ISSN 0002-3035

ФИЗИКА · ՖԻԶԻԿԱ · PHYSICS

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

PROCEEDINGS
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

56, № 4, 2021

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. Гамбарян, 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. Պապոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Կ. Մ. Ղամբարյան, պատասխանատու քարտուղար
Ա. Ա. Հախումյան
Է. Մ. Ղազարյան
Ռ. Բ. Կոստանյան
Ա. Հ. Մելիքյան
Դ. Հ. Սարգսյան
Է. Գ. Շառոյան

EDITORIAL BOARD

V. M. Aroutiounian, 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.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.431–439 (2021)

УДК 535.372, 535.338.33, 004.8

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

А.А. САРГСЯН[1], А.Ю. АЛЕКСАНЯН[2,3], С.А. ПЕТРОСЯН[4], Э.А. ГАЗАЗЯН[1,2,5*], А.В. ПАПОЯН[2], Г.В. АСЦАТРЯН[1]

[1]Институт проблем информатики и автоматизации НАН Армении, Ереван, Армения
[2]Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения
[3]Университет Бургундии Франш-Конте, Дижон, Франция
[4]Национальный политехнический университет, Ереван, Армения
[5]Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

[*]e-mail: emil@sci4ever.org

(Поступила в редакцию 26 июля 2021 г.)

Рассмотрено внедрение методов машинного обучения для получения значений физических параметров экспериментально изучаемых атомных систем по зарегистрированным спектрам. Конкретной задачей было прогнозирование скорости релаксации подуровней основного состояния атомарных паров Rb по измеренным спектрам флуоресценции, что представляет собой типичную задачу регрессии. В качестве перспективных методов для обработки и прогнозирования физического поведения изучены линейные и нелинейные методы машинного обучения. Представлена оптимальная регрессивная модель, характеризующаяся высокой точностью и малым временем моделирования ключевых показателей функции.

1. Введение

Определение неизвестных параметров эксперимента из результатов измерений продолжает оставаться в числе приоритетных научных задач. Это в полной мере относится к спектроскопии, где частотный отклик среды зависит от многих параметров эксперимента, часть из которых неизвестна или определение их величины требует отдельной методики измерения. Большой интерес представляет, в частности, лазерная спектроскопия атомарных паров щелочных металлов, что обусловлено целым рядом важных практических применений в сенсорных технологиях, квантовых информационных технологиях, метрологии, лазерной технике и других областях.

В экспериментах атомной спектроскопии обычно регистрируются оптические сигналы (спектры) пропускания, отражения или флуоресценции атомарных паров при сканировании частоты лазерного излучения в окрестности атомных переходов, которые предоставляют ценную информацию о резонансном

взаимодействии лазерного излучения с атомной системой. Для определения физических параметров атомной системы, имеющих непосредственное воздействие на регистрируемые спектры, обычно проводится полное теоретическое моделирование задачи, на основе которого получаются расчетные спектры. При этом неизвестные параметры берутся как свободные («подгоночные») величины. Изменяя эти величины в ожидаемой области, получается наилучшее согласие теоретического спектра с экспериментальным, тем самым получаются значения неизвестных параметров.

Хотя эффективность такого подхода высока в случае единственного свободного параметра, проблемы могут возникнуть при наличии двух и более неизвестных параметров. Также на точность определения параметров существенно влияют факторы реального эксперимента, не заложенные в модель: нелинейность сканирования частоты, низкое отношение сигнал/шум, электронные, механические или акустические возмущения и т. д. Наконец, варьирование параметров модели для нахождения соответствия с экспериментом требует неприемлимо большого времени расчетов даже в случае оптимизации алгоритма, что ограничивает применимость метода при проектировании автономно работающих устройств [1,2]. Одним из эффективных и перспективных способов решения этой проблемы является применение машинного обучения (ML) для обработки сигналов, что может существенно способствовать реализации прикладного потенциала атомной спектроскопии.

Целью данной работы было определение параметра γ_c – скорости столкновительной релаксации подуровней основного состояния атомарных паров рубидия по измеренным спектрам флуоресценции с использованием методов машинного обучения (ML). Исследование проводится для случая резонансного возбуждения паров природного рубидия (изотопы $^{85}\mathrm{Rb}$ и $^{87}\mathrm{Rb}$) при комнатной температуре на переходах сверхтонкой структуры линии D_2 в переходном (нестационарном) режиме взаимодействия (быстрое линейное сканирование лазерной частоты) [3,4]. В частности, используются контролируемые регрессионные модели машинного обучения (ML), с помощью которых можно предсказать параметр метки γ_c, основываясь на значениях множественных переменных предикторов для построения математического уравнения в виде функции независимых переменных [5]. Задействованы и оценены традиционные алгоритмы ML и подходы глубокого обучения с применением конкретных наборов данных, разных методик предварительной обработки данных и выделения признаков [6]. Модели проанализированы на наборах данных как с параметрами, соответствующими диапазону обучающих данных, так и существенно выходящими из этого диапазона. Ключевыми критериями для выбора модели являются наибольшая результативность (наилучшие показатели) для всех тестовых наборов данных и высокая эффективность использования ресурсов, включая общее энергопотребление процессора и время моделирования.

2. Математическое моделирование

Теоретическое моделирование спектров флуоресценции при возбуждении паров рубидия лазерным излучением с частотой, линейно сканируемой в прямом и обратном направлении (треугольная временная модуляция) в области

сверхтонкой структуры $^{85}\mathrm{Rb}$ $F_g = 2,3 \to F_e = 1,2,3,4$ и $^{87}\mathrm{Rb}$ $F_g = 1,2 \to F_e = 0,1,2,3$ атомной линии D_2 было проведено в работе [3]. Схематическая диаграмма данной атомной системы с указанием основных параметров расчета приведена на Рис.1. Состояния $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$, $|6\rangle$ соответствуют сверхтонким подуровням основного (F_g) и возбуждённого (F_e) уровней $5^2S_{1/2}$ и $5^2P_{3/2}$ соответственно.

Для этой системы зависящее от времени уравнение Лиувилля–фон Неймана [7] имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\rho] - \Lambda(\rho), \tag{1}$$

где ρ – 6×6-мерная матрица плотности с зависящими от времени элементами $\rho_{ii}(t)$. Начальное условие для уравнения (1) – $\rho_{11}(t=0) + \rho_{22}(t=0) = 1$. Матрица $\Lambda(\rho)$ включает в себя все релаксационные процессы, имеющие место в системе:

$$\Lambda(\rho) = \begin{pmatrix} \Gamma^{(11)} & (\gamma_c + \gamma_{tot})\rho_{12} & \gamma_{tot}\rho_{13} & \gamma_{tot}\rho_{14} & \gamma_{tot}\rho_{15} & \gamma_{tot}\rho_{16} \\ (\gamma_c + \gamma_{tot})\rho_{21} & \Gamma^{(22)} & \gamma_{tot}\rho_{23} & \gamma_{tot}\rho_{24} & \gamma_{tot}\rho_{25} & \gamma_{tot}\rho_{26} \\ \gamma_{tot}\rho_{31} & \gamma_{tot}\rho_{32} & \Gamma^{(33)} & \gamma_{tot}\rho_{34} & \gamma_{tot}\rho_{35} & \gamma_{tot}\rho_{36} \\ \gamma_{tot}\rho_{41} & \gamma_{tot}\rho_{42} & \gamma_{tot}\rho_{43} & \Gamma^{(44)} & \gamma_{tot}\rho_{45} & \gamma_{tot}\rho_{46} \\ \gamma_{tot}\rho_{51} & \gamma_{tot}\rho_{52} & \gamma_{tot}\rho_{53} & \gamma_{tot}\rho_{54} & \Gamma^{(55)} & \gamma_{tot}\rho_{56} \\ \gamma_{tot}\rho_{61} & \gamma_{tot}\rho_{62} & \gamma_{tot}\rho_{63} & \gamma_{tot}\rho_{64} & \gamma_{tot}\rho_{65} & \Gamma^{(66)} \end{pmatrix}, \tag{2}$$

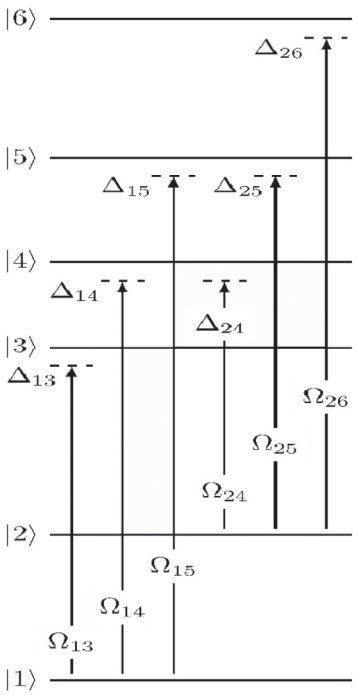

Рис.1. Схема теоретической модели с указанием основных параметров.

где $\Gamma^{(11)} = \gamma_c\left(\rho_{11} - \rho_{11}^0\right) - \Gamma_{31}\rho_{33} - \Gamma_{41}\rho_{44} - \Gamma_{51}\rho_{55}$, $\Gamma^{(22)} = \gamma_c\left(\rho_{22} - \rho_{22}^0\right) - \Gamma_{42}\rho_{44} - \Gamma_{52}\rho_{55} - \Gamma_{62}\rho_{66}$, $\Gamma^{(33)} = \left(\Gamma_{31} + \gamma_c\right)\rho_{33}$, $\Gamma^{(44)} = \left(\Gamma_{41} + \Gamma_{42} + \gamma_c\right)\rho_{44}$, $\Gamma^{(55)} = \left(\Gamma_{51} + \Gamma_{52} + \gamma_c\right)\rho_{55}$, $\Gamma^{(66)} = \left(\Gamma_{62} + \gamma_c\right)\rho_{66}$, Γ_{ij} – скорости естественного распада возбуждённых подуровней; γ_{tot} – общее уширение, включающее радиационное и столкновительное уширение, спектральную ширину лазерного излучения, а также неоднородную доплеровскую ширину (доминирующий вклад), и γ_c – скорость релаксации подуровней основного состояния к равновесному состоянию, определяемая в основном столкновениями атомов со стенками ячейки. Определение значения этого параметра из анализа зарегистрированных спектров и является целью данной работы: значения всех других параметров известны с достаточно высокой точностью.

Зависящий от времени гамильтониан для этой системы имеет следующий вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Omega_{13}e^{-i\Delta_{13}(t)t} & \Omega_{14}e^{-i\Delta_{14}(t)t} & \Omega_{15}e^{-i\Delta_{15}(t)t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_{24}e^{-i\Delta_{24}(t)t} & \Omega_{25}e^{-i\Delta_{25}(t)t} & \Omega_{26}e^{-i\Delta_{26}(t)t} \\ \Omega_{13}e^{i\Delta_{13}(t)t} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Omega_{14}e^{i\Delta_{14}(t)t} & \Omega_{24}e^{i\Delta_{24}(t)t} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Omega_{15}e^{i\Delta_{15}(t)t} & \Omega_{25}e^{i\Delta_{25}(t)t} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_{26}e^{i\Delta_{26}(t)t} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где Ω_{ij} – частота Раби, а Δ_{ij} – однофотонная расстройка сканируемого лазерного поля от атомного резонанса. Периодическая треугольная временная модуляция частоты лазерного излучения (последовательное линейное увеличение и уменьшение частоты) представляется выражением:

$$\Delta_{ij}(t) = \Delta_{ij}^0 + \frac{\Delta}{\pi}\arcsin\left(\cos\left(2\pi f_s t\right)\right), \quad (4)$$

где Δ – спектральный диапазон сканирования, f_s – частота модуляции, $i = 1,2$, а $j = 3,4,5,6$ (см. Рис.1).

3. Данные

Набор данных можно получить синтетически на теоретической основе флуоресценции на сверхтонких переходах [3]. Существуют 3 набора данных:

- Core – основной набор данных, на котором проводится обучение. До тренировки модели Core разделяется на тестовые и тренировочные группы, где тренировочный используется для тренировки, а тестовой для оценки производительности и эффективности модели;
- Test_1 – используется для оценки модели, сгенерирован на основе параметров различающихся от Core;
- Test_2 – используется для оценки модели, сгенерирован на основе параметров различающихся от Core и Test_1.

Набор данных Core, на котором проводится обучение, состоит из 990

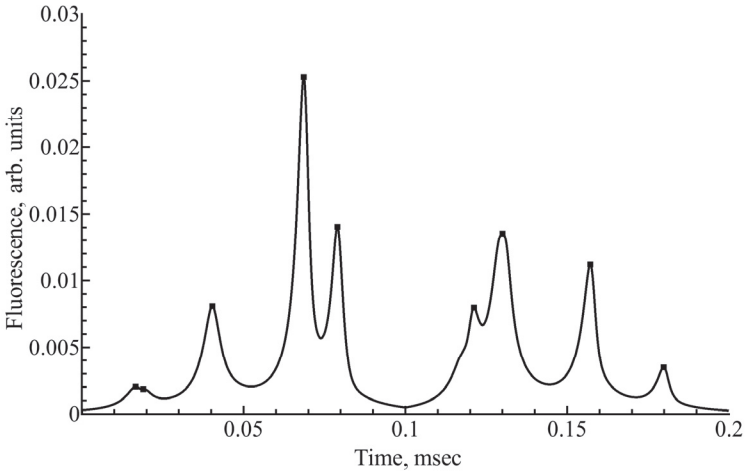

Рис.2. Зависимость флуоресценции от времени (чёрными точками обозначены пиковые значения).

наблюдений и 20000 точечных значений флуоресценции на каждое наблюдение (Рис.2). Одна половина этих значений соответствует $^{85}\mathrm{Rb}$, а другая – $^{87}\mathrm{Rb}$ изотопам. Основными параметрами, регулирующими форму полученных данных, являются f_s, Ω и γ_c. В Табл.1 представлены конкретные диапазоны этих параметров, на основе которых получаются наборы данных Core и Test. Наборы данных Test используются для оценки эффективности и обобщаемости модели.

Табл.1. Параметры и диапазоны наборов данных Core, Test_1 и Test_2

Dataset	Диапазоны параметров		
	f_s	Ω	γ_c
Core	2500, 5000, 10000	0.348–0.352, 0.268–0.272, 0.198–0.202	1/800–1/1200
Test_1	2500, 5000, 10000	0.342–0.347 и 0.353–0.358, 0.262–0.267 и 0.273–0.278, 0.192–0.197 и 0.203–0.208	1/500–1/750
Test_2	7000	0.348–0.352, 0.268–0.272, 0.198–0.202	1/800–1/1200

Набор данных Test_1 содержит 90 наблюдений. Диапозоны параметров Ω и γ_c, на основе которых были сгенерированы эти наблюдения, различаются от диапозонов Core. Набор данных Test_2 состоит из 330 наблюдений с фиксированной частотой 7000 Hz.

4. Методология

Прогноз γ_c – это стандартная задача регрессии для оценки общего правила (функции), которое максимально точно показывает связь между флуоресценцией и необходимыми параметрами. Для решения задачи разработаны и

изучены несколько методов как традиционного машинного обучения, так и глубокого обучения. Каждая модель получена после предварительной обработки данных. В экспериментах использованы объединённые знания из области физики и машинного обучения.

На основе доменных знаний были извлечены значимые признаки, например отношение соответствующих точек вершин, благодаря чему улучшилась точность модели. В экспериментах был применен анализ основных компонентов данных (PCA) в ходе предварительной обработки [8]. Это помогло уменьшить размер данных и извлечь ценные компоненты.

Основной набор данных Core делится на подгруппы с соотношением 80% на 20%, где первая подгруппа используется для тренировки, а остальная часть – для оценки. Помимо оценки функции модели по основным тестовым данным, выполняются прогнозы по наборам данных тестирования $Test_1$ и $Test_2$. Они проводятся с целью оценить обобщаемость предлагаемой модели, поскольку каждый из двух тестовых наборов данных имеет параметры с диапазонами, отличающимися от основного набора данных. Следовательно, если модель может хорошо функционировать не только на основных тестовых данных, но и на двух других, то можно утверждать, что правило, установленное в результате обучения, включает основные ассоциации системы. Основными метриками, используемые для оценки модели, являются скорректированная оценка R-квадрата (R^2), среднеквадратичная ошибка (MSE) и средняя абсолютная ошибка (MAE) [8,9].

Помимо оценки качественной способности модели прогнозировать, мы также измеряем ее функцию по аспектам использования вычислительных ресурсов. Для моделей ML вычисляются необходимые вычислительные и временные ресурсы для процесса обучения. Результаты для каждой модели сравниваются друг с другом и с результатами, полученные стандартным алгоритмическим методом.

5. Результаты

Проведена серия экспериментов на нескольких моделях и алгоритмах с различной предварительной обработкой, включая глубокие нейронные сети. Однако простейшая модель, линейная регрессия [5,6,8,10], показала наилучшие результаты точности прогноза и потребления ресурсов.

Табл.2. Линейная регрессия на вершинах и данные по соотношениям пиковых значений

	R^2	adjR^2	MAE	MSE	MinAE	MaxAE
Train	0.997172	0.997121	0.000006	5.05×10^{-11}	1.09×10^{-8}	0.00002
Test	0.997168	0.996951	0.000006	4.79×10^{-11}	6.49×10^{-8}	0.00002
$Test_1$	0.751333	0.704915	0.000083	1.66×10^{-8}	1.15×10^{-8}	0.000412
$Test_2$	0.980085	0.9792	0.000015	3.52×10^{-10}	2.48×10^{-8}	0.000044

Результаты модели линейной регрессии по двум различно построенным данным представлены в таблицах 2 и 3. В первом случае вычисляются вершины спектров флуоресценции и добавляются отношения некоторых вершин (Рис.1). Точность модели вполне приемлема с достаточной среднеквадратичной ошибкой и R-квадратичными оценками по всем данным теста. Данные $Test_1$ показывают не лучшие результаты.

Табл.3. Линейная регрессия на вершинах и данные по соотношениям вершин с помощью PCA

	R^2	$adjR^2$	MAE	MSE	MinAE	MaxAE
Train	0.999778	0.999769	2.0×10^{-6}	3.96×10^{-12}	4.00×10^{-10}	0.000008
Test	0.99976	0.999717	2.0×10^{-6}	4.06×10^{-12}	8.73×10^{-9}	0.000006
$Test_1$	0.947109	0.920215	3.7×10^{-5}	3.53×10^{-9}	4.34×10^{-7}	0.000201
$Test_2$	0.989849	0.98883	9.0×10^{-6}	1.79×10^{-10}	1.76×10^{-8}	0.000043

Для улучшения показателей во втором случае, во избежание потери информации, включаются все точечные данные флуоресценции. К этим данным добавляются также коэффициенты пиковых значений. Поскольку размеры здесь слишком велики, использован анализ основных компонентов (PCA) [9], и выбраны топ 30 главных компонентов. В результате получены лучшие показатели для всех наборов данных, включая $Test_1$.

Показатели MSE довольно малы, и на Рис.3 видно, что распределение ошибки Test ближе к нулю, что является хорошим показателем. Метрика MAE показывает, что средний результат имеет ошибку $\pm10^{-6}$. Поскольку показатели

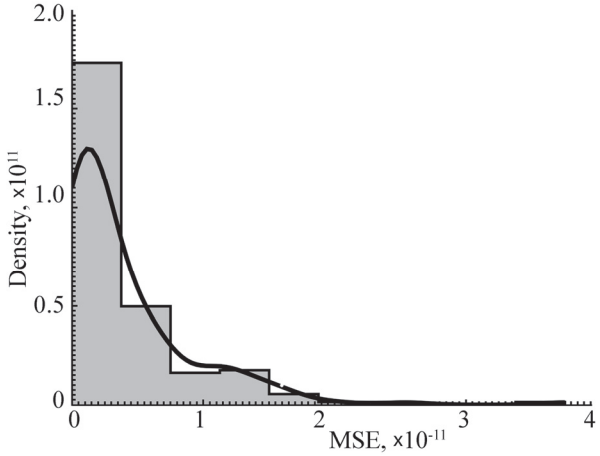

Рис.3. Гистограмма ошибки MSE для тестовых данных. Черная линия показывает линию оценки плотности ядра, которая аппроксимирует распределение ошибки.

наборов данных Train и всех Test хорошие, можно сделать вывод об отсутствии переоснащения.

Рис.4 показывает эффективность моделирования предложенного метода с меньшей вычислительной мощностью и быстрой скоростью работы (в пределах нескольких секунд). Обучение первой модели занимает около двух миллисекунд, а второй – около 1 секунды. Эти цифры значительно ниже при выполнения стандартных методов поиска, которые обычно занимают несколько минут.

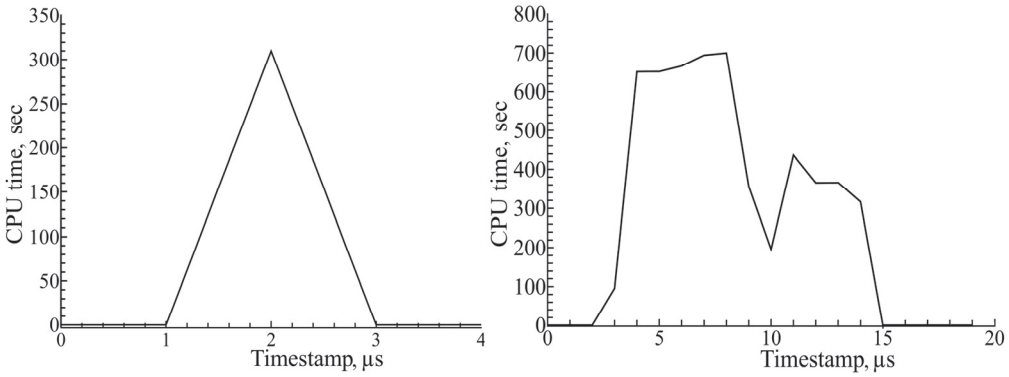

Рис.4. Потребление времени ЦП на каждый интервал для обучения первой (левой) и второй (правой) моделей.

6. Заключение

По сравнению с традиционными методами решения физических задач, требующих больших усилий и вычислительных ресурсов, методы машинного обучения отличаются более высокой эффективностью, результативностью и быстродействием. Исследование показывает, что с помощью методов машинного обучения можно за короткое время получить результаты с высокой точностью. Мы планируем исследовать новые методы [11] и алгоритмы с целью найти эффективный способ оптимизации и расширении предлагаемой регрессионной модели.

Артур Алексанян выражает благодарность высшей школе EUR EIPHI за CO.17049.PAC.AN финансирования. Статья посвящена памяти Грайра Азизбекяна.

ЛИТЕРАТУРА

1. **E. Klinger.** J. Contemp. Phys., **53**, 313 (2018).
2. **E. Klinger, H. Azizbekyan, A. Sargsyan, C. Leroy, D. Sarkisyan, A. Papoyan.** Appl. Opt., **59**, 2231 (2020).
3. **A. Aleksanyan, S. Shmavonyan, E. Gazazyan, A. Khanbekyan, H. Azizbekyan, M. Movsisyan, A. Papoyan.** J. Opt. Soc. Am. B, **37**, 203 (2020).
4. **E.A. Gazazyan.** J. Contemp. Phys., **3**, 1 (2008).

5. **T. Hastie, R. Tibshirani, J. Friedman.** The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction, Springer Series in Statistics, 2001.
6. **M.B. Christopher.** Pattern recognition and machine learning, Springer, 2006.
7. **K. Blum.** Density matrix theory and applications, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, 2012.
8. **A.E. Hoerl, R. Kennard.** Technometrics, **12**, 55 (1970).
9. **H. Hotelling.** J. Educ. Psychol., **24**, 417 (1933).
10. **G. Shieh.** Organ. Res. Methods, **11**, 387 (2008).
11. **H. Astsatryan, W. Narsisian, A. Kocharyan, G. Da Costa, A. Hankel, A. Oleksiak.** Concurr. Comput.: Pract. Exp., **29**, 1 (2017).

ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿԻ ՌԵԼԱՔՍԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԿԱՆԽԱԳՈՒՇԱԿՈՒՄԸ ՖԼՈՒՈՐԵՍՑԵՆՑԻ ՍՊԵԿՏՐԵՐԻՑ՝ ՄԵՔԵՆԱՅԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՑՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Յու. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ս.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Է.Ա. ԳԱԶԱԶՅԱՆ, Ա.Վ. ՊԱՊՈՅԱՆ, Հ.Վ. ԱՍՑԱՏՐՅԱՆ

Դիտարկված է գիտափորձում հետազոտվող ատոմական համակարգի գրանցված սպեկտրներից ֆիզիկական բնութագրերի արժեքների ստացման համար մեքենայական ուսուցման մեթոդների ներդրումը: Աշխատանքի մասնավոր խնդիրն է Rb ատոմական գոլորշու հիմնական վիճակի ենթամակարդակների ռելաքսացման արագության կանխագուշակումը՝ չափված ֆլուորեսցենցի սպեկտրներից, ինչը հանդիսանում է ռեգրեսիայի տիպիկ խնդիր: Որպես հեռանկարային ֆիզիկական վարքի մշակման և կանխատեսման մեթոդներ են դիտարկվել մեքենայական ուսուցման գծային և ոչ գծային եղանակները: Ներկայացված է օպտիմալ ռեգրեսիայի մոդել, որը բնութագրվում է մեծ ճշտությամբ և ֆունկցիայի հիմնական ցուցանիշների մոդելավորման բարձր արագությամբ:

PREDICTION OF ATOMIC GROUND STATE RELAXATION RATE FROM FLUORESCENCE SPECTRA USING MACHINE LEARNING

A.A. SARGSYAN, A.Yu. ALEKSANYAN, S.A. PETROSYAN,
E.A. GAZAZYAN, A.V. PAPOYAN, H.V. ASTSATRYAN

We consider implementation of machine learning methods to retrieve the values of the physical parameters of experimentally studied atomic systems from the recorded spectra. The specific task was to predict the relaxation rate of the ground state sublevels of Rb atomic vapor from the measured fluorescence spectra, which is a typical regression problem. Linear and nonlinear machine learning methods have been studied as promising methods for processing and predicting physical behavior. An optimal regression model is presented, which is characterized by high accuracy and short modeling time for the key indicators of the function.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.440–448 (2021)

УДК 539.196; 517.589

НОВАЯ ДВУХУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ С ПЕРЕСЕЧЕНИЯМИ УРОВНЕЙ РЕШАЕМАЯ В ГИПЕРГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ

Т.А. ШАХВЕРДЯН[1,2], Т.А. ИШХАНЯН[1,2], А.М. ИШХАНЯН[1,2*]

[1]Российско–Армянский университет, Ереван, Армения
[2]Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

[*]e-mail: aishkhanyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 22 сентября 2021 г.)

