տեղափոխում ծրման տեխնիկայի օգտագործմամբ.....	11
Ն.Ռ. Աղամալյան, Ե.Ա. Կաֆաղարյան, Ա.Ա. Մանուկյան, Հ.Թ. Գյուլասարյան, Հ.Ա. Միքայելյան, Վ. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gméling.	Արտենիի հանքավայրի (Հայաստան) կիսաթափանցիկ օրսիդիանում երկաթի սպեկտրասկոպիկ հատկությունները	21
Ա.Վ. Եզանյան, Վ.Լ. Հովհաննեսյան, Ն. Կոկանյան, Մ. Այլերի, Է.Պ. Կոկանյան.	Գրաֆենի ջերմահաղորդականությունը սենյակային ջերմաստիճաններում և դրա կապը ջերմային ընդարձակման հետ	35
Վ.Գ. Հարությունյան.	Zn ₄ B ₆ O ₁₃ նյութի ստացումը և ոչ գծային էլեկտրաօպտի- կական հատկությունները	40
Ա.Ա. Կուզանյան.	Ջերմաէլեկտրական միաֆոտոն դետեկտորի SiO ₂ /W/FeSb ₂ / W զգայուն տարրում կլանված ֆոտոնների քանակի որոշումը	47
Ա.Է. Ալլահիվերդյան, Է.Ա. Խալաֆյան.	Բետցի սահմանի վերանայումը քամու շարժիչների համար	59
Ա. Բարաջանյան, Բ. Մինասյան, Լ. Օդարաշյան, Ս. Քիմ, Զ. Քիմ, Զ.-Հ. Լի, Բ. Ֆրիման, Ք. Լի.	Բնական պայմաններում մկան արյան մեջ զլիկի- միայի առանց ներթափանցման գնահատումը միկրոալիքային պարուրած սենսորի օգնությամբ	73
Մ.Վ. Բայյան.	Ռենտգենյան դինամիկական դիֆրակտուային Տալբոտի երևույթի կոհերենտության պահանջները բյուրեղում	85
Գ.Հ. Վարդիանյան, Մ.Ա. Շահինյան, Ն. Պետրոսյան, Ե.Ծ. Մամասախիսով.	Ցածր մոլեկուլային միացություններով սպիտակուցների կոմպլեքսների սպեկտրոսկոպիկ հետազոտություն	92
Դ.Գ. Խեցյան, Վ.Ֆ. Մորոզով.	Մի թելանի ԴՆԹ-ի ֆիզիկական ադսորբցիան ածխածնային նանոխողովակի վրա.....	100
Ա.Ա. Շահինարունի, Ա.Ա. Մովսիսյան, Հ.Ա. Շահինյան, Ա.Գ. Շահինարունի.	Լուծիչի ազդեցությունը սնդիկի օրգանական միացությունների սպին- սպինային փոխազդեցությունների հաստատունների վրա.....	106

CONTENTS

R.V. Avetisyan, A.G. Barseghyan, Yu.A. Garibyan, A.V. Gyurdjinyan, I.A. Kerobyan, A.A. Mkrtchyan. Production of 186g Re Medical Isotope on the Proton Beam of Cyclotron C18/18.....	3
A.Yu. Aleksanyan. Effective Full Population Transfer in M-System Using Scanning Technique.....	11
N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, A.A. Manukyan, H.T. Gyulasaryan, H.A. Smbatyan, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gmélinc. Spectroscopic Properties of Iron in Translucent Obsidian from the Artheni Deposit (Armenia)	21
A.V. Yeganyan, K.L. Hovhannesyan, N.Kokanyan, M.Aillerie, E.P. Kokanyan. Graphene Thermal Conductivity at Room Temperatures and its Relationship with Thermal Expansion	35
V.G. Harutyunyan. Synthesis and Nonlinear Electrooptical Properties of $Zn_4B_6O_{13}$	40
A.A. Kuzanyan. Determination of Photons Number Absorbed in the $SiO_2/W/FeSb_2/W$ Detection Pixel of Thermoelectric Single-Photon Detector.....	47
A.E. Allahverdyan, E.A. Khalafyan. Reexamination of Betz's Limit for Wind Engines.....	59
A. Babajanyan, B. Minasyan, L. Odabashyan, S. Kim, J. Kim, J.-H. Lee, B. Friedman, K. Lee. Noninvasive in Vivo Evaluation of Mouse-Blood Glycemia with a Microwave Spiral Sensor.....	73
M.K. Balyan. Coherence Requirements for X-Ray Dynamical Diffraction Talbot Effect Inside a Crystal.....	85
P.O. Varedevanyan, M.A. Shahinyan, N.H. Petrosyan, Y.Sh. Mamasakhlisov. Spectroscopic Study of Protein Complexes with Low-Molecular Compounds	92
D.G. Khechoyan, V.F. Morozov. Physical Adsorption of Single-Stranded DNA on Carbon Nanotube	100
A.A. Shahkhatuni, A.S. Movsisyan, H.A. Shaginyan, A.G. Shahkhatuni. Solvent Effects on the Spin-Spin Coupling Constants of Organomercury Compounds	106

СОДЕРЖАНИЕ

Р.В. Аветисян, А.Г. Барсегян, Ю.А. Гарибян, А.В. Гюрджинян, И.А. Керобян, А.А. Мкртчян. Производство медицинского изотопа ^{186g}Re на протонном пучке циклотрона С18/18	3
А.Ю. Александян. Эффективный полный перенос населённостей в М-системе с использованием техники сканирования.....	11
Н.Р. Агамалиян, Е.А. Кафадарян, А.А. Манукян, А.Т. Гюласарян, Г.А. Смбатян, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gmélíng. Спектроскопические свойства железа в полупрозрачном обсидиане из месторождения Артени (Армения)	21
А.В. Еганин, К.Л. Ованесян, Н. Коканян, М. Айлери, Э.П. Коканян. Теплопроводность графена при комнатных температурах и его связь с тепловым расширением.....	35
В.Г. Арутюнян. Синтез и нелинейные электро-оптические свойства $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	40
А.А. Кузаниян. Определение числа фотонов, поглощенных в $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{FeSb}_2/\text{W}$ чувствительном элементе термоэлектрического однофотонного детектора...	47
А.Э. Аллахвердян, Э.А. Халафян. Пересмотр предела Бетца для ветряных двигателей.....	59
А. Бабаджанян, Б. Минасян, Л. Одабашян, С. Ким, Д. Ким, Д.-Х. Ли, Б. Фридман, К. Ли. Неинвазивная оценка гликемии мышиной крови в естественных условиях с помощью микроволнового спирального сенсора ...	73
М.К. Балян. Требования когерентности рентгеновского динамического дифракционного эффекта Тальбота в кристалле.....	85
П.О. Варdevанян, М.А. Шагинян, Н.Х. Петросян, Е.Ш. Мамасахлисов. Спектроскопическое исследование комплексов белков с низкомолекулярными соединениями	92
Д.Г. Хечоян, В.Ф. Морозов. Физическая адсорбция однонитиевой ДНК на углеродную нанотрубку	100
А.А. Шахатуни, А.С. Мовсисян, А.А. Шагинян, А.Г. Шахатуни. Влияние растворителя на константы спин-спиновых взаимодействий ртутиорганических соединений	106