Представлена новая точно интегрируемая временная квантовая двухуровневая постоянно-амплитудная модель с пересечением уровней, для которой расстройка возбуждающего лазерного поля изменяется во времени в ограниченном интервале. Данная конфигурация поля является членом одного из одиннадцати независимых классов двухуровневых моделей, решаемых в общих функциях Гойна. Мы доказываем, что это единственная неклассическая *безусловно* решаемая конфигурация поля из классов, решаемых в общих функциях Гойна, для которой решение задачи записывается в виде суммы конечного числа гипергеометрических функций Гаусса. Каждое из двух фундаментальных решений, составляющих общее решение задачи, записывается как неприводимая линейная комбинация двух обычных гипергеометрических функций.

1. Введение

Недавно было показано, что существует всего 35 бесконечных классов квантовых временных двухуровневых моделей, точно-решаемых в общих функциях Гойна [1]. Это означает, что существует 35 классов конфигураций оптического поля, для которых полуклассическая временная двухуровневая задача [2] приводится к общему уравнению Гойна [3], которое является обыкновенным дифференциальным уравнением типа Фукса с четырьмя регулярными особыми точками [3–5].

Конфигурация поля для моделей из этих классов задается формулами

$$U(t)=U^{*}(z)\frac{dz}{dt},\quad \delta_t(t)=\delta_z^{*}(z)\frac{dz}{dt} \tag{1}$$

с произвольной комплекснозначной функцией $z(t)$ и 35 возможными парами $\{U^{*},\delta_z^{*}\}$, называемыми базовыми интегрируемыми моделями. Данные пары определяются через тройки целочисленных или полуцелых параметров $k_{1,2,3}$, удовлетворяющих неравенствам $-1\le k_{1,2,3}\cup k_1+k_2+k_3\le -1$, следующим образом

$$U^* = U_0^* z^{k_1} \left(z-1\right)^{k_2} \left(z-a\right)^{k_3}, \tag{2}$$

$$\delta_z^* = \frac{\delta_1}{z} + \frac{\delta_2}{z-1} + \frac{\delta_3}{z-a}, \tag{3}$$

где $a, U_0^*, \delta_{1,2,3}$ – произвольные комплексные параметры. Таким образом, это – пятипараметрические классы. Можно показать, что из-за симметрии общего уравнения Гойна относительно перестановки конечных особенностей [3–5] только 11 из этих классов независимы.

Решение двухуровневой задачи для любой конфигурации поля $U(t), \delta_t(t)$, заданной формулами (1)–(3), записывается как произведение некоторого префактора $\varphi(z)$, заданного в элементарных функциях, и линейной комбинации двух общих функций Гойна H_G. Следует, однако, отметить, что общая функция Гойна представляет собой довольно сложный математический объект, теория которого все еще нуждается в существенном улучшении [3–5]. По этой причине особый интерес на практике представляют случаи, когда эта функция может быть представлена в замкнутой форме в терминах ее непосредственного предшественника, знакомой гипергеометрической функции Гаусса. Известно, что большинство таких случаев строятся путем обрывания разложений функции Гойна по обычным [6–8] или обобщенным [9] гипергеометрическим функциям.

В данной статье мы применяем определенное разложение общей функции Гойна по гипергеометрическим функциям Гаусса к упомянутым выше одиннадцати независимым классам двухуровневых моделей, решаемым в общих функциях Гойна, и показываем, что существует предположительно бесконечный набор моделей, для которых решение может быть записано как линейная комбинация конечного числа обычных гипергеометрических функций. Далее, мы показываем, что в общем случае это *условно* интегрируемые модели, для которых на входные параметры поля наложены некоторые ограничения. Среди этого множества моделей мы выделяем единственную конфигурацию, которая является *точно* (или безусловно) интегрируемой: это модель, у которой все задействованные входные параметры могут изменяться независимо. Данная модель является амплитудно-постоянной моделью с пересечением уровней, расстройка внешнего оптического поля которой изменяется во времени в ограниченном интервале. Модель описывает асимметричный во времени процесс пересечения уровней, который можно рассматривать как обобщение известной гипергеометрической модели Демкова- Кунике [10,11]. Общее решение двухуровневой задачи для этой конфигурации поля записывается как линейная комбинация с произвольными постоянными коэффициентами двух фундаментальных решений, каждое из которых задается неприводимой линейной комбинацией двух гипергеометрических функций Гаусса. Отметим, что каждое из этих фундаментальных решений может быть альтернативно представлено в терминах одной обобщенной гипергеометрической функции Клаузена [12].

2. Новый класс общих моделей Гойна, точно разрешимых в функциях ${}_2F_1$

Если квантовая система с двумя состояниями взаимодействует с внешним оптическим полем, характеризуемым функцией амплитудной модуляции $U(t)$ и

функцией фазовой модуляции $\delta(t)$, то временная динамика амплитуды вероятности второго состояния a_2 в полуклассическом приближении описывается линейным обыкновенным дифференциальным уравнением второго порядка [2]

$$\frac{d^2a_2}{dt^2}+\left(-i\,\delta_t(t)-\frac{U_t(t)}{U(t)}\right)\frac{da_2}{dt}+U^2(t)\,a_2=0\,, \tag{4}$$

где $\delta_t=d\delta/dt$ и $U_t=dU/dt$. Вышеупомянутые 35 классов моделей (1)–(3) получаются при сведении этого уравнения к общему уравнению Гойна [3]

$$u_{zz}+\left(\frac{\gamma}{z}+\frac{\delta}{z-1}+\frac{\varepsilon}{z-a}\right)u_z+\frac{\alpha\beta z-q}{z(z-1)(z-a)}u=0\,, \tag{5}$$

путем преобразования независимой и зависимой переменных $z=z(t)$, $a_2=\varphi(z)\,u(z)$.

Решение уравнения (4) записывается в явном виде как [1]

$$a_2=z^{\alpha_1}(z-1)^{\alpha_2}(z-a)^{\alpha_3}u(z)\,, \tag{6}$$

где $u(z)=H(a,q;\alpha,\beta;\gamma,\delta;z)$ – общая функция Гойна, удовлетворяющая уравнению (5). Параметры $\alpha_{1,2,3}$ префактора $\varphi(z)$ и шесть параметров $a,q;\alpha,\beta,\gamma,\delta$ функции Гойна $u(z)$ задаются уравнениями (14)–(17) из [1].

Для выявления случаев, когда общая функция Гойна сводится к сумме конечного числа гипергеометрических функций Гаусса ${}_2F_1$, рассмотрим следующее разложение общей функции Гойна [6]:

$$u=\sum_{n=0}^{\infty}c_n\cdot{}_2F_1(\alpha,\beta;\gamma_0-n;z)\,. \tag{7}$$

Коэффициенты c_n данного ряда определяются трёхчленным рекуррентным соотношением

$$R_nc_n+Q_{n-1}c_{n-1}+P_{n-2}\,c_{n-2}=0\,, \tag{8}$$

где

$$R_n=\frac{a}{\gamma_0-n}(\gamma-\gamma_0+n)(\alpha-\gamma_0+n)(\beta-\gamma_0+n)\,, \tag{9}$$

$$Q_n=-P_n+a(\gamma-\gamma_0+n)(\alpha+\beta-\gamma_0+n)+\alpha\beta a-q\,, \tag{10}$$

$$P_n=(a-1)(\varepsilon+\gamma-\gamma_0+n)(\gamma_0-n-1)\,, \tag{11}$$

и

$$\gamma_0=\gamma\ \text{ или }\ \alpha\ \text{ или }\ \beta\,. \tag{12}$$

Ряд (7) обрывается для некоторого целого значения $n=N\geq 0$ при $c_N\neq 0$ и $c_{N+1}=c_{N+2}=0$. Это приводит к двум ограничениям, накладываемым на используемые параметры. Первое ограничение такое

$$\varepsilon,\ \varepsilon+\gamma-\alpha\ \text{ или }\ \varepsilon+\gamma-\beta=-N\,, \tag{13}$$

а второе условие представляет собой алгебраическое уравнение степени $N+1$ для акцессорного (вспомогательного) параметра q [6]. Таким образом, обрывание ряда (7) возможно только если два из шести параметров общей функции Гойна принимают некоторые фиксированные значения.

Поскольку последние два варианта, предложенные уравнением (13), приводят к полиномиальным редукциям задействованных гипергеометрических функций, рассмотрим первый вариант

$$\varepsilon = -N\ . \tag{14}$$

Учитывая соотношения (14),(15) из [1], имеем

$$\varepsilon = 2\alpha_3 - i\delta_3 - k_3\ , \tag{15}$$

$$\alpha_3(\alpha_3 + 1 - \varepsilon) = Q(a)\ \text{б} \tag{16}$$

где Q − функция, определяемая следующим образом [1]:

$$Q(z) = U^{*2}(z-a)^2 = U_0^* z^{2k_1}(z-1)^{2k_2}(z-a)^{2k_3+2}\ . \tag{17}$$

Исключая α_3, получаем уравнение

$$(\varepsilon + k_3 + i\delta_3)(\varepsilon - 2 - k_3 - i\delta_3) = -4Q(a)\ . \tag{18}$$

Отметим теперь, что вспомогательная функция (17) зависит только от параметра амплитуды U_0^*. Следовательно, $Q(a)$ является функцией только параметров U_0^* и a. Значит, при $\varepsilon = -N$ левая часть уравнения (18) зависит только от расстройки − параметра δ_3. В то же время правая часть зависит от амплитудного параметра U_0^*. Это значит, что в общем случае параметры δ_3 и U_0^* не могут меняться независимо. Следовательно, модели, разрешимые с помощью линейных комбинаций функций ${}_2F_1$, в общем случае являются *условно* решаемыми.

Вышеприведенные предположения неправомерны, если обе стороны уравнения (18) оказываются равными нулю. Из $Q(a) = 0$ мы получаем $k_3 \neq -1$. Рассматривая левую часть уравнения (18), мы заключаем, что $\delta_3 = 0$, так что (18) сводится к

$$(\varepsilon + k_3)(\varepsilon - 2 - k_3) = 0\ . \tag{19}$$

Учитывая, что ε является неотрицательным целым числом и k_3 принимает только целые или полуцелые значения, мы получаем $\varepsilon = k_3 = 0$ или $\varepsilon = -1 \bigcup k_3 = 1$. Это значит, что ряд (7) обрывается либо на первом, либо на втором члене.

Для первого случая $\varepsilon = 0$ уравнение для акцессорного параметра q имеет вид $q = a\alpha\beta$ [1]. Этот случай не представляет интереса, т.к. общее уравнение Гойна при этом сводится к гипергеометрическому уравнению Гаусса, и получаются лишь известные гипергеометрические модели [13–16].

Второй случай − $\varepsilon = -1$, когда ряд (7) обрывается на втором члене, дает новый результат. Действительно, обрывание будет иметь место, если акцессорный параметр q удовлетворяет алгебраическому уравнению [1]

$$(q - a\alpha\beta + a(1-\delta))(q - a\alpha\beta + (a-1)(1-\gamma)) - a(1-a)(1+\alpha-\gamma)(1+\beta-\gamma) = 0\ . \tag{20}$$

Чтобы проверить это последнее уравнение, напомним, что случай $\varepsilon = -1$ должны выполняться условия $k_3 = 1$ и $\delta_3 = 0$. Из таблицы 5 из [1] мы находим, что имеется только один класс моделей, для которых $k_3 = 1$. Это класс, определяемый триадой $k_{1,2,3} = -1,-1,1$. Кроме того, из уравнения (15) имеем $\alpha_3 = 0$. С такой спецификацией вовлеченных параметров, легко проверить, что уравнение (20)

выполняется для любых произвольных значений всех других параметров. Таким образом, мы пришли к некоторому подклассу класса Гойна $k_{1,2,3} = -1,-1,1$, для которого двухуровневая задача точно решается с помощью гипергеометрических функций Гаусса:

$$U(t) = \frac{U_0^*(z-a)}{z(z-1)}\frac{dz}{dt}, \tag{21}$$

$$\delta_t(t) = \left(\frac{\delta_1}{z} + \frac{\delta_2}{z-1}\right)\frac{dz}{dt}. \tag{22}$$

Выполняя линейную замену переменной $z \to a(1-z)$, а также замену $a \to 1/(1-a)$, можно сконструировать некоторый другой класс, который удобнее для приложений:

$$U(t) = \frac{\tilde{U}_0^* z}{(z-1)(z-a)}\frac{dz}{dt}, \quad \delta_t(t) = \left(\frac{\tilde{\delta}_2}{z-1} + \frac{\tilde{\delta}_3}{z-a}\right)\frac{dz}{dt}. \tag{23}$$

Поскольку параметры $U_0^*, a, \tilde{\delta}_1, \tilde{\delta}_2$ произвольны, это четырехпараметрический класс.

3. Постоянно-амплитудная конфигурация поля с пересечением уровней

Конфигурация поля с постоянной амплитудой, описывающая процесс пересечения уровней, вызванного оптическим возбуждением, выводится с помощью следующей замены переменной в уравнениях (23):

$$z(t) = \sqrt{1 + e^{(t-t_0)/\tau}}. \tag{24}$$

Выбирая

$$a = -1, \ \tilde{U}_0^* = 2U_0\tau, \tag{25}$$

и

$$\{\tilde{\delta}_2, \tilde{\delta}_3\} = \{\Delta_0\tau, (2\Delta_1 - \Delta_0)\tau\}, \tag{26}$$

приходим к следующей модели:

$$U(t) = U_0, \quad \delta_t(t) = \Delta_1 + \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{\sqrt{1 + e^{(t-t_0)/\tau}}}. \tag{27}$$

В случае $\tau > 0$ расстройка δ_t меняется от значения Δ_0 при $t = -\infty$ до значения Δ_1 при $t = +\infty$. Следовательно, мы имеем модель пересечения уровней, если Δ_0 и Δ_1 имеют противоположные знаки: $\Delta_0\Delta_1 < 0$. Временная точка пересечения резонанса может быть приведена к значению $t = 0$ при следующем выборе параметра t_0:

$$t_0 = 2\tau \ln\left(\frac{\Delta_1\tau}{\sqrt{\Delta_0(\Delta_0 - 2\Delta_1)}}\right). \tag{28}$$

Отметим, что расстройка асимметрична во времени. Конфигурация поля показана на рисунке 1.

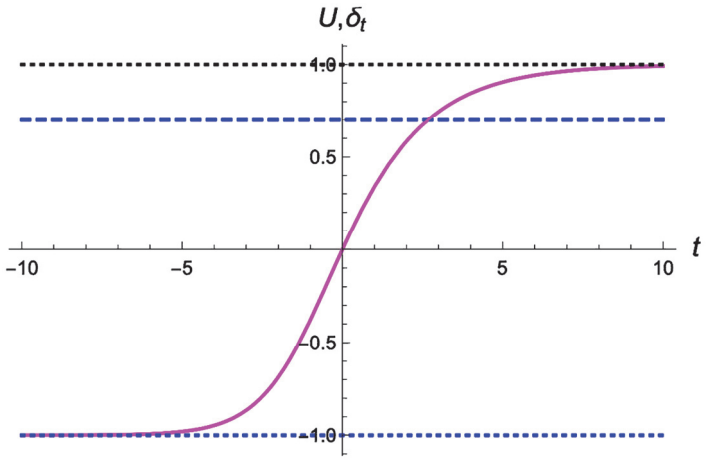

Рис.1. Модель пересечения уровней (27): $\Delta_0 = -1, \Delta_1 = 1, \tau = 1,$ $t_0 = -\ln 3$. Пунктирная линия – частота Раби $U(t) = U_0 = 0.7$, а сплошная линия представляет расстройку $\delta_t(t)$.

В окрестности точки пересечения резонанса расстройка ведет себя приблизительно как линейная функция времени. В случае (28) разложение в окрестности $t = 0$ представляется так:

$$\delta_t(t) = \Lambda t + \ldots, \tag{29}$$

где

$$\Lambda = \frac{(\Delta_0 - 2\Delta_1)\Delta_0\Delta_1}{2(\Delta_0 - \Delta_1)^2 \tau}. \tag{30}$$

Если $\Lambda \gg 1$, то переход через резонанс является медленным, а при $\Lambda \ll 1$ пересечение является быстрым.

4. Решение двухуровневой задачи в явном виде

Решение двухуровневой задачи в явном виде для поля, конфигурация которого задается формулой (27), конструируется с помощью уравнений (14), (15) из [1]. В результате получаем, что уравнение (4) для данной конфигурации поля допускает фундаментальное решение, в котором используются две гипергеометрические функции Гаусса. Данное решение может быть представлено в виде

$$a_{2F}(t) = (z-1)^{\alpha_2}(z-a)^{\alpha_3}\left(u = F(z) + \frac{(q+\alpha z)}{\alpha(\beta-1)}F'(z)\right), \tag{31}$$

где $z(t)$ задается уравнением (24),

$$\{\alpha_2, \alpha_3\} = \left\{ i\tau\left(\frac{\Delta_0}{2} + S\sqrt{U_0^2 + \frac{\Delta_0^2}{4}}\right), i\tau\left(\frac{1}{2}(-\Delta_0 + 2\Delta_1) + S\sqrt{U_0^2 + \frac{1}{4}(2\Delta_1 - \Delta_0)^2}\right)\right\}, \tag{32}$$

и

$$F(z) = {}_2F_1\left(\alpha, \beta - 1; \delta - 1; \frac{z-1}{a-1}\right). \tag{33}$$

Здесь вспомогательный параметр S может принимать значения $S = +1$ или $S = -1$, каждое из которых задает одно линейно-независимое фундаментальное решение. В соответствии с этим, общее решение задачи для поля, конфигурация которого задается формулой (27), может быть записано так:

$$a_2(t) = C_1\, a_{2F}\,|_{S=-1} + C_2\, a_{2F}\,|_{S=+1}, \tag{34}$$

где $C_{1,2}$ − произвольные константы.

5. Обсуждение

Модели с пересечениями уровней лежат в основе теории неадиабатических переходов в квантовой механике [17]. Начиная с пионерских работ Ландау [18], Зинера [19], Майораны [20] и Штукелберга [21] на разработку аналитических вариантов таких моделей было потрачено много усилий. За последние годы мы вывели много бесконечных классов точно (безусловно) или условно точно решаемых временных моделей с применением пяти функций Гойна [1,22,23]. Из-за дополнительных параметров в уравнениях Гойна, эти классы предлагают множество частных конфигураций поля, которые обладают различными полезными свойствами, такими как два или периодические пересечения уровней, асимметричное во времени прохождение точки пересечения и т. д. (см. [24–26]).

В настоящей статье мы представили новую двухуровневую временную точно решаемую квантово-механическую модель с постоянной амплитудой для которого расстройка возбуждающего лазерного поля меняется во времени в ограниченном интервале. Модель описывает асимметричный во времени процесс пересечения уровней, который можно рассматривать как обобщение обычной гипергеометрической модели Демкова-Кунике [10,11].

Представленная конфигурация поля представляет собой точно (безусловно) решаемую модель, для которой все задействованные параметры поля могут варьироваться независимо. Данная модель получается обрывом на втором члене разложения в ряд общей функции Гойна по гипергеометрическим функциям. Мы показали, что это единственная точно интегрируемая конфигурация поля в 35 классах, решаемых в общих функциях Гойна, для которой решение двухуровневой задачи может быть представлено в виде сумм, включающих конечное число гипергеометрических функций Гаусса. Мы показали, что общее решение двухуровневой задачи для этой конфигурации поля записывается в виде суммы двух фундаментальных решений, каждое из которых представляет собой неприводимую линейную комбинацию двух обычных гипергеометрических функций.

Благодарности

Данное исследование поддержано Российско-Армянским (Славянским) университетом, Комитетом по Науке Армении (гранты No. 20RF-171 и No. 21SC-BRFFR-1C021) и Армянским Национальных Фондом Науки и Образования (ANSEF грант No. PS-2520).

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.M. Ishkhanyan, T.A. Shahverdyan, T.A. Ishkhanyan.** Eur. Phys. J. D, **69**, 10 (2015).
2. **B.W. Shore.** The Theory of Coherent Atomic Excitation, New York: Wiley, 1990.
3. **A. Ronveaux.** Heun's Differential Equations, London: Oxford University Press, 1995.
4. **S.Yu. Slavyanov, W. Lay.** Special functions, Oxford: Oxford University Press, 2000.
5. **F.W.J. Olver, D.W. Lozier, R.F. Boisvert, C.W. Clark** (eds.), NIST Handbook of Mathematical Functions, New York: Cambridge University Press, 2010.
6. **T.A. Ishkhanyan, T.A. Shahverdyan, A.M. Ishkhanyan.** Advances in High Energy Physics, **2018**, 4263678 (2018).
7. **A.M. Ishkhanyan.** Theor. Math. Phys. **202**, 1 (2020).
8. **D.Yu. Melikdzhanian, A.M. Ishkhanyan.** J. Math. Anal. Appl., **499**, 125037 (2021).
9. **A.M. Ishkhanyan.** Constructive Approximation, **49**, 445 (2019).
10. **Yu.N. Demkov, M. Kunike.** Vestn. Leningr. Univ. Fis. Khim., **16**, 39 (1969).
11. **K.A. Suominen, B.M. Garraway.** Phys. Rev. A, **45**, 374 (1992).
12. **L.J. Slater.** Generalized hypergeometric functions, Cambridge: Cambridge University Press, 1966.
13. **A. Bambini, P.R. Berman.** Phys. Rev. A, **23**, 2496 (1981).
14. **F.T. Hioe, C.E. Carroll.** Phys. Rev. A, **32**, 1541 (1985).
15. **A.M. Ishkhanyan.** Opt. Commun., **176**, 155 (2000).
16. **A.M. Ishkhanyan.** J. Phys. A, **33**, 5539 (2000).
17. **H. Nakamura.** Nonadiabatic Transition NJ, Hackensack: World Scientific, 2002.
18. **L.D. Landau.** Phys. Z. Sowjetunion, **2**, 46 (1932).
19. **C. Zener.** Proc. R. Soc. London, Ser. A, **137**, 696 (1932).
20. **E. Majorana.** Nuovo Cimento, **9**, 43 (1932).
21. **E.C.G. Stückelberg.** Helv. Phys. Acta., **5**, 369 (1932).
22. **A.M. Ishkhanyan, A.E. Grigoryan.** J. Phys. A, **47**, 465205 (2014).
23. **T.A. Shahverdyan, T.A. Ishkhanyan, A.E. Grigoryan, A.M. Ishkhanyan.** J. Contemp. Phys., **50**, 211 (2015).
24. **G. Saget, A.M. Ishkhanyan, C. Leroy, T.A. Ishkhanyan.** J. Contemp. Phys., **52**, 324 (2017).
25. **T.A. Ishkhanyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 17 (2019).
26. **T.A. Ishkhanyan, A.V. Papoyan, A.M. Ishkhanyan, C. Leroy.** Las. Phys. Lett., **17**, 106001 (2020).

ՀԻՊԵՐԵՐԿՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐՈՎ ԼՈՒԾՎՈՂ, ՄԱԿԱՐԴԱԿՆԵՐԻ ՀԱՏՄԱՄԲ ՆՈՐ ԵՐԿՄԱԿԱՐԴԱԿ ՄՈԴԵԼ

Տ.Ա. ՇԱՀՎԵՐԴՅԱՆ, Տ.Ա. ԻՇԽԱՆՅԱՆ, Ա.Մ. ԻՇԽԱՆՅԱՆ

Ներկայացված է մակարդակների հատմամբ քվանտային ժամանակային ամպլիտուդահաստատուն ճշգրիտ ինտեգրելի նոր երկմակարդակ մոդել: Համակարգը գրգռող արտաքին լազերային դաշտի ապալարքը փոփոխվում է սահմանափակ տիրույթում: Դաշտի այս կոնֆիգուրացիան հանդիսանում է Հոյնի ընդհանուր ֆունկցիաներով լուծվող երկմակարդակ մոդելների տասնմեկ անկախ դասերից մեկի անդամ: Ցույց է տրված, որ սա Հոյնի ընդհանուր ֆունկցիաներով լուծվող դասերում առկա միակ ոչ դասական *անպայմանորեն* լուծվող դաշտի կոնֆիգուրացիան է, որի համար խնդրի լուծումը հանդիսանում է վերջավոր թվով Գաուսի հիպերերկրաչափական ֆունկցիաների գումար: Խնդրի ընդհանուր լուծումը ձևավորող երկու ֆունդամենտալ լուծումներից յուրաքանչյուրը տրվում է երկու հիպերերկրաչափական ֆունկցիաների չպարզեցվող գծային կոմբինացիայի տեսքով:

A NEW LEVEL-CROSSING TWO-STATE MODEL SOLVABLE IN TERMS OF HYPERGEOMETRIC FUNCTIONS

T.A. SHAHVERDYAN, T.A. ISHKHANYAN, A.M. ISHKHANYAN

We present a new exactly integrable time-dependent constant-amplitude level-crossing two-state quantum model for which the detuning of the excitation laser field varies with time over a restricted interval. This field configuration is a member of one of the eleven independent classes of general Heun two-state models. We prove that this is the only non-classical unconditionally solvable field configuration among the general Heun classes, solvable in terms of finite sums of Gauss hypergeometric functions. Each of the two fundamental solutions that compose the general solution of the problem is written as an irreducible linear combination of two ordinary hypergeometric functions.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.449–463 (2021)

УДК 53.096; 53.083.62; 621.384.6

СТАНЦИЯ ВИБРИРУЮЩИХ СТРУН ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО И ВЕРТИКАЛЬНОГО ПРОФИЛЕЙ ПРОТОННОГО ПУЧКА ЦИКЛОТРОНА С18 В ВОЗДУХЕ

М.А. АГИНЯН[1], А.П. АПРААМЯН[1], С.Г. АРУТЮНЯН[1], Г.С. АРУТЮНЯН[1], Э.Г. ЛАЗАРЕВА[1*], Л.М. ЛАЗАРЕВ[1], А.В. МАРГАРЯН[1], Л.А. ШАГИНЯН[1], Р.К. ДАЛЛАКЯН[1], А.А. МАНУКЯН[1], В.Х. ЭЛБАКЯН[1], Г.А. ОГАНЕСЯН[1], Г.Е. ЭЛБАКЯН[1], M. CHUNG[2], D. KWAK[2]

[1]Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения
[2]Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, South Korea

[*]e-mail: ella.lazareva@yerphi.am

(Поступила в редакцию 1 сентября 2021 г.)

В работе приведены результаты первых экспериментов по измерению горизонтального и вертикального профилей протонного пучка циклотрона С18 с помощью станции профилирования на базе мониторов вибрирующей струны. Измерения проводились на выходе протонного пучка в воздух из специального вакуумного окна установленного на конце пучкопровода циклотрона. Были произведены измерения профилей для различных значениях тока протонного пучка. Станция показала свою работоспособность в условиях сильных помех, обусловленных экспонированием защитных свинцовых пластин протонным пучком.

1. Введение

Циклотрон С18 [1] штатно предназначен для изготовления медицинских изотопов, таких как ^{18}F, ^{11}C, ^{13}N и др. [2]. Циклотрон установлен в ЗАО «Центр по Производству Изотопов» [3]. Для нужд экспериментиаторов Ереванского физического института организован вывод пучка в экспериментальный зал. С этой целью оборудован пучкопровод, оканчивающийся вакуумным окном, посредством которого протонный пучок выводится в воздух. Для пользователей выведенного протонного пучка существенна информация о его точном местоположении и распределении частиц пучка в его поперечном сечении. Для измерения горизонтального и вертикального профилей пучка нами была изготовлена станция профилирования пучка, состоящая из двух мониторов вибрирующей струны (МВС), оснащенных линейными приводами на базе шаговых двигателей. Тестовые испытания станции были проведены на лазерных пучках.

Станция была установлена непосредственно за вакуумным окном циклотрона. Произведены сканирования пучка в горизонтальном и вертикальном

направлениях. Обнаружилось существенное воздействие пучка на несущие части мониторов, в частности на свинцовый экран, установленный на фронтальной части монитора для его защиты от радиации при сканировании. Данное воздействие привело к нагреву свинцовой пластины и других деталей мониторов с большой временной задержкой из-за тепловой инерции массивных деталей датчика. Обработкой полученных даных восстановлены горизонтальные и вертикальные профили пучка для различных токов циклотрона.

2. Циклотрон C18

Циклотрон C18 Бельгийской фирмы IBA был установлен в Центре по производству радиоизотопов в 2014 году и запущен в 2019 году. Циклотрон C18 – это протонный ускоритель (H^-) с фиксированной энергией пучка 18 МэВ. Максимальная интенсивность пучка 150 мкА. На циклотроне инсталлированы 8 независимых выходов, к которым можно подсоединить 8 различных мишенных модулей или другого оборудования, протонный пучок можно раздвоить (с той же энергией) и выводить парралельно из двух выходов. Отрицательные ионы производятся в центре устройства двумя внутренними источниками. Ионы движутся в магнитном поле и ускоряются в переменном поле высокой частоты на паре дуантов (см. например, работу [4]). На радиусе извлечения ионы, проходя через тонкую углеродную фольгу, лишаются своих электронов [5]. Получающиеся положительные ионы (протоны) изгибаются наружу магнитным полем к выходам. В IBA был разработан инновационный метод экстракции, который позволяет получать одинаковые размеры и свойства экстрагированного пучка на окне мишени независимо от номера мишени. Это достигается за счет правильной конструкции и формы полюсов магнита [6]. Такая процедура позволяет вывести более 99.9% ускоренного пучка [5].

2.1. Вакуумное окно для циклотрона C18

Ядерная физика – одно из перспективных экспериментальных направлений Ереванского физического института [7,8]. Задачи низкоэнергетической ядерной физики на ускорителе ЛУЭ-75 обсуждены, например, в работах [9,10].

Циклотрон C18 также запланирован для использования в экспериментах в области ядерной физики сотрудниками Ереванского физического института (см., например, работы [11–14]), где отмечена возможность производства технеция 99м на протонном пучке циклотрона. С этой целью при проектировании здания циклотрона был предусмотрен экспериментальный зал с пучкопроводом для вывода пучка. В заводской комплектации на конце пучкопровода крепился мишенный модуль для твёрдых мишеней Nirta Solid Target Module [15,16]. В июне 2020 года в отделе Производства и исследований изотопов Ереванского физического института было разработано и создано вакуумное окно (ВО), которое позволяет выводить протонный пучок в атмосферу. Конструкция ВО создавалась с учетом требований ученых разных отделов института.

Во оснащено входным коллиматором, который также является крепежным элементом к выходному фланцу пучкопровода. Коллиматор с отверстием в 12 мм, охлаждается с помощью воды. Поскольку в системе вакуум ~10^{-6}–10^{-7} мбар, то систему надо отсечь от атмосферного давления. Для этого после коллиматора стоит специальная камера, также со сквозным отверстием в 12 мм, и закрытая с обеих сторон фольгами из нержавеющей стали толщиной в 50 мкм. Между фольгами течёт гелий высокой чистоты для охлаждения. В фольге пучок теряет примерно 1 МэВ энергии, так что на выходе пользователи получают пучок с энергией ≈ 16–17 МэВ.

3. Станция профилирования протонного пучка

Станция профилирования протонного пучка циклотрона состоит из двух МВС. В мониторе для горизонтального сканирования вибрирующая струна направлена вертикально, а для вертикального сканирования – горизонтально. Подача мониторов осуществляется при помощи линейных приводов, оснащенных шаговыми двигателями. Компоненты станции подробнее описаны ниже.

3.1. Основные параметры монитора вибрирующей струны

Принцип действия (МВС) заключается в измерении частоты собственных колебаний струны, которая сильно зависит от натяжения струны. Поток частиц, падающих на струну вызывает перегрев струны, влияющий на ее натяжение [17]. Для возбуждения стабильных колебаний струны на ее собственной частоте (или ее гармониках) используется взаимодействие тока, протекающего через струну, со специально конфигурированным магнитным полем на базе сильных постоянных магнитов с магнитными полюсами. Струна внедрена на вход операционного усилителя, который усиливает э.д.с со струны при ее случайных колебаниях и подает усиленный сигнал на струну при той же фазе. Такая положительная обратная связь приводит к автогенерации собственных колебаний струны, в силу того, что добротность именно таких колебаний максимальна. Схема во многом подобна схемам возбуждения колебаний кварцевого генератора (подробнее см. работу [18] и цитируемую там литературу). Характерные времена отклика струны составляют от долей секунд до нескольких секунд в зависимости от материала струны и размеров датчика. МВС обладают сильной тепловой зависимостью также по отношению к температуре базы, на которой закреплена вибрирующая струна. Однако, такая зависимость обладает гораздо большей инерционностью, что позволяет достаточно просто выделять полезный сигнал со струны.

Обычно для нужд измерения профиля пучка (см., например, работу [19]) нами используются МВС, работающие на второй гармонике с двумя разнесенными участками магнитного поля. Эта конфигурация позволяет высвободить апертуру для сканирования пучка, расположенную в центральной

области струны. Для станции профилирования циклотрона C18 были изготовлены два МВС с новой модификацией магнитного поля, обеспечивающей лучшую плоскостность магнитного поля. Такая плоскостность подавляет возбуждение второй гармоники колебаний струны в плоскости, ортогональной плоскости магнитного зазора и несколько отличающейся от нужной нам гармоники колебаний в плоскости магнитного зазора. Общий вид монитора представлен на рис.1. Для крепления струны использовалась лепестковая система зажима, изготовленная с помощью электроэрозионного станка. В качестве материала струны выбрана термообработанная нержавеющая сталь (марка AISI 316 [20]). Длина струн 56 мм, длина каждого участка магнитного поля вдоль струны 10 мм, апертура датчика 14 мм (см. рис.1b).

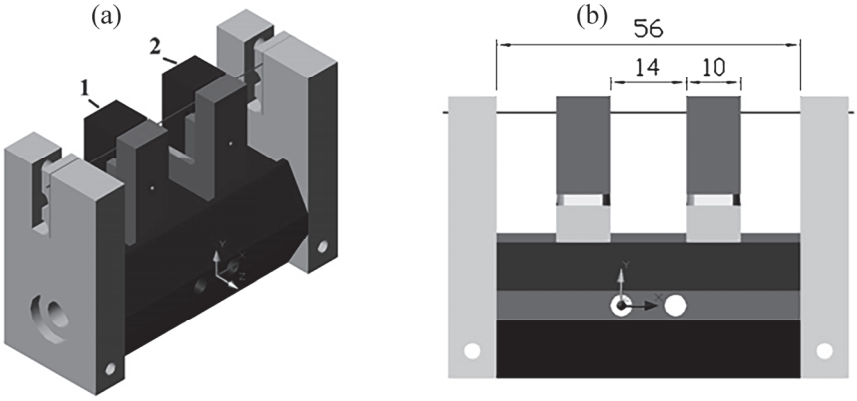

Рис.1. Общий вид МВС: (a) – изометрический вид модели, *1* и *2* – модифицированная система магнитных полюсов, (b) – вид по оси пучка с характерными размерами: апертура монитора 14 мм, диаметр используемых постоянных магнитов 10 мм с толщиной 3 мм.

3.2. Сборка станции профилирования

Станция профилирования пучка с двумя МВС собрана на единой платформе. В качестве несущей детали системы подачи мониторов использовалась стальная квадратная труба 100 мм × 100 мм. На горизонтальной и вертикальной поверхностях этой трубы смонтированы механизмы линейных приводов на базе шаговых двигателей, с точностью позиционирования 10 мкм. Приводы оборудованы концевыми переключателями, позволяющие также производить парк-позиционирование МВС. Из предварительных соображений ожидалось, что протонный пучок на выходе из вакуумного окна имеет достаточно большую расходимость. Поскольку мониторы горизонтального и вертикального сканирования разнесены по оси пучка (ось *Z*), то соответствующие сканирования предполагалось производить поочередно со стороны монитора горизонтального сканирования и далее, после разворота станции профилирования на 180° вокруг вертикальной оси, со стороны монитора вертикального сканирования.

3.3. Система электроники и программное обеспечение

Преимуществом МВС является то, что в качестве выходного сигнала используется частотный сигнал, генерируемый специально разработанной платой автогенерации, обеспечивающей возбуждение стабильных колебаний струны на ее собственной частоте. Для станции профилирования использовалась выделенная плата автогенерации, изготовленная для датчика DW-VWM, который содержал две струны разнесенные экраном [21]. Эта плата содержит минимальное количество электронных компонент и расположена вблизи монитора. Измерительно/интерфейсная часть электроники при этом выносится в комнату управления и не подвергается воздействию радиации. Частотный характер передаваемого сигнала позволяет использовать для передачи обычные LAN-кабели с длиной до 100 м. В эксперименальной комнате кроме того располагаются два драйвера, обеспечивающих движение шаговых двигателей. Питание установки осуществляется с помощью блока постоянного напряжения ±12 В от сети. Для обеспечения защиты перечисленных узлов электроники от радиации и помех электроманитного поля вся электроника помещена в металлическую коробку. Система электроники мониторов включает также расположенную в комнате управления измерительную плату частоты, содержащую интерфейс связи с компьютером посредством последовательного порта. Плата атогенерации колебаний и измерительная плата частоты соединены друг с другом LAN-кабелем, длина которого в данном эксперименте составляла ~50 м. При этом измерительная плата запитывалась постоянным напряжением ±12 В со стороны платы автогенерациии. Платы автогенерации колебаний и измерения частоты разработаны и изготовлены нами. Управление шаговым двигателем осуществлялось стандартными драйверами и также при помощи LAN-кабеля.

Программное обеспечение разработано на базе VisualBasic 2010. Программа содержит универсальное окно визуализации результатов, а также модули контроля и управления мониторами вибрирующей струны и шаговыми двигателями.

4. Эксперименты по измерению профиля протонного пучка циклотрона С18

Станция профилирования протонного пучка, выведенного в воздух с учетом предполагаемой большой угловой расходимости пучка была установлена на минимально возможном расстоянии от вакуумного окна. Общий вид взаимного расположения мониторов и протонного пучка с угловой расходимостью 5° (предполагаемое значение) показан на рис.2 (мониторы расположены в парк-позициях).

Расстояние между поверхностями 1 и 2 составляет 62 мм, расстояние между струнами МВС1 и МВС2 – 123 мм (вдоль оси пучка). Для защиты всей системы профилирования от конвективных потоков воздуха, а также частично от

радиации, вся системы размещена в металлической коробке с входным и выходными отверстиями для пучка. Кроме того для предотвращения накоплений остаточной радиации на мониторах, последние защищены свинцовыми экранами, обеспечивающими экспонирование протонным пучком только струны.

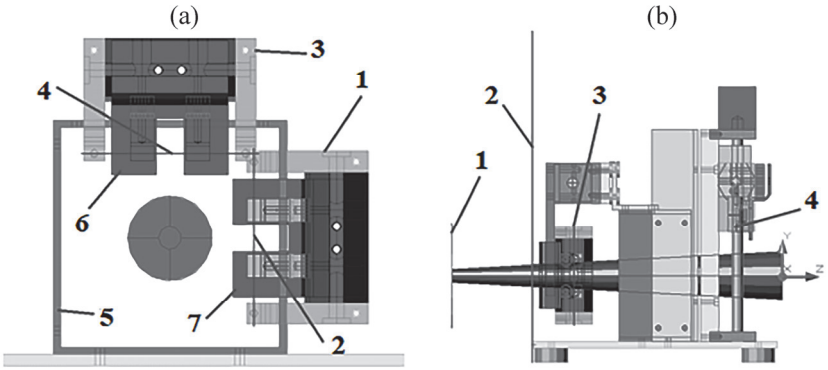

Рис.2. Вид станции профилирования по оси пучка: (a) *1* – МВС1 горизонтального сканирования с вибрирующей струной *2*; *3* – МВС2 вертикального сканирования с вибрирующей струной *4*; *5* – квадратная труба; *6* – свинцовая защитная пластина. Вид станции сбоку (b): *1* – коллиматор вакуумного окна; *2* – торцевая панель металлической коробки станции; *3* – МВС1; *4* – МВС2.

4.1. Горизонтальное сканирование пучка

В первом эксперименте по горизонтальному сканированию использовались две скорости подачи 0.2 мм/с и 1 мм/с. Ионный ток источника ускорителя был выставлен первоначально на значение 38 мА, что соответствовало току пучка ~0.5–1.5 мкА (по непрямым измерениям). Общий вид экспериментальных данных приведен на рис.3 (зависимость частоты и позиции монитора МВС1 от времени).

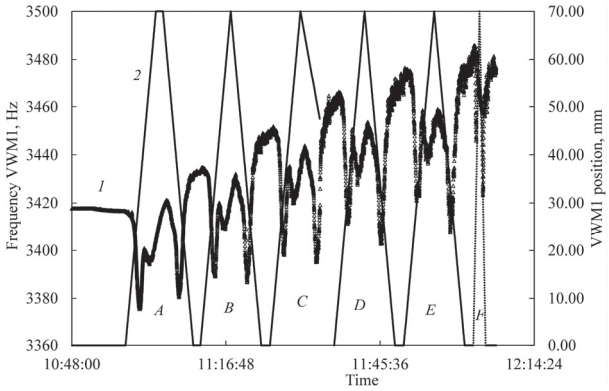

Рис.3. Результаты сканирований пучка с одинаковым током пучка и двумя величинами скорости сканирования (на участках *A, B, C, D, E* – 0.2 мм/с, на участке *F* – 1 мм/с.): *1* – частота МВС1, *2* – позиция МВС1, *A, B, C, D, E, F* – участки последовательных сканирований.

Во время третьего сканирования (*C* на рис.3) произошел сбой в чтении ответов с шагового двигателя, и монитор приведен в парк-позицию командой Reset без записи информации о положении монитора.

На рис.3 виден дрейф частоты монитора после включения пучка, связанный с существенным прогревом корпуса монитора/защитного свинцового экрана (см. ниже). Видно, что структура частотного сигнала МВС1 в общих чертах одинакова для медленных сканирований. Начальная частота при соприкосновении с пучком из-за прогрева начинает достаточно резко падать, однако, при выходе из пучка (на рис.3 это минимумы падения частоты) на частотной кривой наблюдался пик, характеризующий определенные тепловые процессы в струне, которые на обратном ходе сканирования проявлялись в виде перегиба на склоне.

Отметим, что наблюдалась также сильная корреляция между частотами обоих мониторов (МВС2 все время находился в парк-позиции), причем с положением МВС1 коррелирует также шумность частоты второго монитора (см. рис.4).

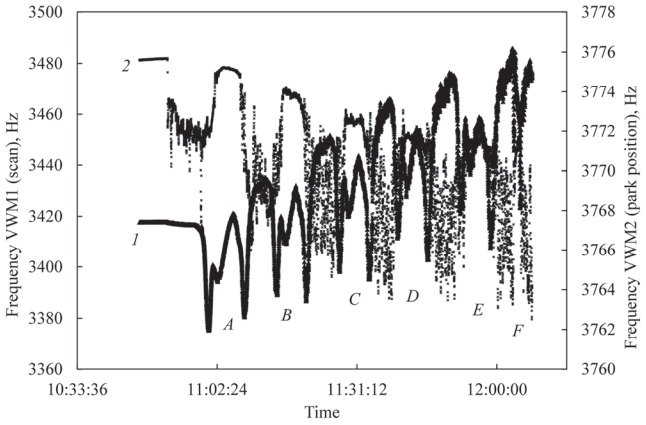

Рис.4. Корреляция между показаниями мониторов МВС1 и МВС2: *1* – частота МВС1, *2* – частота МВС2, участки *A, B, C, D, E, F* – последовательные сканирования.

Такая корреляция может быть объяснена протеканием тепловых процессов с гораздо большим временем запаздывания, по сравнению с характерным временем отклика струны, которое для данного монитора составляет ≈ 0.46 с (расчетное время).

После экспериментов по горизонтальному сканированию пучка, которые включали также повышение тока ионного источника до 120 мА, станция профилирования подверглась визуальному осмотру и обнаружилось, что свинцовый экран, защищающий магнитные компоненты и базу МВС1, действительно подвергался сильному тепловому воздействию и на кромке входа экрана в пучок даже проплавился с образованием каверны (см. далее рис.11). Ясно, что это воздействие с запаздыванием передавалось на базу датчика и приводило к наблюдаемым дрейфам частоты МВС1.

Рассмотрим подробнее процесс сканирования в первой части эксперимента (см. рис.5, диапазон по времени 10:48:00-11:11:00), в котором объясним структуру частотного сигнала МВС1.

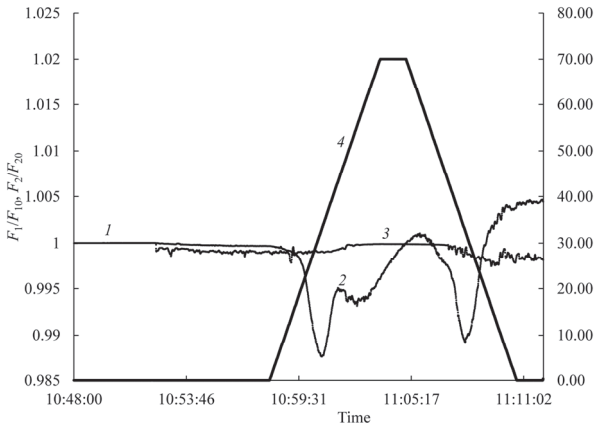

Рис.5. Зависимость относительных частот МВС1 и МВС2 и позиции первого монитора от времени (ток ионного источника 38 мА, ток пучка 0.5–1.5 мкА): *1* – участок частоты до включения высокой частоты (ВЧ) с низким уровнем шума (на этом участке сигналы МВС1 и МВС2 совпадают), *2* – характерный пик при наезде свинцового экрана на пучок, *3* – участок подавления шума частоты второго монитора при полном экспонировании пучка на свинцовую пластину, *4* – позиция МВС1.

До включения высокой частоты (11:50) шум сигналов с обоих мониторов составлял величину ≈0.01 Гц (функция Average Deviation программы Excel соответственно 0.0094 Гц и 0.011 Гц для первого и второго мониторов) (см. *1* на рис.5). Включение ВЧ существенно увеличило шумность обоих мониторов, причем если для первого только до 0.12 Гц, то для второго – до 1.3 Гц. Отсюда следует, что на выходе циклотрона образуется пучок и без запуска ионного источника (за счет ускорения остаточных H^-). Процесс сканирования начался в 10:58:00. Из рис.5 видно, что при выходе из пучка на прямом ходе сканирования происходила перестройка частоты как первого (сканирующего монитора), так и второго мониторов. Характерная позиция сканирующего монитора при этом составляла ≈41 мм и соответствовала началу процесса пересечения пучка с кромкой защитного свинцового экрана. Теплоотвод передаваемой со стороны пучка мощности на кромке был мал, и кромка начинала плавиться. При этом шумность частотного сигнала МВС2 сильно упала и составила только 0.015 Гц (монитор МВС1 при этом находился в положении 70 мм, участок 3 на рис.5).

Во втором сеансе эксперимента было произведено два сканирования при токе ионного источника 60 мА и 100 мА. Далее монитор был выведен на позицию 30 мм (значение, соответствующее максимальному воздействию пучка на частоту струны), при котором значение ионного тока менялось ступенчато по следующим значениям тока ионного источника: 40 мА, 50 мА, 60 мА, 70 мА, 80 мА, 90 мА, 100 мА, 110 мА, 120 мА. В конце этой серии значений МВС1 был выведен на парк-позицию и было произведено полное сканирование на глубину 70 мм при значении ионного тока 120 мА (см рис.6).

Как и в первом сеансе выберем для анализа начало эксперимента (см. рис.7), так как в течение последующих сканирований, как отмечалось выше, происходил

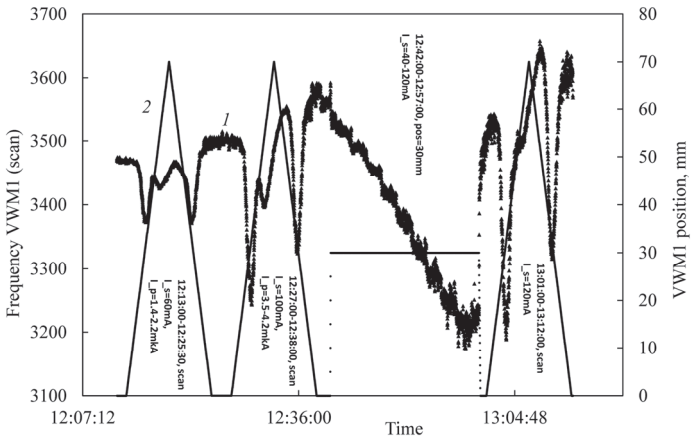

Рис.6. Результаты горизонтального сканирования во втором сеансе эксперимента. Зависимость частоты и положения МВС1 от времени. *1* – частота МВС1, *2* – позиция МВС1.

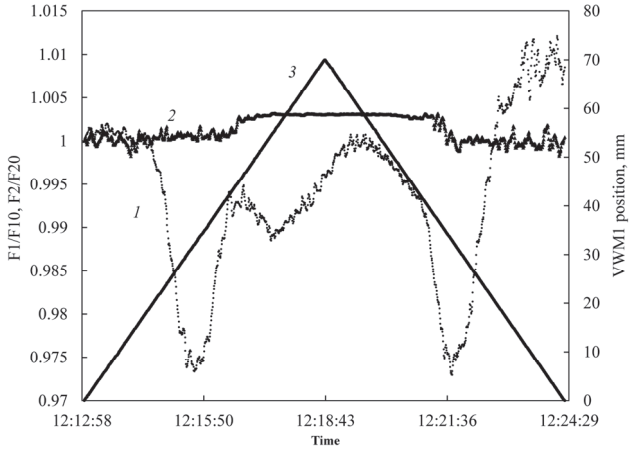

Рис.7. Зависимость относительных частот МВС1 и МВС2, а также позиции первого монитора от времени в начале второго сеанса эксперимента по горизонтальному сканированию (ток ионного источника 60 mA, ток пучка ориентировочно 1.4–2.2 мкА). *1* – сигнал МВС1, сигнал МВС2, *2* – позиция МВС1.

наезд пучка на свинцовый экран и перегрев корпуса датчика, сопровождающийся дрейфом частоты.

Как и на рис.5 здесь наблюдается уменьшение шумности частотного сигнала МВС2 при глубине сканирования МВС1, больше 40 мм.

Для восстановления горизонтального профиля пучка мы выберем именно это сканирование, так как длительное облучение защитной свинцовой пластины МВС1 здесь только началось и тепловой дрейф частоты еще умеренный. На рис.8 представлены зависимости частот МВС1 и МВС2.

Для восстановления профиля пучка были выбраны точки, соответствующие началу прямого сканирования и сканирование пучка до позиции МВС1 42 мм, а

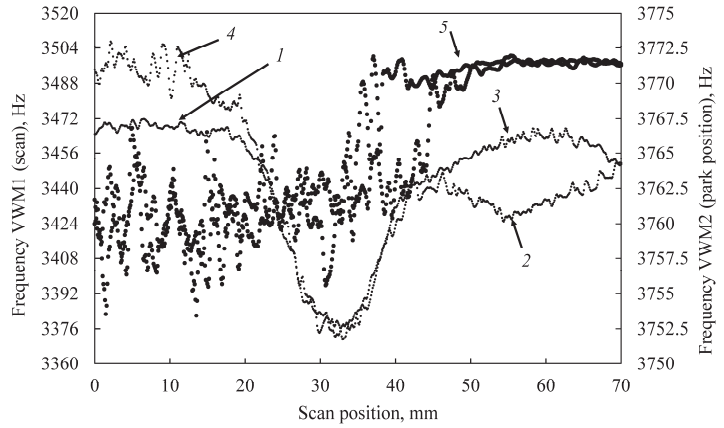

Рис.8. Зависимости частот МВС1 и МВС2 от положения МВС1 (ток ионного источника 60 mA, ток пучка ≈ 1.4–2.2 мкА). Стрелками указаны: *1* – начало прямого сканирования (в сторону увеличивающихся значений положений МВС1), *2* – поведение частоты после наезда МВС1 на кромку свинцовой пластины, *3*, *4* – поведение частоты при обратном сканировании, *5* – частота МВС2.

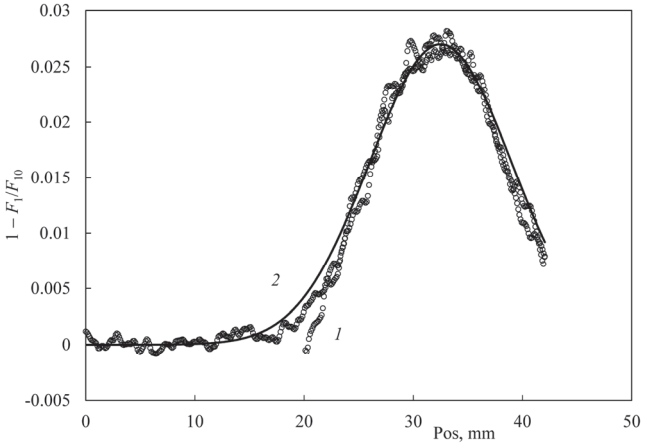

Рис.9. Восстановление горизонтального профиля пучка для энергии источника тока 60 мА. *1* (кружочки) – экспериментальные данные в пределах времени 12:13:00-12:25:00, *2* (сплошная линия) – фитирование гауссовой кривой.

также точки обратного сканирования от позиции 42 мм до 20 мм. По этим экспериментальным точкам было произведено фитирование гауссовой кривой (см. рис.9).

Характерные параметры гауссовского профиля: центр кривой 32.5 мм, среднеквадратичное отклонение 6.5 мм.

4.2. Вертикальное сканирование пучка

Вертикальное сканирование производилось через три недели после горизонтального, так как по сценарию эксперимента станция профилирования разворачивалась на 180° вокруг вертикальной оси, так чтобы на пучок выставлялся

МВС2 и сканирование производилось по тому же сечению, что и горизонтальное сканирование (плоскость сечения на расстоянии 62 мм от поверхности вакуумного окна). Для этого потребовалось выждать, пока радиационный фон станции профилирования выйдет на допустимый уровень. Общий вид экспериментальных данных приведен на рис.10 (зависимость частоты и позиции монитора МВС2 от времени). Всего было произведено пять сканирований на полную глубину 70 мм при различных токах протонного пучка. Поскольку ток пучка измерялся косвенно и неточно, приведем соответствующие значения ионного источника пучка: 90 мА, 100 мА, 110 мА, 70 мА, 120 мА.

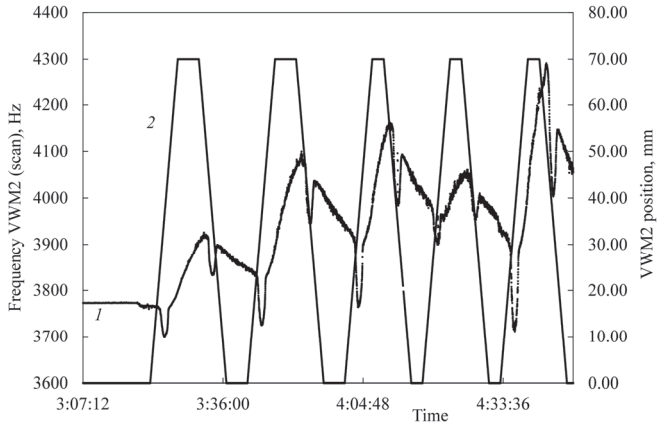

Рис.10. Общий вид данных по вертикальному профилированию пучка: зависимость частоты МВС2 и положения монитора от времени. *1* – ток ионного пучка 90 мА, *2* – 100 мА, *3* – 110 мА, *4* – 70 мА, *5* – 120 мА.

Как было выяснено из экспериментов по горизонтальному сканированию, монитор в процессе подвергается значительному тепловому воздействию. На рис.11 представлен МВС2 после окончания серии сканирований (снимок был сделан через две недели после окончания эксперимента).

Видно, что также как и для горизонтального сканирования, при больших

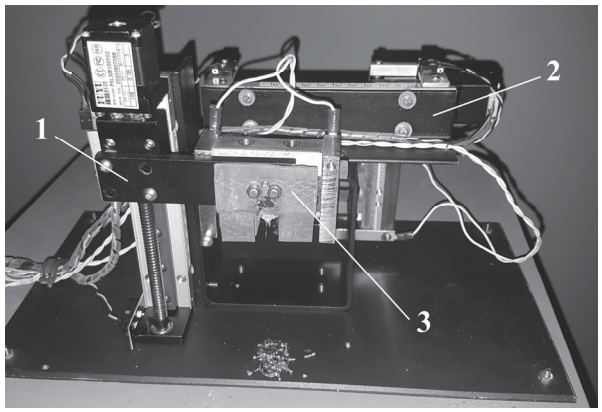

Рис.11. Вид монитора вертикального сканирования после окончания эксперимента: 1 – (на переднем плане) монитор вертикального сканирования, 2 – (на заднем плане) монитор горизонтального сканирования, 3 – проплавленный защитный экран МВС2.

смещениях монитора происходит значительная теплопередача со стороны протонного пучка на защитную свинцовую пластину, вплоть до ее проплавления. На каком из сканирований это произошло, к сожалению, по результатам эксперимента не видно. Видно, однако, что датчик во всех случаях сохранял работоспособность как на сканировании вниз (движение из парк-позиции), так и при движении вверх (возвращение на парк-позицию). Тем не менее, из-за сильного теплового дрейфа после наезда свинцовой пластиной на пучок, для восстановления профиля пучка предпочтительно пользоваться данными только при сканировании вниз до значения 24–25 мм.

На рис.12 приведены соответствующие профили пучка в этом диапазоне для значений тока ионного источника: 90 мА, 100 мА, 110 мА, 120 мА. В качестве

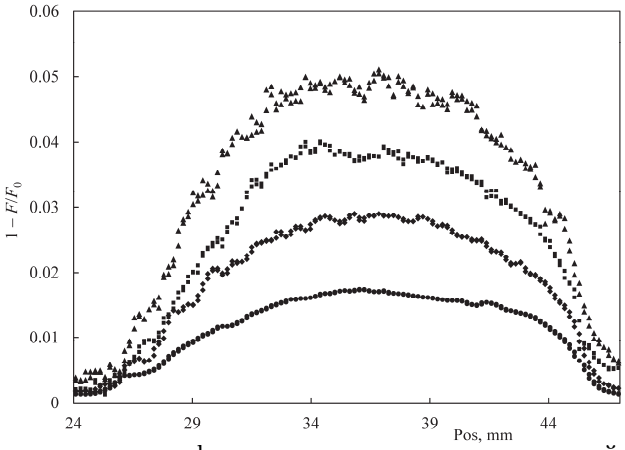

Рис.12. Вертикальные профили пучка для различных значений тока пучка. Снизу-вверх ток ионного источника соответствует значениям: 90 мА, 100 мА, 110 мА 120 мА.

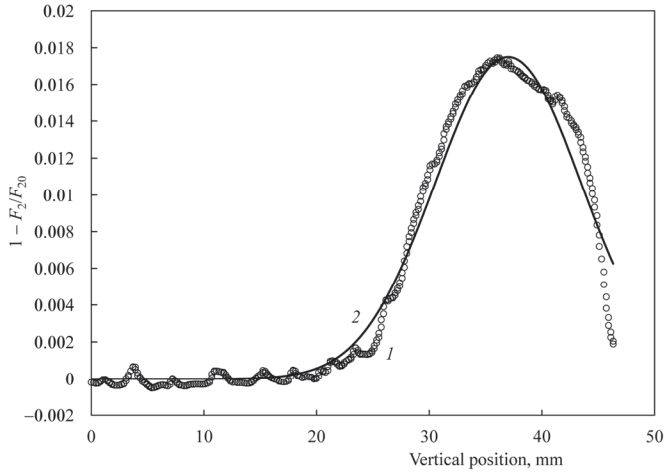

Рис.13. Восстановление вертикального профиля пучка для энергии источника тока 90 мА. *1* (кружочки) – экспериментальные данные в пределах времени 15:21:01–15:26:41, 2 (сплошная линия) – фитирование гауссовой кривой.

информации о профиле пучка использовалась функция $1 - F_2 / F_{20}$, где F_2 – текущая измеряемая частота МВС2, F_{20} – значение частоты на позиции 20 мм (до входа струны в пучок).

Как видно пучок далек от гауссовского распределения при всех значениях тока пучка. Тем не менее приведём фитирование экспериментальных точек гауссовой кривой (см. рис.13).

Характерные параметры гауссовского профиля: центр кривой 37 мм, среднеквадратичное отклонение 6.5 мм.

5. Заключение

Проведенные в работе эксперименты показали работоспособность всех узлов станции профилирования, включающие двухканальную плату автогенерации колебаний, систему линейных приводов мониторов горизонтального и вертикального сканирования. Связь между экспериментальной комнатой и комнатой управления также функционировала удовлетворительно. Плата измерения частоты и интерфейса с компьютером обеспечили надежную связь с мониторами и шаговыми двигателями линейных приводов. Оба монитора показали работоспособность в достаточно тяжелых условиях сильного перегрева защитных свинцовых пластин. Колебания струны обоих мониторов не срывались для всех значений тока протонного пучка. Все это дало возможность впервые произвести измерения горизонтального и вертикального профилей протонного пучка циклотрона С18 на выходе из вакуумного окна.

Обнаружились и недостатки станции профилирования. В первую очередь это касается мониторов, у которых была недостаточная апертура и короткие клипсы, зажимающие струну. Защитные свинцовые пластины были вырезаны на недостаточную глубину вдоль оси сканирования. Все это привело к их экспонированию протонным пучком и возникновению помех, вызванных сильным тепловыделением. Была замечена также проблема синхронизации измерений частоты с сигналами положения монитора при сканировании, обусловленная использованием сигналов компьютерного времени. Для медленных сканирований эта проблема несущественна, но может приводить к неточностям при быстрых сканированиях.

Для оснащения циклотрона С18 штатной станцией профилирования следует использовать мониторы с увеличенной апертурой (представляется, что 20 мм будет достаточно). Клипсы зажимов струны следует удлинить, обеспечив свободный выход пучка в область между струной и базой монитора. Использование защитных свинцовых пластин было целесообразно, однако, правильнее сделать вырез в пластине строго по контуру проекции базы и магнитной системы монитора. Удобнее использовать при этом плоские пластины и предусмотреть крепление пластины на базе монитора винтами, расположенными по возможности дальше от оси сканирования. При проведении сканирования целесообразно не

проводить сканирование на фиксированную максимальную глубину, а использовать обратную связь по падению частоты мониторов и прекращать движение по выходу струны из пучка. Целесообразно также сократить расстояние между сечениями горизонтального и вертикального сканирований, а с использованием линейных приводов с достаточным диапазоном движения эти плоскости совместить. При проведении сканирований следует запускать систему измерения полного тока пучка, что даст возможность получать профили пучка в абсолютных единицах плотности тока вдоль оси сканирования. В новой модификации электроники целесообразно предусмотреть плату управления и регистрирования сигналов частоты и шаговых двигателей с собственным таймером.

Авторы выражают искреннее благодарность А. Аветисяну за поддержку работы на начальном этапе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта 20APP-2G001.

ЛИТЕРАТУРА

1. https://www.iba-radiopharmasolutions.com/cyclotrons
2. https://www.iba-radiopharmasolutions.com/radioisotopes
3. https://www.petct-armenia.am/
4. **G.A. Karamysheva, O.V. Karamyshev, S.A. Kostromin, N.A. Morozov, E.V. Samsonov, E.M. Syresin, G.D. Shirkov, S.G. Shirko.** Technical Physics, **57**(1), 106, (2012).
5. **L. Jasna**, PRST, AB, **4**, 123501 (2001).
6. **W. Kleeven, E. Forton, E. Kral, B. Nactergal, V. Nuttens, J. Van de Walle, S. Zaremba**. IBA, Louvain-la-Neuve, Belgium, Proceedings of Cyclotrons, Zurich, Switzerland, 2016.
7. **Р.О. Авакян, А.Э. Аветисян, И.А. Керобян, С.П. Тароян,** Известия НАН Армении, Физика, **44**, 380 (2009).
8. **К.Ш. Агабабян, Н.А.Демехина,** О возможности получения ^{123}J для радиоизотопной диагностики на линейном ускорителе электронов в ЕрФИ, Препринт ЕФИ-823(50)-**85**, (1985).
9. **А. Сирунян, А. Акопян, Г. Айвазян, А. Бабаян, Г. Варданян, Г. Зограбян, К. Давтян, Г. Торосян, А. Папян,** Известия НАН Армении, Физика, **53**, 363 (2018).
10. **А.М. Сирунян**. Развитие экспериментальных методов и исследования по ядерной физике на инжекторе ЕрФИ и элементарных частиц в международных центрах (CERN-LHC, DESY-H1, JINR), http://www.ru.convdocs.org/docs/index-235948.html
11. **I. Kerobyan, H. Marukyan,** J. Contemp. Phys., **55**, 8 (2020).
12. Cyclotron Based Production of Tc-99m. Iaea Radioisotopes and Radiopharmaceuticals Reports, no. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 9-14 (2017).
13. **A. Avetisyan et al.**, EPJ Web of Conferences, **93**, 08001 (2015).
14. **A. Avetisyan, R. Sargsyan, A. Melkonyan, M. Mkrtchyan et al.**, IJESIT **4**(3), 37 (2015).
15. https://www.iba-radiopharmasolutions.com/cyclotrons-equipment
16. https://www.elexcomm.com/product/539d84643beb6ec14b00000d

17. **S.G. Arutunian, M.R. Mailian, K. Wittenburg,** NIM A, **572**, 1022 (2007).
18. **S.G. Arutunian, A.V. Margaryan, G.S. Harutyunyan, E.G. Lazareva, M. Chung, D. Kwak, D.S. Gyulamiryan**, JINST, **16**, 1 (2021).
19. **M.A. Aginian, S.G. Arutunian, D. Choe, M. Chung, G.S. Harutyunyan, S.-Y. Kim, E.G. Lazareva, A.V. Margaryan,** J. Contemp. Phys., **52**, 110 (2017).
20. http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCatalogue.php?Language=E
21. **M. Chung, S.G. Arutunian, G.S. Harutyunyan, D. Kwak, E.G. Lazareva, A.V. Margaryan, M.A. Tumanyan.** 8th International Beam Instrumentation Conference, IBIC2019, Malmo, Sweden, Malmo, Sweden, 368-370 (2019).

ՏԱՏԱՆՎՈՂ ԼԱՐԵՐԻ ԿԱՅԱՆ C18 ՑԻԿԼՈՏՐՈՆԻ ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ՓՆՋԻ ՀՈՐԻԶՈՆԱԿԱՆ ԵՎ ՈՒՂՂԱՀԱՅԱՑ ՊՐՈՖԻԼՆԵՐԸ ՕԴՈՒՄ ՉԱՓԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Մ.Ա. ԱՂԻՆՅԱՆ, Ա.Պ. ԱՊՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ս.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Է.Գ. ԼԱԶԱՐԵՎԱ, Լ.Մ. ԼԱԶԱՐԵՎ, Ա.Վ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Լ.Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, Ռ.Կ. ԴԱԼԼԱՔՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ.Խ. ԷԼԲԱԿՅԱՆ, Գ.Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ.Ե. ԷԼԲԱԿՅԱՆ, M. CHUNG, D. KWAK

Հոդվածը ներկայացնում է C18 ցիկլոտրոնի պրոտոնային փնջի հորիզոնական և ուղղահայաց պրոֆիլների չափման առաջին փորձերի արդյունքները՝ օգտագործելով պրոֆիլային կայան, որը հիմնված է տատանվող լարի մոնիտորների վրա: Չափումները կատարվել են ցիկլոտրոնի փնջատարի ելքին տեղադրված հատուկ վակուումային պատուհանից պրոտոնային փնջի օդ դուրս գալու ժամանակ: Պրոֆիլները չափվել են պրոտոնի փնջի հոսանքի տարբեր արժեքների համար: Կայանը ցույց է տվել իր արդյունավետությունը ուժեղ խոտորումների առկայությամբ, որոնք առաջանում էին պրոտոնային փնջի պաշտպանիչ կապարի թիթեղների վրա ընկնելու պայմաններում:

VIBRATING WIRE STATION FOR HORIZONTAL AND VERTICAL PROFILING OF PROTON BEAM OF CYCLOTRON C18 IN AIR

M.A. AGINIAN, A.P. APRAHAMYAN, S.G. ARUTUNIAN, G.S. HARUTYUNYAN, E.G. LAZAREVA, L.M. LAZAREV, A.V MARGARYAN, L.A. SHAHINYAN, R.K DALLAKYAN, A.A. MANUKYAN, V.K. ELBAKYAN, G.A. HOVHANNISYAN, G.E. ELBAKYAN M. CHUNG, D. KWAK

The paper presents the results of the first experiments on measuring the horizontal and vertical profiles of the proton beam of the C18 cyclotron using a profiling station based on vibrating wire monitors. The measurements were performed at the proton beam exit into the air from a special vacuum window located at the end of the cyclotron beamguide. The profiles were measured for different values of proton beam current. The station showed its operability under the conditions of strong disturbances caused by the exposure of protective lead plates to the proton beam.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.464–469 (2021)

УДК 535.343.2

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ YAP:Yb С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ Li^+ И Hf^{4+}

К.Л. ОВАНЕСЯН[1*], М.В. ДЕРЗЯН[1], И.А. ГАМБАРЯН[1], А.А. НОВИКОВ[1], В.Э. КИСЕЛЬ[2], А.С. РУДЕНКОВ[2], Н.В. КУЛЕШОВ[2], А.Г. ПЕТРОСЯН[1]

[1]Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения
[2]Центр оптических материалов и технологий, БНТУ, Минск, Беларусь

[*]e-mail: khovhannisyan9@gmail.com

(Поступила в редакцию 7 июля 2021 г.)

В настоящей работе выращены монокристаллы ортоалюмината иттрия ($YAlO_3$) с активными ионами Yb^{3+} и дополнительными неизовалентными ионами Li^+ и Hf^{4+}. Для выяснения функциональной роли дополнительных примесей проведены сравнительные измерения спектральных характеристик кристаллов, в том числе кристаллов, подвергнутых гамма-облучению. На основе полученных результатов рассмотрены механизмы вхождения и компенсации заряда ионов Li^+ и Hf^{4+} в $YAlO_3$:Yb и показана эффективность использования этих примесей для получения кристаллов с низкой концентрацией вакансий и связанных с ними центров окраски.

1. Введение

Кристаллы ортоалюмината иттрия $YAlO_3$:Yb (YAP:Yb) со структурой перовскита относятся к числу активно исследуемых материалов для создания эффективных лазеров с диодной накачкой, излучающих в области 1 мкм [1–4]. Интерес к YAP:Yb обусловлен его хорошими тепломеханическими свойствами, высокой анизотропией и относительно высокими сечениями поглощения и излучения. Несмотря на то, что YAP имеет ограниченную область устойчивости (1875-1835°C) [5], крупные кристаллы лазерного качества могут быть получены расплавными методами [6]. Ионные радиусы Yb^{3+} (r_{VIII} = 0.985 Å) и Y^{3+}(r_{VIII} = 1.019 Å) [7] близки, поэтому коэффициент распределения Yb^{3+} в YAP близок к единице и концентрация Yb^{3+} по длине кристалла изменяется незначительно. Различие атомных масс и ионных радиусов Yb^{3+} и Y^{3+} ведет к некоторому уменьшению теплопроводности активированных кристаллов (10.0 Вт/м·К для YAP и 8.3 Вт/м·К для 5ат.% Yb:YAP, по оси <b>) [8].

Достигнутые на кристаллах YAP:Yb (2 ат.%) при диодной накачке параметры лазерной генерации в непрерывном режиме (8 Вт) и в режиме ультракоротких импульсов показали их высокую перспективность [2–4]. Параметры лазерной генерации в значительной степени зависят от совершенства

кристаллов. Дефекты в кристаллах YAP возникают вследствие структурной разупорядоченности, нестехиометрии, наличия примесей различного типа (неконтролируемых, активаторных, дополнительных) [9,10]. Возможность формирования неэквивалентных замещений (антисайт дефектов), преимущественно типа Y_{Al}^{3+} (ионы Y^{3+} на местах Al^{3+}) и сложных дефект-комплексов в их окрестности было показано в расчетах энергий образования различных типов дефектов в этой структуре [11–16], и которые были идентифицированы экспериментально методом ядерного магнитного резонанса [17,18]. Фото- и гамма-индуцированные центры окраски в YAP, в том числе с редкоземельными ионами, и эффекты термообработки в различных средах изучены в [19–22].

Антисайт дефекты Y^{3+}_{Al} вблизи анионных вакансий, изолированные катионные вакансии, O^- центры, и связанные с анионными вакансиями F-центры обуславливают широкие полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, длинноволновые края некоторых из которых достигают ИК области и дают вклад в остаточное поглощение на длине волны генерации, увеличивая тепловую нагрузку. Измеренное в [3] остаточное поглощение в YAP:Yb на длине волны 700 нм в зависимости от метода и условий выращивания кристаллов лежит в области 0.005–0.14 $см^{-1}$. Отметим также, что потери энергии могут иметь место и при образовании состояний Yb^{2+}, вследствие переноса энергии в парах Yb^{3+}–Yb^{2+} в процессе возбуждения (см. [23] и ссылки в ней).

Одним из способов уменьшения концентрации вакансий и связанных с ними центров окраски является введение в кристалл дополнительных неизовалентных примесей. В [24] исследованы сцинтилляционые кристаллы YAP:Ce с дополнительными ионами Zr^{4+}, которые замещают позиции ионов Y^{3+} и вносят избыточный заряд в катионную подрешетку. Время затухания сцинтилляции в этих кристаллах сокращается благодаря компенсации дырочных центров связанных с Y-узлами, а также снижению концентрации электронных ловушек, обусловленных анионными вакансиями. Некоторое улучшение временных параметров сцинтилляции достигнуто в кристаллах $(LuY)AlO_3$:Ce при ведении ионов Hf^{4+} или Zr^{4+} [25]. В [26,27] показано, что ионы Li^+ в различных кристаллах структурного типа граната ведут себя неодинаково: при введении в гранат $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce ионы Li^+ замещают узлы Lu^{3+} и вносят дефицит положительного заряда, который частично компенсируется переходами $Ce^{3+}\rightarrow Ce^{4+}$, а в гранате $Y_3Al_5O_{12}$:Ce,Li ионы Li занимают междоузельные позиции и не взаимодействуют с ионами Ce^{3+}, а компенсация заряда достигается за счет уменьшения концентрации анионных вакансий.

В настоящей работе выращены и исследованы кристаллы YAP:Yb с дополнительными ионами Li^+ и Hf^{4+}. Для анализа механизмов вхождения и функциональной роли этих примесей проведены сравнительные измерения спектральных параметров кристаллов, в том числе кристаллов после воздействия гамма-облучения.

2. Методика эксперимента

Выращивание кристаллов YAP:Yb, YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) [28]. В качестве исходных компонент использовались оксиды Y_2O_3, Al_2O_3 и Yb_2O_3 чистотой 99.99%, а также Li_2CO_3 и HfO_2 чистотой 99.9%. Концентрация иттербия в расплавах составляла 2 ат.%, а концентрации лития и гафния – 50 и 75 ppm. Кристаллизация проводилась в молибденовых контейнерах диаметром 12–14 мм в атмосфере Ar/H_2 (10 об.% H_2) при скоростях вытягивания 2–2.5 мм/час. Полученные при оптимизированных условиях кристаллы были однофазны, прозрачны и бесцветны. Оптическое качество контролировалось с использованием излучения зеленого лазера и поляризационного микроскопа МПС-2. Из полученных кристаллов были изготовлены оптически полированные пластины толщиной 0.5 и 2 мм, которые не содержали двойников и видимых твердых включений. Облучение образцов проводилось в кольцевом источнике гамма-излучения ^{60}Co при 300 K дозой 1 кГр (энергия фотона 1.25 МэВ, скорость дозы 0.13 Гр/сек). Спектры поглощения до и после облучения измерялись в области 190–1100 нм на спектрофотометре Specord200+.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 1a приведены спектры поглощения кристаллов YAP и YAP:Yb, в области 190–1100 нм. В YAP в области 200–320 нм наблюдаются широкие перекрывающиеся полосы, природа которых связана в основном с F-центрами и остаточными примесями (см. [3] и ссылки в ней). При введении в решетку YAP ионов Yb^{3+} наблюдается сильное увеличение интенсивности полос поглощения на 200, 228, 236 нм и улучшение прозрачности в области 250–320 нм. Широкая полоса с максимумом на 228 нм (полоса G_2 на вкладке Рис.1a) связана с переходами с

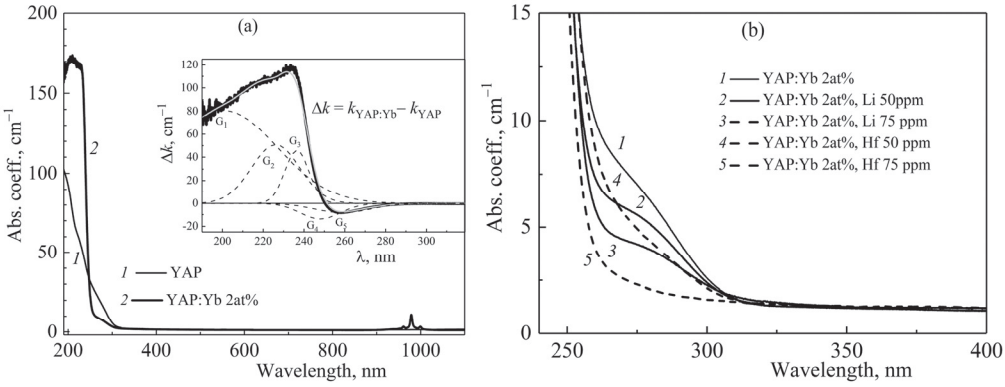

Рис.1. Спектры поглощения кристаллов YAP и YAP:Yb (на вкладке показано разложение разностного спектра поглощения в области 200–300 нм) (a) и серии кристаллов YAP:Yb 2ат% с различным примесным составом в области 260–400 нм (b).

основного состояния $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} на состояния переноса заряда [29]. Понижение интенсивности полос поглощения в области 250–320 нм можно отнести к присутствию ионов Yb^{3+}, которые являются ловушками электронов и снижают вероятность их захвата анионными вакансиями и остаточными примесями с переменной валентностью. Максимумы полос поглощения, связанных с переходами $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}, лежат на 932, 960, 980 и 998 нм.

Введение в YAP:Yb дополнительных ионов Li^+ и Hf^{4+} ведет к повышению прозрачности в области 260–320 нм, причем ионы Hf^{4+} при концентрации 75 ppm практически полностью подавляют поглощение в этой области (Рис.1b). Исходя из размерных факторов, ионы Hf^{4+} в решетке YAP занимают позиции Y^{3+} и компенсация избыточного заряда (при выбранной концентрации Hf^{4+}) может идти за счет уменьшения анионных вакансий. В случае замещения ионами Li^+ узлов решетки, дефицит положительного заряда должен компенсироваться за счет увеличения концентрации анионных вакансий. Однако, в кристаллах YAP:Yb,Li (по сравнению с YAP:Yb) наблюдается уменьшение интенсивности поглощения, что свидетельствует об уменьшении концентрации дефект-центров, связанных с анионными вакансиями [30]. Поэтому можно предположить, что ионы Li^+ располагаются в междоузельных позициях с компенсацией заряда за счет анионных вакансий. Таким образом, несмотря на различие в механизмах вхождения ионов Li^+ и Hf^{4+} в решетку YAP, их функциональная роль (при выбранных концентрациях) оказывается одинаковой и состоит в снижении концентрации анионных вакансий.

На рис.2 приведены разностные спектры поглощения кристаллов YAP:Yb, YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf после гамма-облучения. Как видно, облучение приводит к появлению дополнительного поглощения в области 285–800 нм во всех кристаллах и уменьшению поглощения в области 250–285 нм. В кристалле YAP:Yb,Li наблюдается сильное уменьшение интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом на длине волны около 275 нм и небольшое

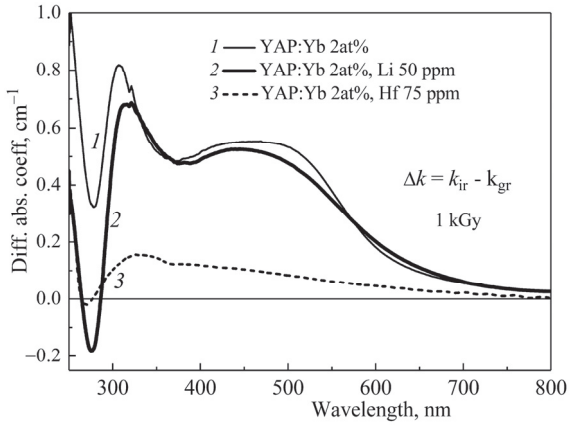

Рис.1. Разностные спектры поглощения после гамма-облучения кристаллов YAP:Yb, YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf.

увеличение в области 285–800 нм. Кристаллы YAP:Yb,Hf значительно менее чувствительны к воздействию гамма-излучения. Характер изменения наведенного поглощения в этих кристаллах аналогичен наблюдаемому в [30].

Следует отметить, что ионы Hf^{4+} в YAP:Yb, кроме отмеченной функции, могут для компенсации заряда стимулировать валентные переходы $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ и приводить к дополнительным потерям энергии [23]. С учетом этого, введение ионов Li^{+} в YAP:Yb может оказаться более предпочтительным, однако окончательные выводы могут быть сделаны после сравнительных исследований лазерной генерации этих кристаллов.

4. Заключение

Введение в кристаллы YAP:Yb дополнительных неизовалентных примесей Li^{+} и Hf^{4+} приводит к улучшению прозрачности кристаллов в ультрафиолетовой области спектра. На этой основе и по результатам облучения кристаллов предложено, что ионы Li^{+} занимают в решетке междоузельные положения и снижают концентрацию анионных вакансий и связанных с ними центров окраски. При выбранных концентрациях, ионы Hf^{4+} замещают в решетке YAP позиции Y^{3+}, а избыточный положительный заряд компенсируется анионными вакансиями. Несмотря на различие в механизмах вхождения ионов Li^{+} и Hf^{4+} в решетку YAP, их функциональная роль одинакова и в обоих случаях ведет к снижению концентрации дефектов и связанных с ними центров окраски.

Настоящая работа проведена при поддержке Госкомитета по науке Республики Армения (грант 18BL-015) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант F19ARM-006).

ЛИТЕРАТУРА

1. **G. Boulon, Y. Guyot, H. Canibano, S. Hraiech, A. Yoshikawa.** J. Opt. Soc. Am., **25**, 884 (2008).
2. **V.K. Kisel, S.V. Kurilchik, A.S. Yasukevich, et al.** Optics Lett., **33**, 2194 (2008).
3. **К.Л. Ованесян, М.В. Дерзян, А.В. Еганян, и др.** Изв. НАН Армении, Физика, **55**, 184 (2020).
4. **A. Rudenkov, V. Kisel, A. Yasukevich, et al.** Devices and Methods of Measurements, **11**, 179 (2020).
5. **N.A. Toropov, Y.A. Bondarev, F.A. Galakhov, et al.** Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim., **7**, 1158 (1964).
6. **M.J. Weber, M. Bass, K. Andringa, et al.** Appl. Phys. Lett., **15**, 342 (1969).
7. **R.D. Shannon.** Acta Cryst. A, **32,** 751 (1976).
8. **R.L. Aggarwal, D.J. Ripin, J.R. Ochoa, T.Y. Fan.** J. Appl. Phys. B, **98**, 103514 (2005).
9. **A. Vedda, M. Fasoli, M. Nikl, et al.** Phys. Rev. B, **80**, 045113 (2009).
10. **A. Matkovski, A. Durygin, A. Suchocki, et al.** Opt. Mater., **12,** 75 (1999).
11. **M. Kuklja.** J. Phys.: Condens. Matter., **12,** 2953 (2000).

12. **L. Ning, W. Cheng, C. Zhou, C. Duan, Y. Zhang.** J. Phys. Chem. C, **118**, 19940 (2014).
13. **M. Fu, T. Liu, X. Lu, J. Li, Z. Ma.** Comput. Mater. Sci., **141**, 127 (2018).
14. **J. Chen, G. Zhao, D. Cao, H. Li, S. Zhou.** Comput. Mater. Sci., **46,** 225 (2009).
15. **C.R. Stanek, M.R. Levy, K.J. McClellan et al.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B, **266**, 2657 (2008).
16. **A.P. Patel, C. R. Stanek, R. W. Grimes.** Phys. Status Solidi B, **250**, 1624 (2013).
17. **V.V. Laguta, M. Nikl, A. Vedda, et al.** Phys. Rev., B, **80**, 045114 (2009).
18. **M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda.** phys. stat. sol. (a), **204**, 683 (2007).
19. **F. Wallrafen, V. Grabovski, I. Solski.** Optical Materials **12,** 75 (1999).
20. **X. Zeng, G. Zhao, J. Xu, H. Li, X. He.** Phys. Status Solidi A, **202**, 1129 (2005).
21. **Y. Dong, J. Xu, G. Zhou et al.** Phys. Status Solidi A, **204**, 608 (2007).
22. **J. Chen, G. Zhao, Q. Dong, Y. Ding.** J. Alloys and Compounds**, 506,** 500 (2010).
23. **M. Chaika, O. Vovk, G. Mancardi, R. Tomala, W. Strek.** Opt. Mater, **101,** 109774 (2020).
24. **M. Nikl, J.A. Mares, J. Chval, et al.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, **486,** 250 (2002).
25. **A. Petrosyan, M. Derdzyan, K. Ovanesyan, et al.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, **571**, 125 (2007).
26. **M.V. Derdzyan, K.L. Hovhannesyan, A.V. Yeganyan, et al.** CrystEngComm**, 20**, 1520 (2018).
27. **K.L. Hovhannesyan, M.V. Derdzyan, A. Novikov, A.G. Petrosyan, C. Dujardin.** Phys. Status. Solidi B, **2000**243 (2020).
28. **A.A. Chernov, E.I. Givargizov, Kh.S. Bagdasarov, et al.** Modern Crystallography III. Crystal Growth, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
29. **L. Van Pieterson, M. Heeroma, E. De Heer, A. Meijerink.** J. Lumin., **91**, 177 (2000).
30. **M. Nikl, E. Mihokova, V. Laguta, et al.** Proc. SPIE, **6586**, 65860E (2007).

SPECTRAL PROPERTIES OF YAP:Yb LASER CRYSTALS WITH ADDITIONAL Li^{+} AND Hf^{4+} IONS

K.L. HOVHANNESYAN, M.V. DERDZYAN, I.A. GHAMBARYAN, A.A. NOVIKOV, V.E. KISEL, A.S. RUDENKOV, N.V. KULESHOV, A.G. PETROSYAN

In the present work single crystals of yttrium orthoaluminate ($YAlO_3$) activated with Yb^{3+} ions and additional non-isovalent Li^{+} and Hf^{4+} impurities were grown. Comparative measurements of spectral characteristics of crystals including those exposed to gamma-ray irradiation were carried out to reveal the functional role of additional impurities. On the basis of the results obtained, the mechanisms of incorporation and charge compensation mechanisms of Li^{+} and Hf^{4+} ions in $YAlO_3$:Yb are considered and the efficiency of using these impurities is shown to obtain crystals with a low concentration of anion vacancies and associated color centers.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.470–483 (2021)

УДК 681.787; 21.396.67

К ЗАДАЧЕ ОПИСАНИЯ ВОЛНОВОГО ПОЛЯ СИСТЕМЫ ТОЧЕЧНЫХ КОГЕРЕНТНО ИЗЛУЧАЮЩИХ ИСТОЧНИКОВ

А.Ж. ХАЧАТРЯН*

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

*e-mail: ashot.khachatrian@gmail.com

(Поступила в редакцию 23 сентября 2021 г.)

В работе развивается последовательный подход для описания скалярного волнового поля, генерированного системой точечных когерентно излучающих источников. В частности, обсуждается задача о максимумах и минимумах интенсивности суперпозиционного поля при условиях дифракции Фраунгофера. Исследована задача определения порядкового номера максимумов волнового поля. Проведено обобщение классического результата, относящегося к интерференции, когда на двух источниках присутствует начальный сдвиг фаз.

1. Введение

Как известно, одной из базовых задач теории дифракции является задача исследования волнового поля, генерированного системой когерентных источников. В случае скалярного поля когерентно излучающих точечных источников, когда в пространстве нет отражающих волновой процесс поверхностей, вопрос формулируется следующим образом. Пусть имеется система из N излучающих сферические волны точечных источников. Так как пренебрежение размерами излучателей, по сути, будет означать, что возбужденный ими волновой процесс на них самых очень слабо рассеивается, то суперпозиционное поле может быть описано следующем выражением:

$$U(\mathbf{R},t)=\sum_{j=1}^{N}\frac{a_0}{L_j}\cos\left[\omega t-kL_j+\gamma_j\right], \tag{1}$$

где L_j есть расстояние от j – ого источника до точки наблюдение, а вектор $\mathbf{R}$ будет указывать пространственное положение точки наблюдения. Величины a_0, γ_j соответствуют амплитуде и начальным фазам излучения источников, а параметры ω, k частоте и волновому числу генерированного поля. Далее, для определённости, мы будем полагать, что для волнового процесса выполняется линейный закон дисперсии;

$$\omega/k=c,\ k=2\pi/\lambda, \tag{2}$$

где c и λ есть скорость и длина волны, соответственно.

Вся вышеотмеченная задача заключается в исследовании выражения (1), в

частности, в определении тех точек пространства, в которых колебания происходят с максимальным и минимальным возможными значениями амплитуды. Ясно, что положения данных точек будет зависеть от пространственного положения источников, а также от γ_j, т.е. начальных фаз колебаний. Заметим, что разность начальных фаз может соответствовать тем случаям, когда возбуждение источников системы индуцируется влиянием некоевого первичного волнового поля. Так, например, при дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, когда проникающий в объём кристалла первичный рентгеновский луч, приводит к возбуждению на атомах решетки вторичных волн. Как известно, в этом случае разность хода волн от различных атомов определяется не только их взаимным расположением, но и направленностью первичного пучка [1–5].

В общем виде исследование выражения (1) довольно затруднительно, разве что когда $N = 2$, что соответствует всем хорошо известному случаю интерференции или случай дифракционной решетки, когда $N >> 1$ и излучатели расположены на одной прямой линии [6,7]. Однако, если ограничится рассмотрением волнового поля только в определенных точках и при этом налагать определенные условия на параметры задачи, то, как известно, можно прийти к более упрощенной и вместе с тем сохраняющей главные особенности дифракции форме записи выражения (см., например, [8–14]).

В целом представленная работа посвящена исследованию выражения суперпозиционного поля (1) и ее рассмотрению, в так называемых картинах Френеля и Фраунгофера. Ниже мы проводим обсуждение задачи по возможности в общем виде, и здесь основной упор делается на изначальном рассмотрении полей одиночных источников в соответствующих картинах, т.е. в сильно упрощенном виде.

2. Постановка задачи

Пусть система источников расположена возле некоторой точки O, которую мы будем называть центром области источников. Обозначим посредством

$$\mathbf{d}_j \ (j = 1, 2, \cdots, N) \tag{3}$$

пространственные вектора, соединяющие точку O с источниками (см. Рис.1). С точкой O мы будем связывать начало прямоугольной системы координат.

Пусть наблюдения проводятся внутри некоторой области. Выберем внутри области наблюдения некоторую точку O' и назовём ее центральной точкой наблюдения. Назовем прямую линию, проведенную через точки OO', главной осью наблюдения, а расстояние между точками O и O' средним расстоянием наблюдения. Введем также главный вектор наблюдения $\mathbf{R}_0$, с началом и концом в точках O и O', соответственно. Для модуля вектора $\mathbf{R}_0$ примем также обозначение:

$$L = \left|\mathbf{R}_0\right|. \tag{4}$$

Обозначим связующий точку O' с точкой наблюдения вектор посредством $\boldsymbol{\rho}$. Он будет указывать смещение точки наблюдения по отношению к центральной точке наблюдения;

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0. \tag{5}$$

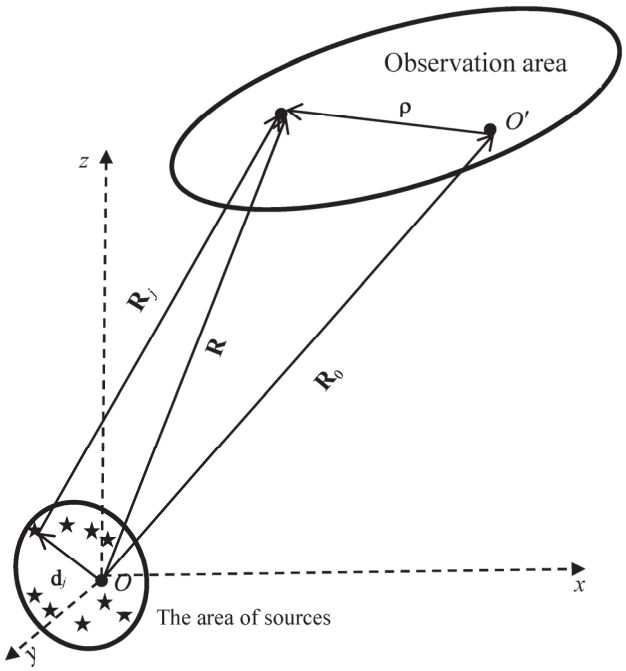

Рис.1. Схема дифракционного опыта, где обозначены область источников и область наблюдения, а также указаны необходимые для описания векторы.

Пусть вектор $\mathbf{R}_j$ связывает j-ый источник с точкой наблюдения. Тогда из выражения (1) следует, что

$$L_j = \left|\mathbf{R}_j\right|. \tag{6}$$

Из Рис.1 легко установить, что

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R} - \mathbf{d}_j = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\rho} - \mathbf{d}_j. \tag{7}$$

Представим вектора $\mathbf{R}$, $\boldsymbol{\rho}$, $\mathbf{d}_j$ в виде суммы векторов параллельных $\mathbf{R}_\parallel$, $\boldsymbol{\rho}_\parallel$, $\mathbf{d}_\parallel^j$ и перпендикулярных $\mathbf{R}_\perp$, $\boldsymbol{\rho}_\perp$, $\mathbf{d}_\perp^j$ к главному вектору наблюдения $\mathbf{R}_0$;

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_\parallel + \mathbf{R}_\perp,\ \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}_\parallel + \boldsymbol{\rho}_\perp,\ \mathbf{d}_j = \mathbf{d}_\parallel^j + \mathbf{d}_\perp^j. \tag{8}$$

Из (7), (8) следует, что

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\rho}_\parallel - \mathbf{d}_\parallel^j + \boldsymbol{\rho}_\perp - \mathbf{d}_\perp^j, \tag{9}$$

$$\mathbf{R}_\parallel = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\rho}_\parallel,\ \mathbf{R}_\perp = \boldsymbol{\rho}_\perp. \tag{10}$$

Заметим, что параллельность векторов $\mathbf{R}_\parallel$, $\boldsymbol{\rho}_\parallel$, $\mathbf{d}_\parallel^j$ с $\mathbf{R}_0$ автоматически означает, что данные вектора параллельны также друг другу, в то время как перпендикулярность векторов $\mathbf{R}_\perp$ ($\boldsymbol{\rho}_\perp$) и $\mathbf{d}_\perp^j$ к вектору $\mathbf{R}_0$, не означает, что они перпендикулярны друг к другу.

Введем на оси наблюдения единичный безразмерный вектор $\mathbf{e}_\parallel$, указывающий главное направление наблюдения. Тогда для введенных выше векторов $\mathbf{R}_0$, $\boldsymbol{\rho}_\parallel$, $\mathbf{d}_\parallel^j$ можем написать:

$$\mathbf{R}_\parallel = R_\parallel \mathbf{e}_\parallel,\ \boldsymbol{\rho}_\parallel = \rho_\parallel \mathbf{e}_\parallel,\ \mathbf{d}_\parallel^j = d_\parallel^j \mathbf{e}_\parallel,\ \mathbf{R}_0 = R_0 \mathbf{e}_\parallel. \tag{11}$$

Заметим, что величины $R_{\|}$, R_0, $\rho_{\|}$, $d_{\|}^j$ могут быть как положительными, так и отрицательными, т.е. они являются компонентами векторов $R_{\|}, \mathbf{R}_0$, $\boldsymbol{\rho}_{\|}$, $\mathbf{d}_{\|}^j$ в главном направлении наблюдения.

Введем также ортогональные друг другу единичные векторы $\mathbf{e}_{\perp}^1$, $\mathbf{e}_{\perp}^2$ для поперечной к главному направлению наблюдения плоскости;

$$\mathbf{e}_{1\perp} \cdot \mathbf{e}_{2\perp} = \mathbf{e}_{1\perp}\mathbf{e}_{\|} = \mathbf{e}_{2\perp}\mathbf{e}_{\|} = 0 . \tag{12}$$

Используя введенные векторы для векторов $\boldsymbol{\rho}_{\perp}$, $\mathbf{d}_{\perp}^j$ можем написать:

$$\boldsymbol{\rho}_{\perp} = \rho_{1\perp}\mathbf{e}_{1\perp} + \rho_{2\perp}\mathbf{e}_{2\perp} , \ \mathbf{d}_{\perp}^j = d_{1\perp}^j\mathbf{e}_{1\perp} + d_{2\perp}^j\mathbf{e}_{2\perp} \tag{13}$$

и следовательно

$$\rho_{\perp}^2 = \rho_{1\perp}^2 + \rho_{2\perp}^2 , \ \left(d_{\perp}^j\right)^2 = \left(d_{1\perp}^j\right)^2 + \left(d_{2\perp}^j\right)^2 . \tag{14}$$

Из первого векторного равенства (9) (см., также (6)) вытекает, что

$$L_j = \sqrt{(R_0 + \rho_{\|} - d_{\|}^j)^2 + \rho_{\perp}^2 + (d_{\perp}^j)^2 - 2\boldsymbol{\rho}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^j} , \tag{15}$$

Заметим, что согласно (13)

$$\boldsymbol{\rho}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^j = \rho_{1\perp}d_{1\perp}^j + \rho_{2\perp}d_{2\perp}^j . \tag{16}$$

Так как в соответствии с (10)

$$R_{\|} = R_0 + \rho_{\|} , \ R_{\perp} = \rho_{\perp} , \tag{17}$$

то (15) также может быть записано в виде:

$$L_j = \sqrt{(R_{\|} - d_{\|}^j)^2 + R_{\perp}^2 + (d_{\perp}^j)^2 - 2\mathbf{R}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^j} . \tag{18}$$

Как видно из выражения (15), даже в случае одного источника рассмотрение волнового поля, помимо частоты ω и среднего расстояния наблюдения R_0, включает еще пять параметров: $\rho_{\|}$, $d_{\|}^j$, $\rho_{\perp}$, $d_{\perp}^j$ и угол между векторами $\boldsymbol{\rho}_{\perp}$, $\mathbf{d}_{\perp}^j$. Это свидетельствует о том, что при наличии уже нескольких источников характер поля будет весьма запутанным и поэтому, в общем виде, задача может быть рассмотрена только численно. Как уже отмечалось выше, при определенных условиях вид суперпозиционного поля может быть очень сильно упрощен, что в целом ряде случаев позволяет проводить качественные суждения и получать аналитические результаты.

В соответствии с вышесказанным, ниже мы будем рассматривать волновое поле при условиях Френеля Фраунгофера, когда каждая из сферических волн может быть заменена «плоской». Рассмотрение целесообразно начать с поля одного источника.

3. Поле точечного источника в картинах Френеля и Фраунгофера

Рассмотрим поле одиночного источника и будем по отдельности разбирать по отношению к главному направлению наблюдения (см. (8)) ее продольную и поперечную пространственные зависимости:

$$U_j(\mathbf{R},t) = U_j(\mathbf{R}_{\|} + \mathbf{R}_{\perp},t) = \frac{a_0}{L_j}\cos\left[\omega t - kL_j + \gamma_j\right]. \tag{19}$$

Согласно (18) данное выражение может быть записано также в виде:

$$U_j(\mathbf{R},t)=\frac{a_0\cos\left[\omega t+\gamma_j-k\sqrt{(R_\parallel-d_\parallel^j)^2+R_\perp^2+(d_\perp^j)^2-2\mathbf{R}_\perp\mathbf{d}_\perp^j}\right]}{\sqrt{(R_\parallel-d_\parallel^j)^2+R_\perp^2+(d_\perp^j)^2-2\mathbf{R}_\perp\mathbf{d}_\perp^j}}. \qquad (20)$$

Пусть наблюдение производится при условиях, когда

$$\left|R_\perp\right|,\left|d_\perp^j\right|<<\left|R_\parallel-d_\parallel^j\right|. \qquad (21)$$

Эти условия будут означать, что направление наблюдения близко к главному направлению направления, т.е. угол между векторами $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}_0$ (угол визирования) мал. Т.к. согласно (17) $R_\parallel=R_0+\rho_\parallel$, то (21) может быть также записано в виде:

$$\left|R_\perp\right|,\left|d_\perp^j\right|<<\left|R_0+\rho_\parallel-d_\parallel^j\right|. \qquad (22)$$

Как ясно следует из неравенства (22), если продольные размеры области источников и области наблюдения много меньше среднего расстояния наблюдения, т.е.

$$\left|\rho_\parallel\right|,\ \left|d_\parallel^j\right|<<\left|R_0\right|, \qquad (23)$$

то из условия (21) будет следовать, что характерные поперечные размеры области источников и области наблюдения малы по сравнению со средним расстоянием наблюдения;

$$\left|R_\perp\right|,\left|d_\perp^j\right|<<\left|R_0\right|. \qquad (24)$$

Разложим теперь амплитудную часть поля (19), т.е. выражение

$$\frac{a_0}{L_j}=\frac{a_0}{\sqrt{(R_\parallel-d_\parallel^j)^2+R_\perp^2+(d_\perp^j)^2-2\mathbf{R}_\perp\mathbf{d}_\perp^j}} \qquad (25)$$

в ряд Тейлора по степеням безразмерной величины:

$$\delta_j=\frac{R_\perp^2+(d_\perp^j)^2-2\mathbf{R}_\perp\mathbf{d}_\perp^j}{(R_\parallel-d_\parallel^j)^2}. \qquad (26)$$

Заметим, что согласно (21) значение данной дроби являться малой величиной:

$$\delta_j<<1. \qquad (27)$$

Ограничиваясь только несколькими первыми членами, выражение (25) может быть рассмотрено в виде:

$$\frac{a_0}{L_j}\approx\frac{a_0}{\left|R_\parallel-d_\parallel^j\right|}\left(1-\frac{1}{2}\delta_j+\frac{3}{8}\delta_j^2-\cdots\right). \qquad (28)$$

Тогда с учетом (27) из (28) можем написать:

$$\frac{a_0}{L_j}\approx\frac{a_0}{\left|R_\parallel-d_\parallel^j\right|}=\frac{a_0}{\left|R_0+\rho_\parallel-d_\parallel^j\right|}. \qquad (29)$$

Если помимо условия (23) имеет место также условие (24), то полученное выражение (29) принимает вид (см. (4)):

$$\frac{a_0}{L_j}\approx\frac{a_0}{L}. \qquad (30)$$

Как следует из данного равенства при условиях, когда поперечные и продольные размеры области источников и области наблюдения много меньше среднего расстояния наблюдения (см. (24) и (23)), то амплитуды волн приходящих в точку наблюдения от разных источников могут считаться равными друг другу.

Рассмотрим теперь вопрос о возможности упрощения фазы волнового поля точечного источника (19), а именно ее пространственно зависимой части

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = kL_j\,. \tag{31}$$

Легко увидеть, что для этого помимо налагаемых на пространственные параметры задачи условий (23), (24) требуется еще дополнительные предположения. Действительно, т.к. $\varphi_j(\mathbf{R})$ фигурирует в аргументе осцилляционной функции, в данном случае косинуса, то при изменении параметров задачи изменение фазы должно быть незначительным;

$$\varphi_j(\mathbf{R}) - \varphi_j(\mathbf{R}_0) << 2\pi\,, \tag{32}$$

где

$$\varphi_j(\mathbf{R}_0) = kR_0\,. \tag{33}$$

Воспользовавшись формулой (18) и (26) (см., также (20)), запишем (31) в виде:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = k\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right|\sqrt{1+\delta_j} \tag{34}$$

и разложим данное выражение снова по степеням безразмерной величины δ (26);

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = k\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right|\left(1 + \frac{\delta_j}{2} - \frac{\delta_j^2}{8} + \cdots\right). \tag{35}$$

Введя обозначение

$$\sigma_j = k\delta_j = k\,\frac{R_{\perp}^2 + (d_{\perp}^j)^2 - 2\mathbf{R}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^j}{\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right|} \tag{36}$$

для (35) можем написать:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = k\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right| + \frac{1}{2}\sigma_j - \frac{1}{8k\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right|}\sigma_j^2 + \cdots. \tag{37}$$

В теории дифракции величину σ_j (36) принято называть волновым параметром (см. ниже). При условии $\sigma_j \sim 2\pi$ суперпозиционное поле будет соответствовать картине Френеля, если же $\sigma_j << 2\pi$, то картине Фраунгофера. Воспользовавшись (36), а также связью (2), условие выполнения картины Фраунгофера может быть записано в виде:

$$\frac{R_{\perp}^2 + (d_{\perp}^j)^2 - 2\mathbf{R}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^j}{\lambda\left|R_{\|} - d_{\|}^j\right|} << 1\,. \tag{38}$$

Обозначим посредством $\overline{d}_{\perp}$ и $\overline{\rho}_{\perp}$ величины, ограничивающие поперечные линейные размеры области источников и области наблюдения, соответственно;

$$\left|d_{\perp}^j\right| \le \overline{d}_{\perp} \;\text{ и }\; \left|R_{\perp}\right| \le \overline{\rho}_{\perp}\,. \tag{39}$$

Наряду с этим введем также следующие определения:

$$p_d^{\perp} = \frac{\overline{d}_{\perp}}{\sqrt{\lambda\left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right|}},\ p_{\rho}^{\perp} = \frac{\overline{\rho}_{\perp}}{\sqrt{\lambda\left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right|}}. \tag{40}$$

Безразмерные величины $p_d^{\perp}$, $p_{\rho}^{\perp}$, также как и величину σ_j, мы будем называть волновыми параметрами. Согласно (40) $p_d^{\perp}$ будет поперечным волновым параметром области источников, а $p_{\rho}^{\perp}$ волновым параметром области наблюдения. Легко увидеть, что если одновременно

$$p_d^{\perp} << 1 \text{ и } p_{\rho}^{\perp} << 1, \tag{41}$$

то условие (38) будет выполняться автоматически. Следовательно, при малости значений поперечных волновых параметров области источников и области наблюдения мы будем фиксировать картину Фраунгофера. Последнее будет означать, что в разложении фазы точечного источника (37) можно ограничиться только первыми двумя членами:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = \left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right| k + \frac{R_{\perp}^2 + (d_{\perp}^{j})^2 - 2\mathbf{R}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^{j}}{\left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right|}\frac{k}{2}. \tag{42}$$

Если же

$$p_d^{\perp} \sim 1 \text{ и } p_{\rho}^{\perp} \sim 1, \tag{43}$$

то картина поля будет носить Френелевский характер.

Как следует из формул (40) и (42), при условии (23), т.е. когда $\left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right| \approx \left|R_0\right| = L$ для волновых параметров и фазы сферической волны могут быть использованы следующие выражения:

$$p_d^{\perp} = \frac{\overline{d}_{\perp}}{\sqrt{\lambda L}} = \sqrt{\frac{k}{2\pi L}}\overline{d}_{\perp},\ p_{\rho}^{\perp} = \frac{\overline{\rho}_{\perp}}{\sqrt{\lambda L}} = \sqrt{\frac{k}{2\pi L}}\overline{\rho}_{\perp}, \tag{44}$$

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = \left|R_{\parallel} - d_{\parallel}^{j}\right| k + \frac{R_{\perp}^2 + (d_{\perp}^{j})^2 - 2\mathbf{R}_{\perp}\mathbf{d}_{\perp}^{j}}{L}\frac{k}{2}. \tag{45}$$

Полученное выражение (42) фазы сферической волны в картине Фраунгофера во многом схоже с выражением фазы плоской волны. Для того чтобы понять схожесть и различие, представим, что источник расположен в центре прямоугольной системы координат;

$$(d_{\parallel}^{j} = 0,\ d_{\perp}^{j} = 0).$$

Как следует из формулы (42), в этом случае, фаза сферической волны в картине Фраунгофера принимает вид:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = \left|R_{\parallel}\right| k + \frac{R_{\perp}^2}{\left|R_{\parallel}\right|}\frac{k}{2}. \tag{46}$$

Обозначим посредством $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$ единичные безразмерные векторы, определяющие положительные направления осей X, Y, Z;

$$\mathbf{R} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z. \tag{47}$$

Заметим, что при любых условиях фаза испущенной из начала координат сферической волны определяется выражением:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = k\sqrt{z^2 + x^2 + y^2}\ . \tag{48}$$

Пусть, главным направлением наблюдения будет ось Z. Тогда согласно (12)–(14) можем написать, что

$$\mathbf{e}_{1\perp} = \mathbf{e}_x\ ,\ \mathbf{e}_{2\perp} = \mathbf{e}_y \ \text{ и } \ \mathbf{e}_{\|} = \mathbf{e}_z\ . \tag{49}$$

Тогда, для продольной и поперечных составляющих радиус вектора точки наблюдения $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\|} + \mathbf{R}_{\perp}$ (см. (8)) можем написать:

$$\mathbf{R}_{\|} = R_{\|}\mathbf{e}_{\|} = z\mathbf{e}_z\ ,\ \mathbf{R}_{\perp} = R_{1\perp}\mathbf{e}_{1\perp} + R_{2\perp}\mathbf{e}_{2\perp} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y\ ,$$

и, следовательно,

$$R_{\|} = z\ ,\ \ R_{1\perp} = x\ ,\ \ R_{2\perp} = y\ ,\ \ R_{\perp}^2 = x^2 + y^2\ . \tag{50}$$

Пологая для определенности $z > 0$ (заметим, что согласно (48) фаза является положительной величиной), с учетом (50) для (46) получим:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = zk + \frac{1}{2}\frac{x^2 + y^2}{z}k\ . \tag{51}$$

Как ясно следует, из данного выражения, полного разделения фазы по координатным переменным в картине Фраунгофера не происходит. Однако, если на оси Z наблюдение проводиться возле некоторой точки, т.е. $z = R_0 + \Delta z$, причем $|\Delta z| << |R_0| = L$, то выражение фазы (51) принимает вид:

$$\varphi_j(\mathbf{R}) = zk + \frac{1}{2}\frac{x^2 + y^2}{L}k\ . \tag{52}$$

Как видно из выражения (52), в данном случае фаза плоской волны в картине Фраунгофера распадается на три слагаемых, каждое из которых зависит только лишь от одной пространственной переменной. Однако, два последних слагаемых зависят от пространственной переменной квадратично, в то время как в фазе плоской волны все зависимости линейны. Данный факт означает, что сферическая волна в картине Фраунгофера не есть плоская, она скорее параболоидная.

4. О точках максимумов и минимумов колебаний системы точечных источников

Далее бы будем рассматривать генерированное системой источников суперпозиционное поле (1) в картине Фраунгофера. Это означает, что амплитуда поля одного источника (25) может быть заменена выражением (30), а для фазы сферических волн может быть использовано выражение (42).

Направим ось Z по главному направление наблюдения. Тогда оси X, Y будут определять плоскость поперечного направление наблюдения. Помимо координат точки наблюдения x, y, z (см. (47)) для координат положения j-ого источника примем следующие обозначения:

$$\mathbf{d}_j = d_x^j\mathbf{e}_x + d_y^j\mathbf{e}_y + d_z^j\mathbf{e}_z\ , \tag{53}$$

где $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ есть единичные безразмерные векторы, указывающие положительные направления осей X, Y, Z, соответственно.

Из результатов п. 2, в частности, следует, что если наблюдение проводится в точке

$$\mathbf{R} = (x, y, R_0 + \Delta z), \tag{54}$$

где Δz указывает смещение по координате z точки наблюдения относительно центральной точки (см. (8), $\rho_{\|} \equiv \Delta z$), то при выполнении условий

$$|x|, |y|, |\Delta z| << L, \quad |d_x^j|, |d_y^j|, |d_z^j| << L, \tag{55}$$

а также

$$\sqrt{\frac{k}{2\pi L}}|x|, \sqrt{\frac{k}{2\pi L}}|y|, \sqrt{\frac{k}{2\pi L}}|d_x^j|, \sqrt{\frac{k}{2\pi L}}|d_y^j| << 1 \tag{56}$$

для описания волнового поля применима картина Фраунгофера. Напомним также, что согласно определению (4) величина $L = |\mathbf{R}_0|$ является расстоянием между началом координат и центральной точкой наблюдения O', которая в данном случае расположена на оси Z и имеет координату $z = R_0$.

Согласно вышесказанному суперпозиционное поле системы источников (1) в картине Фраунгофера имеет вид:

$$U(\mathbf{R}, t) = A_0 \sum_{j=1}^{N} \cos\left(\omega t - kL_j + \gamma_j\right), \tag{57}$$

где

$$A_0 = a_0 / L. \tag{58}$$

и

$$L_j = L + \Delta z - d_z^j + \frac{1}{2}\frac{x^2 + y^2 + (d_x^j)^2 + (d_y^j)^2 - 2(xd_x^j + yd_y^j)}{L}. \tag{59}$$

Пусть излучение источников индуцируется наличием в пространстве некоторого первичного поля $\psi(\mathbf{r}, t)$. Данное поле является порождающим для всех источников механизмом внешней силы, под воздействием которого источники начинают генерировать волны. Если пренебречь эффектом влияния генерированного источниками вторичного поля на сами источники, то колебания источников будут определяться только лишь значением первичного поля в точках источников.

Пусть первичное поле является гармонической во времени плоской волной с направлением распространения, определяемым волновым вектором $\mathbf{K}$;

$$\psi(\mathbf{r}, t) = B_0 \cos(\omega t - \mathbf{KR}), \tag{60}$$

где, B_0 является амплитудой первичной волны и

$$\mathbf{K} = k \cdot \mathbf{e}, \tag{61}$$

где $\mathbf{e}$ является единичным безразмерным вектором, определяющим направление падения первичной волны. Ясно, что в дипольном приближении, когда пространственной зависимостью первичного поля в пределах одного источника можно пренебречь начальные фазы испущенных источниками волн (см. (57)) будут определяться значением фазы первичного поля в точках месторасположений источников (см. (3));

$$\gamma_1 = \mathbf{K}\mathbf{d}_1\,,\ \gamma_2 = \mathbf{K}\mathbf{d}_2\,,\ \cdots,\ \gamma_N = \mathbf{K}\mathbf{d}_N\,. \tag{62}$$

Из формулы (61) следует, что равенства (62) могут быть также представлены в виде:

$$\gamma_j = \mathbf{K}\mathbf{d}_j = k\cdot\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_j\ \ (j = 1,2\cdots,N). \tag{63}$$

С учетом (62), (63) рассмотрим амплитуду колебаний суперпозиционного поля (57) в точках, где выполняются условия:

$$kL_1 - k\cdot\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_1 = \pi n_1\,,\ kL_2 - k\cdot\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_2 = \pi n_2\,,\ \cdots,\ kL_N - k\cdot\mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_N = \pi n_N\,, \tag{64}$$

где $n_j = 0,1,2,\cdots$. Используя соотношение $k = 2\pi/\lambda$ для величин хода волн (64) можем также написать:

$$L_j - \mathbf{e}\cdot\mathbf{d}_j = \frac{\lambda}{2}n_j\ \ (j = 1,2\cdots,N). \tag{65}$$

Далее точки пространства, для которых имеет место условие (64), мы будем называть фазными.

Как легко увидеть из формул (57) и (64), в фазных точках волновое поле определяется выражением:

$$U(\mathbf{R},t) = A_0\sum_{j=1}^{N}(-1)^{n_j}\cos(\omega t). \tag{66}$$

Из формулы (66) следует, что если все n_j являются четными, то колебания происходят с максимальной амплитудой и являются синфазными с колебаниями источников:

$$U(\mathbf{R},t) = NA_0\cos(\omega t). \tag{67}$$

Если в (66) все n_j являются нечетными, то колебания также происходят с максимальной амплитудой, но они находятся в противофазе с колебаниями источников;

$$U(\mathbf{R},t) = -NA_0\cos(\omega t). \tag{68}$$

Фазные точки, в которых колебания происходят с максимально возможной амплитудой, принято называть точками главных максимумов.

Очевидно, что если только одно из n_j в (66) есть нечетное число, а все остальные являются четными или наоборот (только одно из n_j в (66) есть четное число, а все остальные являются нечетными), то колебание в таких точках принимает вид:

$$U(\mathbf{R},t) = \pm(N-1)A_0\cos(\omega t). \tag{69}$$

Данные точки принято называть точками максимумов первого порядка.

Руководствуясь той же логикой, легко догадаться, что амплитуда поля или порядок максимума в фазной точке определяется разностью количеств четных и нечетных n_j в (66). Пусть N' является количеством источников, для которых n_j является нечетным (четным). Тогда, количество источников, для которых n_j будет четным (нечетным) числом равно $N - N'$. Ясно, что в таком случае поле будет иметь вид:

$$U(\mathbf{R},t) = \pm(N-N')A_0\cos(\omega t), \tag{70}$$

и данное выражение будет соответствовать максимуму $N - N'$ порядка.

Как следует из условий (64), (65) если n_j и n_i одновременно являются чётными, или же одновременно являются нечетными, то волны от j-ого и i-ого источников усиливают друг друга. Ясно, что при одинаковой четности n_i и n_j разность $n_i - n_j$ всегда является четным числом. Следовательно, если

$$L_i - L_j - \mathbf{e}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j) = \frac{\lambda}{2} 2n_{ij}, \tag{71}$$

где $n_i - n_j = n_{ij}$, то волны от этих источников усиливают друг друга. Если же n_j и n_i имеют разную четность, то разность n_{ij} всегда является нечетным числом и следовательно, когда

$$L_i - L_j - \mathbf{e}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j) = \frac{\lambda}{2}(2n_{ij} + 1), \tag{72}$$

то волны исходящие j- ого и i-ого источников от них волны гасят друг друга.

Предположим, что генерация волн на источниках происходит с одинаковой фазой. Из формулы (63) следует, что это имеет место в том случае, когда волновой вектор первичной волны $\mathbf{K}$ перпендикулярен всем векторам $\mathbf{d}_i$ и, следовательно, $\mathbf{e}\mathbf{d}_j = 0$. Тогда условия (71), (72) принимают вид:

$$L_i - L_j = \frac{\lambda}{2} 2n_{ij}, \tag{73}$$

$$L_i - L_j = \frac{\lambda}{2}(2n_{ij} + 1), \tag{74}$$

При значении $N = 2$ данные условия являются не чем иным, как известными условиями максимумов и минимумов интерференционной картины. В соответствии с этим, мы будем называть соотношения (73), (74), а также (71), (72) условиями максимумов и минимумов для системы из N источников.

Заметим, что с учетом (59) для величины разности хода, т.е. для

$$\Delta_{ij} = L_i - L_j - \mathbf{e}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j) \tag{75}$$

можем написать

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= -(d_z^i - d_z^j) - \mathbf{e}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j) \\ &+ \frac{(d_x^i)^2 - (d_x^j)^2 + (d_y^j)^2 - (d_y^j)^2 - 2\left[x(d_x^i - d_x^j) + y(d_y^i - d_y^j)\right]}{2L}. \end{aligned} \tag{76}$$

С учетом последнего условия максимума и минимума (71), (72) для суперпозиционного поля примут вид:

$$\Delta_{ij} = \lambda n_{ij}, \tag{77}$$

$$\Delta_{ij} = \lambda n_{ij} + \lambda/2. \tag{78}$$

По сути, исследование полученных выше соотношений предполагает рассмотрение значений разности ходов между волнами, испущенными всевозможными парами источников системы. Так, если в системе имеется четыре источника S_1, S_2, S_3, S_4, то количество всевозможных пар источников равно шести: S_1S_2,

S_1S_3, S_1S_4, S_2S_3, S_2S_4, S_3S_4. Нетрудно догадаться, что для системы из N источников количество таких пар равно $N(N-1)/2$. Следовательно, в наиболее общем случае, когда источники в системе расположены произвольным образом, исследование задачи максимумов и минимумов суперпозиционного поля требует рассмотрение системы из $N(N-1)/2$ уравнения.

Однако, в свете вышесказанного, если в расположении источников имеется определенная закономерность, рассмотрение задачи может быть проведено на базе следующего очевидного обстоятельства. Если в точке наблюдение волны j-ого и i-ого источников усиливают друг друга, т.е. выполняется условие (71), и в той же точке волна от p-ого источника усиливает волну от j-ого источника, то волны от p-ого и i-ого источников также усиливают друг друга. Действительно, из условия усиления волн p-ого и j-ого источников, т.е. условия

$$L_p - L_j - \mathbf{e}(\mathbf{d}_p - \mathbf{d}_j) = \lambda n_{pj},$$

а также из условия (71) автоматически следует, что

$$L_i - L_p - \mathbf{e}(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_p) = \lambda n_{ip},$$

где $n_{ip} = n_{ij} - n_{pj}$ также является целым числом.

Руководствуясь той же логикой, легко догадаться, что данное утверждение остается верным не только для точечных источников, но и для совокупностей источников. Разобьём систему источников на подсистемы, для которых мы примем обозначения A, B, C и т.д. Очевидно, что если волны исходящие из подсистем A и B усиливают друг друга, то при усилении волн подсистем B и C волны подсистем A и C также усиливают друг друга.

5. Заключение

В заключении мы представим вывод известного результата, относящегося к интерференции поля системы из двух источников, при этом обобщая данный результат на случай, когда генерация волн на источниках происходит со сдвигом фаз. Рассмотрим плоскую волну, падающую на непрозрачный плоский экран с двумя щелями. Пусть начало координат расположена в точке посередине между щелями и пусть оси X, Y определяют плоскость экрана, причем ось X походит сквозь щели. Если расстояние между щелями равно d, то тогда в соответствии с вышесказанным можем написать (см. (53), а также Рис.2):

$$d_x^1 = -d/2,\ d_x^2 = d/2 \text{ и } d_y^1 = d_y^2 = d_z^1 = d_z^2 = 0. \tag{79}$$

Используя (79) для разности хода волн (76), можем написать:

$$\Delta_{12} = d\sin\alpha + xd/L, \tag{80}$$

где согласно Рис.2 α есть угол падения. Исходя из условия максимума о кратности разности хода длине волны ($\Delta_{12} = \Delta = n\lambda$, где $n = 0, \pm1, \pm2, \cdots$) и используя формулу (80) для x координат точек максимумов на линии наблюдения получим:

$$x_{\max}^n = \frac{\lambda L}{d} n - L\sin\alpha. \tag{81}$$

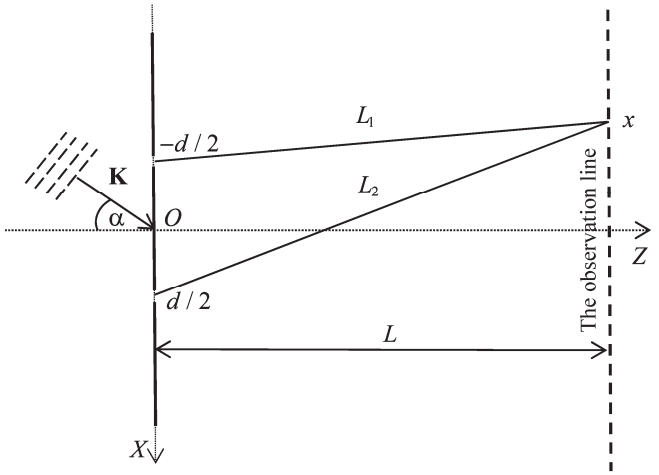

Рис.2. Схема интерференционного опыта при наклонном падении первичной волны на плоский экран из двух щелей.

При $\alpha = 0$ данная формула переходит в известный классический результат $x^n_{\max} = \lambda L n / d$ (см., например, [7]). Заметим также, что вне зависимости от порядкового номера максимумов, все они смещаются на одинаковую величину $L \sin\alpha$, причем в зависимости от знака α смещение может быть как отрицательным, так и положительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J.M. Rodenburg, A.C. Hurst, A.G. Cullis, B.R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs, I. Johnson.** Phys. Rev. Lett., **98**, 034801 (2007).
2. **F. Pfeiffer.** Nat. Photon, **12**, 9 (2018).
3. **X. Huang, K. Lauer, J.N. Clark, W. Xu, E. Nazaretski, R. Harder, I.K. Robinson, Y.S. Chu.** Sci. Rep., **5**, 9074 (2015).
4. **B. Bozzini, G. Kourousias, A. Gianoncelli.** J. Phys. D: Appl. Phys., **50**, 124001 (2017).
5. **A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, S. Itabashi, M. Oda.** J. Synchrotron Rad., **24**, 586 (2017).
6. **Y. Lefier, T. Grosjean.** Optics Letters, **40,** 2890 (2015).
7. **G.S. Gorelik.** Oscillations and Waves, Moscow: Fizmatlit, 2007.
8. **M. Born, E. Wolf.** Principles of Optic, New York: Oxford University Press, 2013.
9. **A.J. Dicken, J.P.O. Evans, K.D. Rogers, C. Greenwood, S.X. Godber, D. Prokopiou, N. Stone, J.G. Clement, I. Lyburn, R.M. Martin, P. Zioupos.** Optics Express, **23**, 13443, (2015).
10. **P. Evans, K. Rogers, J. Chan, J. Rogers, A. Dicken.** Appl. Phys. Lett., **97**, 204101 (2010).
11. **E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R.J. Hemley, H.-K. Mao.** Phys. Rev. Lett., **94**, 185502 (2005).
12. **M. Kagias, Z. Wang, P. Villanueva-Perez, K. Jefimovs, M. Stampanoni.** Phys. Rev. Lett., **116**, 093902 (2016).
13. **M. Wieczorek, F. Schaff, C. Jud, D. Pfeiffer, F. Pfeiffer, T. Lasser.** Sci. Rep., 8, 14345 (2018).

14. **J. Wang, F. Coppari, R.F. Smith, J.H. Eggert, A.E. Lazicki, D.E. Fratanduono, J.R. Rygg, T.R. Boehly, G.W. Collins, T.S. Duffy.** Phys. Rev. B, **94**, 104102 (2016).

ԿԵՏԱՅԻՆ ԿՈԵՐԵՆՏ ՃԱՌԱԳԱՅԹՈՂ ԱՂԲՅՈՒՐՆԵՐԻ ԱԼԻՔԱՅԻՆ ԴԱՇՏԻ ՆԿԱՐԱԳՐՄԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա.Ժ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Կոերենտ ճառագայթող կետային աղբյուրների համակարգի կողմից գեներացված սկալյար դաշտի նկարագրման համար զարգացված է հետևողական մոտեցում: Մասնավորապես Ֆրաունգոֆերյան ինֆրակցիայի պայմանների դեպքում քննարկվել է սուպերպոզիցիոն դաշտի ինտենսիվության մաքիմումի և մինիմումի խնդիրը: Հետազոտվել է ալիքային դաշտի մաքսիմումների կարգաթվի որոշման հարցը: Ընդհանրացվել է ինտերֆերենցիային վերաբերվող դասական արդյունքը և երկու աղբյուրների փուլերի միջև առկա է շեղում:

TO THE PROBLEM OF DESCRIPTION OF THE WAVE FIELD RADIATING BY A SYSTEM OF POINT COHERENTLY SOURCES

A.ZH. KHACHATRIAN

In the work a consistent approach is developed for to description of a scalar wave field generated by a system of point coherently emitting sources. In particular, the problem of the maxima and minima of the intensity of the superposition field under the conditions of Fraunhofer diffraction is discussed. The problem of determining the serial number of the wave field maxima is investigated. Generalization of the classical result related to interference, when an initial phase shift is present at two sources, is carried out.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.484–493 (2021)

УДК 621.382.323

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА НА ОСНОВЕ НАНОПРОВОЛОКИ

А. ЕСАЯН[1*], С. ПЕТРОСЯН[1,2], А. ПАПИЯН[2], Ж.-М. САЛЛЕС[3]

[1]Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения
[2]Российско–Армянский университет, Ереван, Армения
[3]Федеральная политехническая школа Лозанны, Лозанна, Швейцария

[*]e-mail: yesayan.ash@gmail.com

(Поступила в редакцию 19 июля 2021 г.)

В рамках данной работы изучается принцип работы ионно-чувствительного полевого транзистора (ИЧПТ) на основе полупроводниковой нанопроволоки (НП), используемого как pH сенсор. Подробно представлено математическое моделирование физических процессов в структуре. Рассмотрены характеристики ток-pH ИЧПТ от геометрических и физических параметров НП. Представлены графики чувствительности ИЧПТ как финкции от величины pH при различных значениях радиуса НП, толщины оксидного слоя, а также концентрации легирующих примесей в полупроводнике. Полученные результаты качественно совпадают с экспериментальными данными.

1. Введение

Ионно-чувствительные полевые транзисторы (ИЧПТ) широко изучались в качестве биохимических сенсоров в течении последнего десятилетия [1–9]. Чувствительность этих устройств зависит от взаимодействия с транзистором биохимических веществ, заряженные молекулы которых связываются с внешней поверхностью изолятора затвора, исвоим электрическим полем контролируют величину подвижного заряда в проводящем канале полупроводника. В этом отношении устройства с круговым затвором, охватывающим канал со всех сторон, более перспективны, так как они обеспечивают более сильное управление током в канале из-за большого отношения активной поверхности к объему. Значительные усилия исследователей были направлены на уменьшение размеров электрохимических сенсоров до диапазона таких биохимических молекул как антитела и вирусы. И в этом смысле биоэлектрохимические преобразователи на основе НП более привлекательны, поскольку их диаметр (порядка 10–100 нм) примерно равен размеру обнаруживаемых молекул [5–9]. Большое отношение поверхности НП к объёму, особенно при ее малых диаметрах, означает что захват нескольких

молекул антител на их поверхности может эффективно модулировать распределение носителей по всему поперечному сечению канала, что и делает эти устройства очень чувствительными сенсорами. Кроме того, уменьшение радиуса нанопроволоки снижает емкость структуры и позволяет сократить время отклика.

Технология изготовления однородно легированных НП является относительно проста, чем и объясняется широкое использование кремниевых НП для биочувствительных измерений (измерения pH, обнаружения белков, вирусов, онкологических маркеровипроцессов репликации ДНК). Созданное новое поколение полевых транзисторов на однородно легированных НП, так называемых полевых транзисторов безпереходов (БП ПТ), признано как настоящее открытие для будущих технологий, поскольку они не имеют p-n- переходов и градиентов легирования для контактов истока и стока [10]. Преимущества таких безпереходных ИЧПТ в различных режимах работы по сравнению с обычными ИЧПТ, работающими в условиях появления и исчезновения инверсионного канала, были экспериментально и численно подтверждены в работах [11–13].

Аналитическая модель дляизучения pH-чувствительности БП ИЧПТ была развита в [14]. Высокая точность этой модели была всесторонне подтверждена мультифизическим моделированием в COMSOL и экспериментальными данными [13]. Целью данной работы является исследование влияния геометрических и физических параметров НП на pH чувствительность НП ИЧПТ.

2. Аналитическая модель для расчета pH чувствительности НП ИЧПТ

Поверхность изоляторов в ИЧПТ оканчивается гидроксильными группами, то есть A-OH (здесь мы рассматриваем оксид SiO_2, поэтому A относится к Si). Эти группы проявляют амфотерное поведение в окислительно-восстановительных реакциях, что означает, что поверхность оксида может заряжаться отрицательно или положительно [15]. Кислотное или щелочное поведение нейтральных связей A-OH в равновесии характеризуется двумя химическими константами K_a и K_b [16].

Плотность заряда, прикрепленного к поверхности раздела оксид/электролит (Q_s), определяется известным уравнением [17]:

$$\ln(10)\left(\mathrm{pH_{zcp}} - \mathrm{pH}\right) = \left(\frac{\Phi_{ox}}{U_T}\right) + \operatorname{arcsinh}\left(\frac{Q_s}{qN_s\delta}\right) - \ln\left(1 - \frac{Q_s}{qN_s}\right), \qquad (1)$$

где Φ_{ox}– падение потенциала внутри электролита, т. е. разность потенциалов между поверхностью оксида/электролита и нейтральным электролитом, N_s – плотность поверхностных состояний, U_T – тепловой потенциал,а $\mathrm{pH}_{zcp} = -\log\left(\sqrt{K_a K_b}\right)$, $\delta = 2\sqrt{K_a/K_b}$. Из выше приведенного уравнения (1) следует, что для каждой системы поверхность/электролит, характеризующейся химическими

константами K_a и K_b (и, следовательно, pH_{zcp}), существует однозначное соответствие между pH в нейтральном электролите и плотностью заряда на границе раздела оксид/электролит. Последний член в правой части(1) можно игнорировать, если $Q_s \ll qN_s$, что является разумным приближением для многих водных растворов [17]. Поэтому в дальнейшем вместо (1) будем использовать более простое уравнение:

$$\ln(10)\left(\mathrm{pH}_{zpc} - \mathrm{pH}\right) = \frac{\Phi_{ox}}{U_T} + \operatorname{arcsinh}\left(\frac{Q_s}{qN_s\delta}\right). \tag{2}$$

Из условия электронейтральности системы имеем

$$Q_s = -Q_{dif} - Q_{sc}, \tag{3}$$

где Q_{sc}– плотность объемного заряда в полупроводнике, а Q_{dif}–плотность заряда в диффузном слое электролита в расчете на единицу площади контакта.

В случае полевого транзисторана основе НП мы имеем дело с круговым затвором, что означает, что электролит со всех сторон окружает НП (см. Рис.1). Распределение потенциала в диффузном слое электролита удовлетворяет уравнению Пуассона–Больцмана в цилиндрических координатах. Используя трапецеидальное интегрирование и закон Гаусса в диэлектрической среде, в [14] получено соотношение между плотностью заряда диффузионного слоя электролита (Q_{dif}) ипотенциала на внешнем слое Гельмгольца по отношению к нейтральному электролиту(Φ_{el}):

$$Q_{dif} = 2\,\varepsilon_1\varepsilon_0\frac{U_T}{l_D^*}\sinh\left(\frac{\Phi_{el}}{2U_T}\right), \tag{4}$$

где $l_D^* = l_D\sqrt{(R^* + \nu l_D)/R^*}$, ε_1-относительная диэлектрическая проницаемость электролита, $R^* = R + t_{ox} + d$, где R – радиус полупроводниковой НП, t_{ox} толщина оксидного слоя, d – толщина изолирующего слоя Штерна, (обычно около

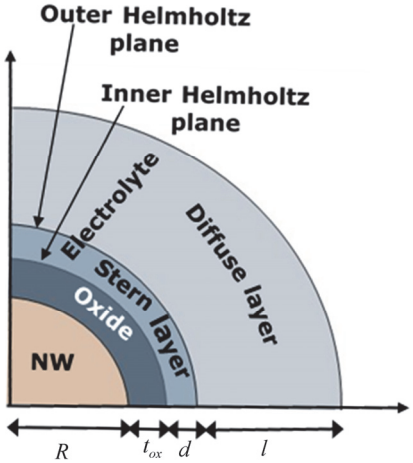

Рис.1. Схематический вид четверти поперечного сечения системы.

0.5 нм), ε_0 – электрическая постоянная. Величина (νl_D) есть толщина диффузного слоя, где ν-целое число (в наших расчетах $\nu = 3$), а $l_D = (\varepsilon_1\varepsilon_o U_T/2qn_o)^{1/2}$ есть длина экранирования Дебая в электролите.

Заметим, что соотношение (4), полученное для цилиндрической геометрии, имеет ту же форму, что и аналогичное соотношение, полученное для плоской структуры, но теперь l_D заменено на l_D^*, которая включает в себе радиус R^* (см. Рис.1).

Когда падение потенциала в электролите Φ_{el} меньше, чем $2U_T$, функция sh может быть линеаризована разложением в ряд Тейлора, поэтому соотношение (4) упрощается до линейной зависимости,

$$Q_{dif} = C_d\Phi_{el}, \tag{5}$$

где C_d определяет емкость диффузионного слоя в расчете на единицу площади, $C_d = \varepsilon_1\varepsilon_o/l_D$. Электростатическая теорема Гаусса в диэлектрической среде связывает плотность заряда диффузионного слоя электролита (Q_{dif}) и поток электрического смещения через единицу внешней цилиндрической поверхности слоя Гельмгольца:

$$-\varepsilon_1\varepsilon_o \frac{\partial\varphi_{el}(r)}{\partial r}\Big|_{r=R^{*+}} = Q_{dif.}$$

Следовательно

$$\mathrm{C_{Stern}}(\Phi_{ox} - \Phi_{el}) = \mathrm{Q}_{dif}, \tag{6}$$

где $C_{\mathrm{Stern}} = \varepsilon_2\varepsilon_o/d^*$ есть емкость слоя Штерна с относительной диэлектрической проницаемостью ε_2 в расчете на единицу площади, причем для цилиндрической геометрии $d^* = (R + t_{ox})\ln(1 + d/(R + t_{ox}))$. Объединяя (5) и (6), мы видим, что потенциал Φ_{ox}, становится пропорциональным плотности заряда в диффузном слое

$$Q_{dif} = C_{eff}\Phi_{ox}, \tag{7}$$

где $C_{eff} = C_d\mathrm{C_{Stern}}/(\mathrm{C_{Stern}} + C_d)$, представляет собой последовательную комбинацию емкостей, обусловленных слоями Штерна и диффузии. Следовательно, для данного Φ_{ox} известны как плотность заряда в диффузионном слое, так и заряд, захваченный на поверхностьоксида. Это означает, что исходя из условия электронейтальности (3). заряд в полупроводнике также известен.

Подставляя (3) и (7) в уравнение (2), окончательно можно получить в неявном виде зависимость Φ_{ox} от pH:

$$\ln(10)\left(\mathrm{pH}_{zpc} - \mathrm{pH}\right) = \frac{\Phi_{ox}}{U_T} + \mathrm{arcsinh}\left(\frac{C_{eff}\Phi_{ox} - Q_{sc}}{qN_s\delta}\right). \tag{8}$$

Мы уже отмечали, что полевой транзистор на основе однородно легированной НП можно рассматривать как безпереходный транзистор. Ссылаясь на

модель БП транзистора, разработанную в [18,19], для плотности заряда в НП можно записать выражение, связывающее заряд в полупроводнике с поверхностным потенциалом:

$$Q_{sc} = 2\,\mathrm{sign}(\psi_o - \psi_s) \times \left\{ q\varepsilon_{sc}\varepsilon_0 n_i U_T \left[\exp\left(\frac{\psi_s - V}{U_T}\right) - \exp\left(\frac{\psi_0 - V}{U_T}\right) - \frac{N_D}{n_i}\left(\frac{\psi_s - \psi_0}{U_T}\right) \right] \right\}^{1/2} \quad (9)$$

где

$$\psi_s = \frac{qR^2}{4\,\varepsilon_0\varepsilon_{sc}} \left(n_i \exp\left(\frac{\psi_0 - V}{U_T}\right) - N_D \right) + \psi_0, \quad (10)$$

ε_{sc}–диэлектрическая проницаемость полупроводника, V–электрохимический потенциал канала (сдвиг квазиуровня Ферми), ψ_s, ψ_0–потенциалы на поверхности и в центре полупроводниковой НП, соответственно.

В случае ИЧПТ потенциал, контролирующий канал это потенциал на границе раздела оксид/электролит. Мы обозначим этот потенциал как потенциал затвора Φ_G. Со стороны электролита Φ_G является суммой эффективного напряжения на электроде (V_g^*) и падения потенциала в электролите: $\Phi_G = V_g^* + \Phi_{ox}$, а со стороны полупроводника: $\Phi_G = -Q_{sc}/C_{ox} + \psi_s$, где C_{ox} есть емкость на единицу площади оксидного слоя. Отсюда следует, что Φ_{ox} является также функцией заряда полупроводника и поверхностного потенциала (ψ_s):

$$\Phi_{ox} = -\frac{Q_{sc}}{C_{ox}} + \psi_s - V_g^*. \quad (11)$$

Следует отметить, что после подстановки (9) и (10) в (11), Φ_{ox} также становится функцией центрального потенциала в полупроводниковом канале ψ_0. Для ясности отметим, что Φ_{ox} определен относительно нейтрального электролита, тогда как Φ_Gопределен относительно собственного уровня Ферми, как и ψ_0 и ψ_s.

Таким образом, подставляя уравнения (9)–(11) в (8), мы можем самосогласованно вычислить зависимость центрального потенциала ψ_0, от величины pH в электролите. Как только из (8) определяется ψ_0, заряд полупроводника и поверхностный потенциал могут быть вычислены на основе уравнений (9) и (10), соответственно, а Φ_{ox} – из уравнения (11). Так как Φ_{ox} определяет также Φ_G, то соответственно для данного pH будет найдено единственное значение Φ_G. Заменяя в явных выражениях вольт-амперных характеристик БП транзистора [20] напряжение на затворе (V_g) на $\Phi_G(\mathrm{pH})$, мы получим зависимость тока ИЧПТ от величины pH. Уравнения для вычисления тока стока НП ИЧПТ приведены в Приложении данной статьи.

3. Анализ зависимости чувствительности ИЧПТ от параметров НП

Пользуясь приведенной выше моделью мы провели анализ зависимости чувствительности НП ИЧПТ от параметров нанопроволоки. Во всех вычислениях, если неоговорено специально, были приняты следующие характерные значения

величин: радиус НП $R = 20$ нм; толщина оксидного слоя $t_{ox} = 2$ нм; концентрация легирующих доноров НП $N_D = 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, напряжение на электроде, погруженном в электролит, устанавливается равным нулю (V_g^*=0).

Рис. 2 показывает зависимость управляющего потенциала Φ_G от pH при различных толщинах оксидного слоя (от 2 нм до 4 нм). На графике, пунктирной линией показана зависимость управляющего потенциала (Φ_{Gw}), рассчитанного из уравнении (8), пренебрегая зарядом (Q_{sc}) внутри полупроводника. Видно, что потенциал Φ_{Gw} обращается в нуль, когда $\text{pH} = \text{pH}_{zpc} = 2$, что является точкой нулевого заряда слоя диоксида кремния. В случае же, когда при расчетах управляющего потенциала учитывается Q_{sc}, точка нулевого заряда смещается (pH_{zpc}=3.4–4). Отсюда следует, что заряд внутри полупроводника влияет на распределение зарядов, как на поверхности оксида, так и в диффузионном слое электролита и важность самосогласованных расчетов очевидна.

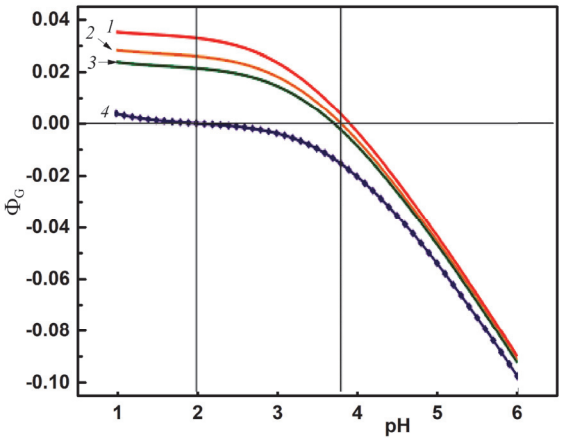

Рис.2. Зависимость управляющего потенциала Φ_G от pH, при различных толщинах оксидного слоя: (*1*) 2 нм, (*2*) 3 нм, (*3*) 4 нм, а также (*4*) Φ_{Gw} при t_{ox}=2нм.

Видно также, что скорость изменения поверхностного потенциала при $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ составляет 50 мВ/pH, что с погрешностью в 1мВ совпадает с данными, представленными в [13], где проведено измерение pH в подпороговом режиме с помощью НП БП ИЧПТ.

Из представленных на рис.2 графиков, можно прийти к выводу, что максимальная чувствительность поверхностного потенциала наблюдается при малых толщинах оксидного слоя.

Рис.3 показывает количественное изменение тока ИЧПТ в зависимости от величины pH, при различных значениях толщины оксидного слоя t_{ox}. На вертикальной оси показано отношение тока ИЧПТ к току БПТ (беспереходного полевого транзистора с нулевым напряжением на металлическом затворе). Видно, что с увеличением толщины оксидного слоя (t_{ox}) изменение тока в зависимости

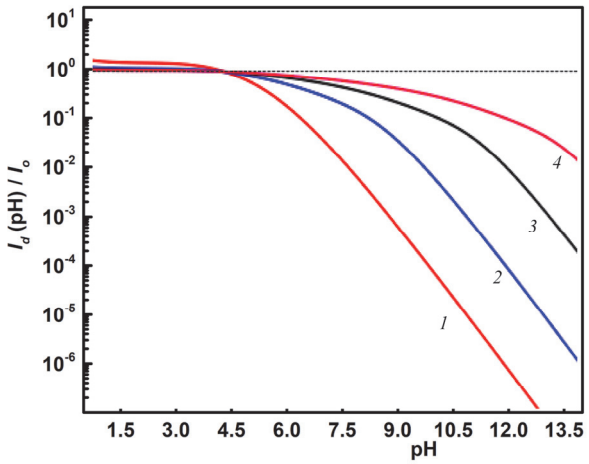

Рис.3. Изменение тока ИЧПТ от pH, при различных значениях толщины оксидного слоя: (*1*) 2 нм, (*2*) 4 нм, (*3*) 6 нм, (*4*) 8 нм.

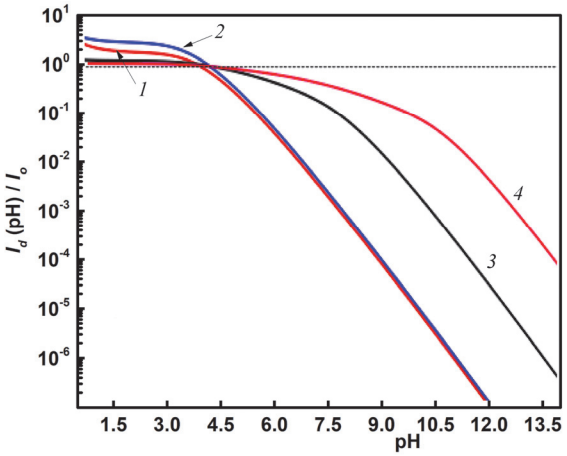

Рис.4. Изменение тока ИЧПТ относительно pH, при различных значениях концентрации легируюших примесей: (*1*) 2×10^{18} см$^{-3}$, (*2*) 4×10^{18} см^{3}, (*3*) 8×10^{18} см$^{-3}$, (*4*) 1×10^{19} см$^{-3}$.

от pH практически отсутствует, следовательно, при изготовлении ИЧПТ толщину оксидного слоя нужно выбрать наименьшую с точки зрения возможности технологии. Следует отметить, что при малых значениях pH (кислая среда) зависимость чувствительности от толщины оксидного слоя ослабляется.

На рис.4 представлено относительное изменения тока ИЧПТ от величины pH, при различных уровнях легирования НП. Видно, что с повышением концентрации легирующих примесей в НП изменение тока с ростом pH ослабевает, т.е. чувствительность снижается при повышении уровня легирования.

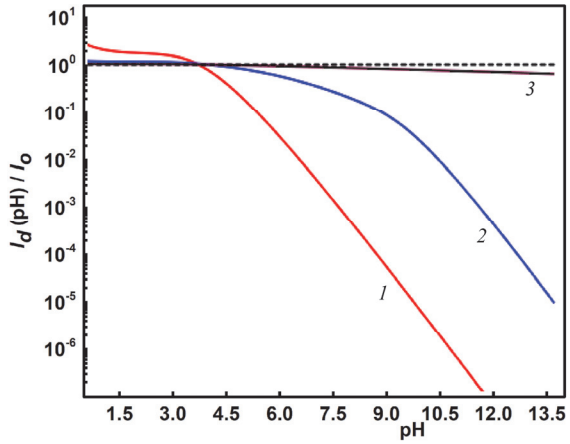

Рис.5. Изменение тока ИЧПТ относительно pH, при различных значениях радиуса НП: (*1*) 8 нм, (*2*) 25 нм, (*3*) 50 нм.

Рис. 5 показывает относительное изменение тока ИЧПТ от pH, при различных значениях радиуса НП R_{NW}. Видно, что при больших радиусах НП изменение тока в зависимости от pH почти отсутствует, т.е. в этом случае эффективность ИЧПТ падает. Другими словами, при больших значениях радиуса нанопроволоки, ИЧПТ теряет свои свойства как детектора pH. Это объясняется тем, что в нанопроволоках с большим радиусом проводимость канала больше не контролируется поверхностным потенциалом. Видно, что максимальная чувствительность достигается для НП с радиусом менее 25нм.

Таким образом, с помощью представленной модели мы рассмотрели зависимость чувствительности НП ИЧПТ от параметров НП, с целью нахождения наилучшего набора параметров для оптимизации структуры биосенсора. Приведенные выше выводы могут в дальнейшем служить руководством при разработке и производстве датчиков pH на нанопроволоках.

Приложение

Согласно [18] уравнения тока стока БП транзистора можно разделить на составляющие: ток в режиме истощении (I_{Dep}), ток в режиме накоплении (I_{AM}) и ток в гибридном режиме ($I_{\mathrm{Dep}} + I_{\mathrm{AM}}$)

$$I_{\mathrm{Total}} = \begin{cases} I_{\mathrm{Dep}} \text{ если, } & \Phi_G(\mathrm{pH}) - V_{\mathrm{s}} \le V_{\mathrm{FB}} \\ & \text{или} \\ I_{\mathrm{AM}} + I_{\mathrm{Dep}} \text{ если, } & \Phi_G(\mathrm{pH}) - V_{\mathrm{d}} \le V_{\mathrm{FB}} \\ & \text{или } I_{\mathrm{AM}} \end{cases}, \qquad (\text{П.1})$$

где $V_{\mathrm{FB}} = U_T \cdot \ln(N_D/n_i)$ потенциал плоских зон в полупроводнике.

Выражения для I_{AM} и I_{Dep} приведены, соответственно, в [18] и [20]:

$$I_{AM} = \frac{\pi R}{L}\mu \begin{Bmatrix} Q_d \cdot (V_d - V_s) - \frac{1}{4C_{ox}} {Q_{Acc}}^2 \Big|_{V_s}^{V_d} + \\ + 2\, U_T \left(Q_{Acc} - \sqrt{8 Q_d C_{si} U_T} \cdot \operatorname{arctg}\left(\frac{Q_{Acc}}{\sqrt{8 Q_d C_{si} U_T}} \right) \right) \Big|_{V_s}^{V_d} \end{Bmatrix}, \qquad (П.2)$$

$$I_{Dep} = \frac{\pi R}{L}\mu \begin{Bmatrix} \left(\frac{1}{8C_{si}} - \frac{1}{4C_{ox}} \right) {Q_{dep}}^2 \Big|_{V_s}^{V_d} - \frac{1}{12 Q_d C_{si}} {Q_{dep}}^3 \Big|_{V_s}^{V_d} + \\ + \left(\frac{Q_d}{2C_{ox}} + 2\, U_T \right) Q_{dep} \Big|_{V_s}^{V_d} - U_T Q_d \ln\left(1 + \frac{Q_{dep}}{Q_d} \right)^2 \Big|_{V_s}^{V_d} \end{Bmatrix}, \qquad (П.3)$$

где $Q_d = qN_D R$ плотность неподвижного заряда НП при полном истощении, Q_{dep} и $\mathrm{Q_{Acc}}$–плотности неподвижного заряда канала в режимах истощения и обогащения, соответственно привиденные в явных выражениях в работе [20]. Чтобы использовать эти уравнения в модели ИЧПТ мы должны заменить V_{g}^* на $\Phi_G(\mathrm{pH})$, аналогично тому как уже поступили при выводе выражения тока (П.1). Соответственно, зависимость плотности заряда от pH в режиме истощения будет:

$$Q_{Dep} = -Q_D C_n + Q_D^* \sqrt{1 - \frac{8 Q_D C_{Si} U_T}{{Q_D^*}^2} \ln\left(1 + \exp \frac{\Phi_G(\mathrm{pH}) - V - V_T + f_{sm} \cdot V_\delta}{U_T} \right)}, \qquad (П.4)$$

где $f_{\mathrm{sm}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\tanh(0.2\ (\Phi_G(\mathrm{pH}) - V - V_{\mathrm{T}})/U_{\mathrm{T}})$– функция сглаживания, $V_{\mathrm{T}} = V_{\mathrm{FB}} - Q_{\mathrm{D}} \left(\frac{1}{8C_{\mathrm{Si}}} + \frac{1}{2C_{\mathrm{ox}}} \right)$, $C_{\mathrm{n}} = 2C_{\mathrm{Si}}/C_{\mathrm{ox}}$, $Q_{\mathrm{D}}^* = Q_{\mathrm{D}}(1 + C_{\mathrm{n}})$ и $V_\delta = U_{\mathrm{T}} \ln\left(\frac{Q_{\mathrm{D}}^*}{8\, C_{\mathrm{Si}} U_{\mathrm{T}}} \right)$.
Плотность заряда в режиме накопления имеет следующий вид:

$$Q_{Acc} = 2C_{ox} V_{AM} \left(1 - \sqrt{1 + \left(\frac{\Phi_G(\mathrm{pH}) - V - V_{FB}}{V_{AM}} \right)^2} \right), \qquad (П.5)$$

где

$$V_{\mathrm{AM}} = U_{\mathrm{T}} \ln\left[1 + \frac{2{C_{\mathrm{ox}}}^2 U_{\mathrm{T}}}{Q_{\mathrm{D}} C_{\mathrm{Si}}} \cdot \left(\ln\left[1 + \exp\left(\frac{\Phi_G(\mathrm{pH}) - V - V_{\mathrm{FB}}}{2U_{\mathrm{T}}} \right) \right] \right)^2 \right].$$

Подставляя уравнения (П.5) и (П.4) соответственно в (П.2), (П.3) и далее в (П.1), получим зависимости ток –pH для НП ИЧПТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **C. Duarte-Guevara, F.-L. Lai, Ch.-W. Cheng, et al.** Anal. Chem., **86,** 8359, (2014).
2. **S. Dzyadevych, A. Soldatkin, A. El'skaya, et al.** Anal. Chim. Acta, **568**, 248 (2006).
3. **D. Landheer, G. Aers, W. McKinnon, M. Deen, J.Ranuarez.** J. Appl. Phys., **98**, 044701 (2005).
4. **N. Moser, T. Lande, C. Toumazou, P. Georgiou.** IEEE Sens. J.,**16**, 649 (2016).
5. **O. Knopfmacher, A. Tarasov, W. Fu, M. Wipf, B. Niesen, M. Calame, C. Schonenberger.** Nano Lett.,**10,**2268 (2010).
6. **M. Noor, U. Krull.** Anal. Chim.Acta, **825**, 1 (2014).
7. **F. Patolsky, C.M. Lieber.** Mater. Today, **8**, 20 (2005).
8. **E. Stern, J. Klemic, D. Routenberg, et al.** Nature, **445**, 519 (2007).

9. **G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, C.M. Lieber.** Nat. Biotechnol., **23**, 1294 (2005).
10. **J. Colinge C.W. Lee, A. Afzalian, et al.** Nat. Nanotechnol., **5**, 225 (2010).
11. **E. Buitrago, G. Fagas, M. Badia, Y. Georgiev, M. Berthomé, A. Ionescu.** Sensors Actuators, B Chem., **183,** 1 (2013).
12. **R. Narang, M. Saxena, M. Gupta.** IEEE Trans. Electron Devices, **64**, 1742 (2017).
13. **C. Chen, R. Lin, L. Chiang, F. Pan, J. Sheu.** Jpn. J. Appl. Phys.,**58**, 027001 (2019).
14. **A. Yesayan, F. Jazaeri, J.M. Sallese.** IEEE Trans. Electron Devices, **67,** 1157 (2020).
15. **T.W. Healy, D.E. Yates, S. Levine.** J. Chem. Soc. Faraday Trans., **70**, 1807 (1974).
16. **R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld.** Sensors Actuators B. Chem., **24**, 201 (1995).
17. **L. Bousse, N.F. De Rood, P. Bergveld.** IEEE Trans. Electron Devices, **30**, 1263 (1983).
18. **J.M. Sallese, N. Chevillon, C. Lallement, B. Iñiguez, F. Prégaldiny.** Trans. Electron Devices, **58**, 2628 (2011).
19. **J.M. Sallese, F. Jazaeri, L. Barbut, et al.** IEEE Trans. Electron Devices, **60**, 4277 (2013).
20. **A. Yesayan, F. Prégaldiny, J.M. Sallese.** Solid. State. Electron., **89,** 134 (2013).

ՆԱՆՈԼԱՐԱՅԻՆ ԻՈՆԱԶԳԱՅՈՒՆ ԴԱՇՏԱՅԻՆ ՏՐԱՆԶԻՍՏՈՐԻ ՏԵՍԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. ՊԱՊԻՅԱՆ, Ժ-Մ. ՍԱԼԼԵՍ

Աշխատանքի շրջանակներում ուսումնասիրվել է կիսահաղորդչային նանոլարի (ՆԼ) վրա հիմնված իոնազգայուն դաշտային տրանզիստորի (ԻԶԴՏ) գործունեության սկզբունքը, որը կարող է օգտագործվել է որպես pH սենսոր: Մանրամասնորեն ներկայացված է կառուցվածքում ֆիզիկական գործընթացների մաթեմատիկական մոդելավորումը և ստացված են նման տրանզիստորի բնութագրերի կախվածությունները ՆԼ-ի երկրաչափական և ֆիզիկական պարամետրերից: Ներկայացված են ԻԶԴՏ-ի զգայունության կախվածությունները pH ի մեծությունից՝ օքսիդի շերտի հաստության, ՆԼ շառավղի և կիսահաղորդչում խառնուրդների կոնցենտրացիայի տարբեր արժեքների համար: Ստացված արդյունքները որակական համաձայնության մեջ են փորձարարական տվյալների հետ:

THEORETICAL STUDIES OF NANOWIRE ION-SENSITIVE FIELD EFFECT TRANSISOR

A. YESAYAN, S. PETROSYAN, A. PAPIYAN, J-M. SALLESE

The operation principle of a semiconductor nanowire (NW) ion-sensitive field-effect transistor (ISFET), denoted for pH sensing, is studied within the framework of this work. The physical processes in the system are mathematically modelled and presented in details. The dependences of the NW ISFET current-pH characteristics on NW geometrical and physical parameters are analyzed. The plots of the ISFET sensitivity versus pH at different NW radii, the thicknesses of the oxide layer, and the NW doping densities are presented. The obtained results are in qualitative agreement with the experimental data.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.494–523 (2021)

УДК 577:54:53

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ДАТЧИКИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В.М. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kisahar @@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 июль 2021 г.)

В обзоре, основанном на анализе 185 статей о перекиси водорода, обсуждаются результаты исследований многих типов полупроводниковых сенсоров перекиси водорода H_2O_2. Проанализированы свойства электрохимических детекторов, сенсоров на основе органических и неорганических материалов, графена и наносенсоров. Вкратце рассматриваются оптические и флуоресцентные сенсоры, детекторы из пористых материалов, квантовых точек, волокон и сфер. В обзоре также представлены результаты наших исследований в ЕГУ сенсоров пероксида водорода из твердых растворов углеродных нанотрубок с полупроводниковыми оксидами металлов. Обсуждаются принципы работы биомаркеров дыхания, содержащего пары перекиси водорода, позволяющих судить о степени заболевания человека различными респираторными заболеваниями (астма, рак легких и др.).

1. Введение

Определение количества перекиси водорода в среде важно в экологической, медицинской, фармацевтической и биологической областях, а также в пищевой и текстильной промышленности из-за широкого спектра антибактериальных свойств перекиси водорода H_2O_2, ее низкой токсичности и экологической чистоты. Знание концентрации H_2O_2 необходимо не только при химических и промышленных процессах (таких как например, дезинфекция, очистка сточных вод), но и как при использовании ее в качестве промежуточного продукта ферментативной реакции в биохимических процессах (например, для определения глюкозы). Следовательно, H_2O_2 сенсор можно также использовать в качестве промежуточного преобразователя для других биосенсоров. Свойства H_2O_2 собраны в Интернете в Табл.1.

H_2O_2 при больших концентрациях взрывоопасна (например, в присутствии переходных металлов). Концентрированные растворы H_2O_2 могут вызвать ожоги при попадании на кожу, слизистые оболочки и дыхательные пути. H_2O_2 относится к опасным для человека веществам с определенной предельно допустимой концентрацией. Поэтому разработка датчиков для определения концентрации H_2O_2 в окружающей среде важна и интересна для химиков, врачей,

Табл.1.

Химическая формула	H_2O_2
Молярная масса	34.0147 г/моль
Внешний вид	Очень светло-голубой цвет; бесцветный в растворе
Запах	немного острый
Плотность	1.11 г/см^3 (20°C, 30% (вес/вес) раствор)
Температура плавления	–0.43°C (31.23°F, 272.72 K)
Точка кипения	150.2°C (302.4°F, 423.3 K) (разлагается)
Растворимость	растворим в эфире, спирте
Магнитная восприимчивость (χ)	17.7×10^{-6} см^3/моль
Показатель преломления (нД)	14.06
Дипольный момент	2.26 D

инженеров в промышленности и т. д. H_2O_2 сенсоры могут использоваться в различных областях промышленности и аналитической химии, для контроля окружающей среды и в клинической диагностике. В биологии и физиологии H_2O_2 признана подвижной молекулой для точного и быстрого определения окислительного стресса, который может быть связан с различными видами хронических заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, атеросклероз, повреждение легких, сердечно-сосудистые заболевания, различные инфекции, диабет, рак и др. Это не только побочный продукт многочисленных реакций при различных биологических функциях, но также необходимый медиатор в биомедицинских, фармацевтических, пищевых и экологических анализах. В живых системах ее массовое накопление вредно для нормального роста клеток и вызвано окислительными функциями митохондрий, неполным восстановлением кислорода и метаболическими реакциями, имеющих место в живых клетках. Примечательно, что H_2O_2и другие активные формы кислорода играют решающую роль в пролиферации, передаче физиологических внутриклеточных сигналов, трансдукции развития, влиянии абиотической тревоги, ответе на летальные атаки, перемещении и различении здоровой клетки [1]. Тем не менее, чрезмерное производство H_2O_2 в клеточной среде является чрезвычайно патогенным для живых организмов. Таким образом, определение точного уровня H_2O_2 открывает путь к пониманию патологической, физиологической и биомедицинской роли H_2O_2. Для определения H2O2 было разработано несколько методов, таких как спектрофотометрия, электрохимическое и флуориметрическое обнаружение, жидкостная хроматография, электроаналитическая и оптическая интерферометрия [2–8]. Эти методы сложны, дороги и требуют много времени для анализа.

2. Электрохимические сенсоры для обнаружения H_2O_2

Для изготовления сенсоров перекиси водорода используется широкий набор материалов, в частности таких как гексацианоферрат железа (берлинская лазурь), гексацианоферраты других металлов, металлофталоцианины и металлопорфирины. Преимуществами этих датчиков являются простота изготовления, хороший отклик и возможность управления ими в реальном времени. О возможности улучшения аналитических характеристик наноструктурирования берлинской лазури (ПБ) сообщалось в [9]. Это возможно сделать путем электроосаждения наноструктурированных пленок ПБ. Аналитические характеристики полученных массивов наноэлектродов на основе ПБ были исследованы в процессе детектирования H_2O_2. Значение чувствительности для сенсоров составило 0.2 А $м^{-1}$ $см^{-2}$, что больше, чем у электродов, модифицированных ПБ, электроосажденным через жидкокристаллический шаблон. Предел обнаружения составлял 10^{-8} М, а линейный диапазон калибровки превышал шесть порядков величины концентраций H_2O_2, которые являются наиболее выгодными аналитическими характеристиками при электроанализе пероксида водорода. В последние годы наблюдается прогресс в области производства электрохимических сенсоров H_2O_2 с использованием нанотехнологий.

3. Датчики перекиси водорода с использованием органических материалов

Возможности мониторинга процесса дезактивации паровой фазой перекиси водорода исследовала группа, возглавляемая П. Качером [10–14]. Разработаны сенсоры красителя метиленового синего на основе полимерной матрицы, основанные на изменении его спектров в паровой фазой перекиси водорода. Хемирезистивные пленки из органических полупроводниковых фталоцианинов р-типа, металлизированных различными элементами, были чувствительны к парам H_2O_2 [15]. Новый неферментативный датчик H_2O_2 был изготовлен путем диспергирования наночастиц меди на нанопроводах полипиррола (PPy) с помощью циклической вольтамперометрии (CV) с образованием нанокомпозитов PPy-медь на золотых электродах. Он был исследован в работе [16]. Было доказано [16], что нанокомпозит PPy-медь проявляет отличную каталитическую активность при восстановлении H_2O_2. Сенсор показал линейный отклик на перекись водорода в диапазоне концентраций от 7.0×10^{-6} до 4.3×10^{-3} моль/л с высокой чувствительностью и пределом обнаружения 2.3×10^{-6} моль/л. Экспериментально доказано, что сенсор имел хорошую стабильность. Одноразовый амперометрический биосенсор для коммерческого использования для обнаружения перекиси водорода был разработан в [17]. Сенсор основан на нанесенных методом трафаретной печати электродах из углеродной пасты, модифицированных электрополимеризацией пиррола. Технологии изготовления ферментных электродов удобны для массо-

вого производства и контроля качества. Биосенсор из H_2O_2 показал линейный амперометрический отклик от 0.1 до 2.0 мМ с чувствительностью 33.24 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$. Оценены и оптимизированы различные рабочие параметры электрополимеризации. Приготовление оптической тест-полоски для количественного определения H_2O_2 в водном растворе предложено в [18]. Здесь синтезированы наночастицы серебра с хорошим оптическим качеством путем восстановления in-situ ионов серебра в мембране Nafion-117. Нанокомпозитная мембрана демонстрирует узкую полосу локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) при 413 нм. Степень уменьшения интенсивности полосы LSPR в присутствии раствора H_2O_2 дает количественную оценку концентрации H_2O_2. Детектор показал хороший аналитический отклик в отношении обнаружения H_2O_2 при pH 7 в широком диапазоне концентраций. Предел обнаружения был рассчитан как 2.6×10^{-8} моль/л, что ниже, чем у традиционных биосенсоров на основе ферментов. В [19] показано, что поглощение окисленного тетраметилбензидина при 652 нм линейно коррелирует с концентрацией H_2O_2. H_2O_2 действует как мощный окислитель, поэтому его можно применять во многих реакциях синтеза органических соединений [20].

4. Датчики перекиси водорода из неорганических материалов

Сенсоры H_2O_2, выполненные недавно на перовските [21], легированном золотом, пирамидальном кремнии [22], гематитовых фотоанодах [23], бумаге [24, 25], шпинатном ферредоксине на Au электроде [26], нанокомпозитах сульфида меди на монтмориллони-товой основе [27], функционализированном европием неорганическом материале [28]. Используются для H_2O_2 и другие материалы, такие как стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами $Ti_3C_2T_x$ (MXene)/Pt, [29], клетки феохромоцитомы на основе биметаллических наночастиц Pt-Au [30]. Синтез с помощью СВЧ излучения биметаллических нанокатализаторов на основе PtAuC для неферментативного сенсора H_2O_2 был проведен в [31]. Для колориметрического определения H_2O_2 и глюкозы использована простая и чувствительная реакционная система Ce $(OH)CO_3/H_2O_2$/TMB [32]. Трехкомпонентные металлические наночастицы FePt-Au с повышенной пероксидазаподобной активностью были использованы для сверхбыстрого колориметрического обнаружения H_2O_2 [33]. Электроды из стеклоуглерода и оксида индия-олова (ITO) были модифицированы в [34] нанопленкой TiO2–Au–KI путем адсорбции наночастиц TiO_2 на электродах с последующим электрохимическим осаждением. Электроды из стеклоуглерода и оксида индия-олова (ITO) были модифицированы в [34] пленкой нано TiO_2–Au–KI путем адсорбции наночастиц TiO_2 на электродах с последующим электрохимическим осаждением нанопленки золота и пленки KI. Далее исследован ITO, модифицированный пленкой нано TiO_2–Au–KI. По результатам микроскопии размер адсорбированных наночастиц TiO_2 находился в диапазоне 70–100 нм. Полученные электрохимическим осаждением нано-Au были сформированы в форме цветка размером от 230 нм до

1 мкм. Электрохимические параметры пленки нано TiO_2–Au–KI были исследованы в растворах с различными значениями pH. Линейный диапазон обнаружения окисления H_2O_2 нанопленки TiO2–Au–KI составлял от 1×10^{-5} до 1×10^{-4} M и от 1×10^{-9} до 1×10^{-7} M. Были использованы CV и дифференциальная импульсная вольтамперометрия (DPV) техники. DPV нано вольтамперограммы пленки нано TiO_2–Au–KI показаны на рис.1. На нем показаны DPV пленки TiO_2–Au–KI (pH 7) для различных концентраций H_2O_2. Здесь ДПВ регистрировались путем качания потенциалов в диапазоне 0–0.9 В при амплитуде импульса 50 мВ при скорости сканирования 50 мВ/с.

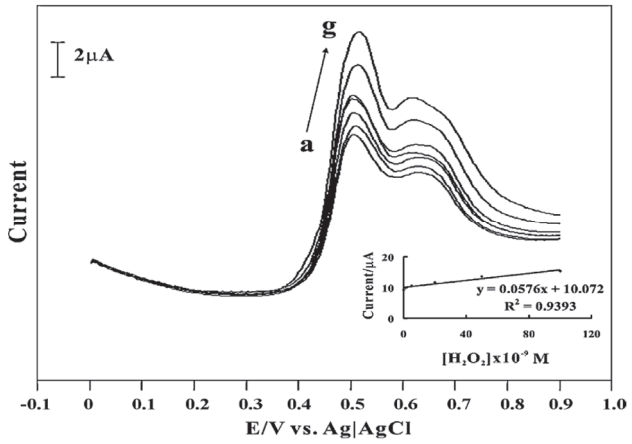

Рис.1. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы нано-TiO_2–Au–KI пленки при pH = 7 (содержащей 1×10^{-3} M KI) с различной концентрацией H_2O_2 (a–g) 0, 1×10^{-9}, 5×10^{-9}, 2×10^{-8}, 5×10^{-8} и 1×10^{-7} M. На вставке к рис. показан график зависимости тока от концентрации для электрокаталитического окисления H_2O_2.

Здесь ДПВ регистрировались в диапазоне концентраций от 1×10^{-9} до 1×10^{-7} M H_2O_2, соответственно. Кривая a–g на рис.1 показывает хорошо выраженные и стабильные кривые анодного пикового тока для окисления H_2O_2. Эти анодные кривые DPV подтверждают процесс окисления H_2O_2 на пленке TiO_2–Au–KI. Кроме того, пиковые токи окисления H_2O_2 линейно возрастают с увеличением концентрации H_2O_2, соответственно. Из приведенных выше результатов видно, что нанопленка TiO_2–Au–KI эффективна для электрокаталитического окисления H_2O_2 в наномолярном диапазоне концентраций с использованием методов DPV. Эффективность нанопленки TiO_2–Au–KI оценивалось путем анализа реальных образцов, таких как растворы антисептиков и очистителей контактных линз, содержащие H_2O_2. В настоящее время представляет значительный интерес структурно интегрированный гибридный материал наносфер (NS) с интеркалированными слоями двойного гидроксида [35]. Сообщено о новом типе наночастиц CuO (CuO @ MnAl LDH), обернутых MnAl LDH, путем закрепления

наночастиц CuO с MnAl LDH посредством простого соосаждения и гидротермального подхода. Исследовано практическое применение такой структуры в качестве высокоэффективного электрокатализатора для восстановления H_2O_2 для биологии. Интеграция шпинели n-типа CuO и полупроводниковых волокон p-типа MnAl СДГ может ускорить перенос электронов при напряжении пробоя p-n перехода. Благодаря синергетическому эффекту большой площади поверхности наночастиц CuO, наноструктуры CuO @ MnAl проявили превосходную электрокаталитическую активность при восстановления H_2O_2. Модифицированный электрод CuO @ MnAl демонстрирует высокие неферментативные характеристики чувствительности к H_2O_2, предел обнаружения, хорошую селективность и долгосрочную стабильность при использовании в электрохимической сенсорной системе.

Датчики пероксида водорода были изготовлены на основе различных нанокомпозитов. Среди них Fe_3O_4-Fe_2O_3 [36], Fe_3O_4, покрытый читозаном [37], Au/Co_3O_4-CeO_x [38], $CuWO_4$ [39], массивы нанопроволок Cu_2O на меди [40], материалы на основе структур W/Al_2O_3/TaO_x/TiN [41].

5. Наносенсоры для электрохимического обнаружения H_2O_2

Сегодня основными проблемами в сенсорике являются разработка новых полупроводниковых газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре рабочего тела или близкой к ней (практически без предварительного нагрева), использование малогабаритных сенсоров на основе оксидов металлов, функционализированных (декорированных) различными примесями, металлическими покрытиями или нанотрубками. Для наноразмерных сенсоров реализуются эффективный способ увеличения удельной поверхности и проводимости и, как следствие, использование дополнительных преимуществ для приложений. В [42] кратко сообщено о результатах исследований нульмерности, одномерных наностержней и нанопроволок, двумерных нанолистов и пленок, трехмерных пористых наноструктур и трехмерных наноструктур, функционализированных нанотрубками. Мы сосредоточили наше внимание на нескольких широкоиспользуемых важных газах, таких как этанол (C_2H_5OH) и ацетон (CH_3COCH_3). Мы ниже просто упоминаем размерные эффекты в наносенсорах малых размеров для обнаружения газа H_2O_2. О быстром и чувствительном обнаружении перекиси водорода в массиве наностержней оксида железа для электрохимического обнаружения H_2O_2 сообщается в [44], а нанолисты дисульфида молибдена с биметаллическими наночастицами Au-Pd предложены для неферментативного электрохимического зондирования перекиси водорода, глюкозы и рака. обнаружение клеток. Были успешно синтезированы полые сферические наночастицы Co_3O_4 [46–53]. Полученная полая сфера Co_3O_4 была использована в качестве электрокатализатора для чувствительного обнаружения H_2O_2 в щелочной среде.

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный полой сферой из Co_3O_4, продемонстрировал быстрое время отклика (в пределах 3 с), высокую чувствительность 120.55 мкА/мМ (959.79 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-1}$), широкий линейный диапазон от 0.4 до 2.2 мМ, предел обнаружения 0.105 мМ ($S/N = 3$), а также хорошую стабильность и селективность, что свидетельствует о его превосходных характеристиках по обнаружению H_2O_2 [46]. Быстрые, воспроизводимые и экономичные подходы к обнаружению H_2O_2 были разработаны в [54], основанные на изменении пика локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) наностержней Au. Разработан метод определения концентрации H_2O_2, основанный на изменении LSPR Au наностержней. H_2O_2 может травить Au наностержней из-за более высокого стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Спектры поглощения показали, что различное соотношение пиков LSPR пропорционально концентрации H_2O_2, поэтому Au наностержни потенциально могут служить сенсорами H_2O_2.

6. Графеновые датчики H_2O_2

Уже с момента открытия графена возник значительный интерес к разработке газовых сенсоров на его основе (см., например, [55]). В высококачественных листах монокристаллического графена отношение поверхности к объему велико (достигает 100%) и структурные дефекты могут быть устранены. Когда газообразные молекулы адсорбируются на графене, физическая адсорбция и последующая десорбция обратимы, и этот процесс не вызывает структурных искажений и ухудшения свойств. Общий принцип работы графенового сенсора заключается в том, что графен изначально имеет p-тип проводимости, перенос электронов на графен снижает его электрическую проводимость, в то время как перенос электронов от графена к молекулам увеличивает его электрическую проводимость. Когда же графен изначальноимеет n-тип проводимости (богат электронами), результаты, описанные выше, будут обратными.

Очень перспективно использование гетеросенсоров на основе графена или его оксида вместе с другими материалами. Ниже обсудим использование различных гетероструктур с графеном для обнаружения H_2O_2 газа. Некоторые новые разработки таких сенсоров обсуждены в последнее время [56–70]. Для обнаружения H_2O_2 был синтезирован новый электрокатализатор - гибридная наноструктура MnO_2/оксид графена [71]. Электроды на основе MnO_2/оксида графена показали высокую электрохимическую активность при обнаружении H_2O_2 в щелочной среде. Электрод GO/MnO_2 обеспечивает высокую чувствительность, низкий потенциал и долгосрочную стабильность при обнаружении H_2O_2. Амперометрический отклик электрода из оксида графена/MnO_2 на H_2O_2 показан на рис.2.

Об иготовлении нанокомпозита NiO/графен (NiO/GR) для определения H_2O_2 сообщено в [72]. Электрокаталитическое поведение по отношению к H_2O_2

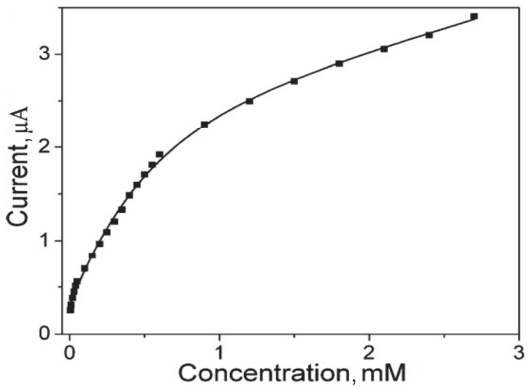

Рис.2. Амперометрический отклик электрода из оксида графена/MnO_2 при добавлении H_2O_2 при –0.3 В. Соответствующая калибровочная кривая между откликом по току и концентрацией H_2O_2.

исследуется с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии в щелочном водном растворе. Высокая электрокаталитическая активность по отношению к окислению H_2O_2 наблюдалась с пределом обнаружения 0.7664 мкМ, высокой чувствительностью 5.81 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$ и широким линейным диапазоном 0.25–4.75 мМ. Новый неферментативный, амперометрический сенсор для H_2O_2 был разработан в [73] на основе полученного электрохимически композита восстановленный оксид графена (rGO)/оксид цинка (ZnO). Композит RGO/ZnO был изготовлен на стеклоуглеродном электроде одновременном электроосаждением ZnO и электрохимическим восстановлением rGO. Электрохимические характеристики сенсора на композите rGO/ZnO, были изучены амперометрическим методом. Полученный электрод имет отличную чувствительность к H_2O_2 при –0.38 В в диапазоне линейного отклика от 0.02 до 22.48 мМ, с коэффициентом корреляции 0.9951 и коротким откликом во времени (<5 с). Предлагаемый датчик также имеет хорошую стабилен во время работы и при хранения с заметной помехоустойчивой способностью.

Продолжим краткое описание сенсоров H_2O_2 на основе графена и оксида графена. Каталитическая активность N-легированного графена по отношению к окислению субстрата пероксидазы в присутствии H_2O_2 представлена в [74]. Кроме того, активность сравнивалась с активностью металлических наночастиц, декорированных графеном, что достигается либо путем каталитического химического осаждения из паровой фазы с индукционным нагревом, либо путем химического восстановления оксида rGO. Из всех исследованных наноматериалов на основе графена наибольшую активность проявили легированный азотом графен и наночастицы золота, нанесенные на химически восстановленный оксид графена. Легирование поверхности графена атомами азота привело к получению наноматериала с лучшим сродством к H_2O_2 по сравнению с природным ферментом. Кроме того, систематическое изучение каталитической активности различных наноматериалов на основе графена дало важные результаты для разработки новых наноматериалов с пероксидазаподобной активностью. Представленные

здесь сенсорные приложения предлагают полезное сравнение пероксидазаподобной способности большого разнообразия наноматериалов на основе графена. Результаты показывают, что окисление производных бензидина в присутствии H_2O_2 графеновыми нанокомпозитами в основном связано с известной каталитической активностью поверхностных металлических наночастиц и /или остаточных функциональных групп, существующих в композитах на основе графена, полученных химическим путем. Более того, по сравнению с естественными ферментами, легирование поверхности графена атомами азота (N-Gr) привело к формированию многообещающей платформы для создания новых наноматериалов, имитирующих ферменты. Наноленты оксида графена (GONR) были синтезированы в работе [75] путем продольного распаковывания наночастиц многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) с помощью сильных окислителей. Композиты наноленты MnO_2/восстановленного оксида графена (MnO_2/rGO) были изготовлены посредством воспроизводимого одностадийного гидротермального совместного восстановления $KMnO_4$ и GONR. MnO_2/rGONR демонстрируют высокий электрохимический отклик по отношению к H_2O_2.

Разработанный неферментативный электрохимический сенсор показал хорошо выраженный амперометрический отклик к H_2O_2 в широком линейном диапазоне 0.25–2245 М (см. Рис.3), а обнаружение имеет предел 0.071 М (S/N = 3).

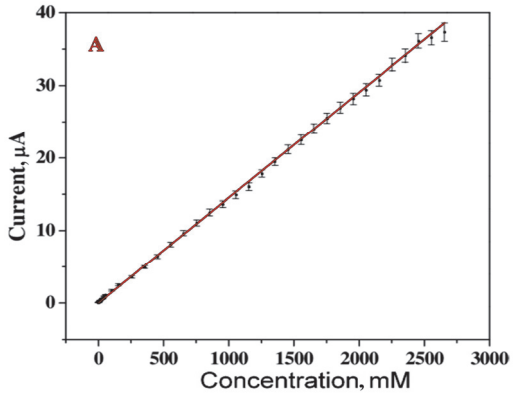

Рис.3. Соответствующая калибровочная кривая MnO_2/GNRs/GCE в диапазоне концентраций HPO 0.25–2455 М.

Предложенный сенсор продемонстрировал отличные электрохимические аналитические характеристики, приемлемую воспроизводимость, высокую точность и отличную противоинтерференционную способность. Наночастицы Au и совместно модифицирован-ные массивы TiO_2 нанотрубок - восстановленного оксида графена (rGO) были изготовлены в [76] с помощью простой и экологически чистой стратегии, основанной на технологии электроосаждения для обнаружения H_2O_2, O_2 и NO. Высокоупорядоченные нанотрубки TiO_2 были синтезированы на основе метода анодного окисления, а оксид графена с наночастицами Au был изготовлен электроосаждением на мембрану. Хорошо зарекомендовавший себя

электрод Au/r-GO/TNTs представляет собой новый тип электродов для обнаружения H_2O_2 с быстрым откликом на H_2O_2 при −0.3 В с высокой чувствительностью (1011.35 мА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$), широким линейным диапазоном (0.01–22.3 мМ), низким пределом обнаружения (0.006 мМ), хорошей стабильностью и ферментативной селективностью. Кроме того, открываются перспективы для создания платформы электрохимического зондирования и биосенсирования, основанной на электрокаталитическом поведении различных видов важных электроактивных соединений, таких как растворенный O_2 и нитрит-ион. Как показано в [55], листы rGO имеют уникальные преимущества, так как они служат в качестве проводящей основы для равномерного закрепления наночастиц Au с четко определенными размерами и формами, в которых предотвращается агломерация наночастиц Au в общем электроде. Основываясь на особой архитектуре и новых характеристиках, гибрид Au/rGO/TNT может быть чрезвычайно многообещающим кандидатом для широкого применения для электрохимического зондирования и в качестве биодатчика.

Серии материалов $FeVO_4$ с различной морфологией были приготовлены в [77] простым гидротермальным методом и были изучены как имитаторы пероксидазы. Различные значения pH во время процесса изготовления привели к разным кристаллическим структурам, морфологии и пероксидазаподобной активности готовых продуктов $FeVO_4$. Наноленты $FeVO_4$ продемонстрировали хорошую селективность, воспроизводимость и долгосрочную стабильность, чему способствовали его химическая стабильность и магнитные свойства. Обеспечивается новая и быстрая реакцию, возможность реализации недорогой, доступной и высокочувствительной систему для визуального обнаружения H_2O_2.

Нанозаймы (искусственные ферменты нового поколения) вызывают широкий интерес в последние годы [58]. По сравнению с природными ферментами, нанозаймы, обладающие рядом преимуществ (высокой стабильностью, низкой стоимостью, простотой хранения и обработки), являются привлекательными и многообещающими кандидатами в области химического зондирования, разработки иммуноанализов, диагностики и терапии рака и защиты окружающей среды [59]. В настоящее время создано большое количество искусственных ферментов в виде наночастиц (НЧ), имитирующих природные ферменты, включая НЧ на основе оксида железа с пероксидазной и каталазоподобной активностями [60,61], наноматериалы на основе оксида церия с оксидазой, каталазой и др. Разработаны искуственные материалы (миметики) [62,63], оксиды кобальта, имитирующие пероксид и каталазу [64,65], наноматериалы оксида меди и диоксида марганца, которые проявляют оксидазоподобную активность [66,67], имитаторы пероксиксдазы пентоксида ванадия [68], и НЧ на основе металлов/биметаллов [69] и углерода [70] с оксидазной, пероксидазной и миметической активностью. Новый колориметрический анализ на основе нанозаймов V_2O_5 был разработан для определения H_2O_2 и глюкозы. В оптимальных условиях реакции метод показал хорошие отклики к H_2O_2 с линейным диапазоном от 1 до 500 мМ. Результаты показывают, что предложенный метод определения H_2O_2 и глюкозы на основе

нанозаймов V_2O_5 имеет широкий линейный диапазон, прост, быстр и чувствителен. Сообщается также о разработке сенсора на основе нанокомпозита церия, содержащим монтмориллонит, с превосходной пероксидазаподобной активностью для быстрого колориметрического обнаружения H_2O_2 [70].

7. Оптические и флуоресцентные зонды для детектирования перекиси водорода

В [78] предложено быстрое и чувствительное детектирование перекиси водорода в молоке с помощью безферментного электрохемилюминесцентного сенсора на основе нанокомпозита полипиррол-оксид церия. Высокочувствительное электрохемилюминес-центное обнаружение муцина с помощью наносфер V_2O_5 в качестве миметиков пероксидазы для катализирования H_2O_2, реализованное для усиления сигнала в [79]. В [80] изготовлен эффективный хемилюминесцентный биосенсор с поверхностным печатанием на основе функционализированной фенилбороновой кислотой ионной жидкости с магнитным оксидом графена. Нанокристаллы $GdVO_4$, легированные европием, в качестве люминесцентного зонда для пероксида водорода и для ферментативного определения глюкозы исследовались в [81]. Разработанный Rational флуоресцентный зонд на основе бензохалкона для молекулярной визуализации перекиси водорода в живых клетках и тканях был реализован в [82]. Стратегия циклического усиления сигнала для флуоресценции и колориметрического анализа с двойным считыванием для обнаружения аналитов, связанных с H_2O_2, и применения в колориметрической логике была разработана в [83]. Содержащие краситель IR-780 хемилюминесцентные органические наночастицы с излучением в ближней инфракрасной области для обнаружения и визуализации перекиси водорода исследованы в [84]. Оптические волноводы и интегрированные оптические устройства для медицинской диагностики, мониторинга здоровья и светотерапии были предложены в [85]. Различные другие зонды предложены в [86–89].

8. Датчики из пористой перекиси водорода

Сенсоры H_2O_2 на основе пористого кремния описаны в [90–94]. Электросинтез наночастиц золота/пористого GaN-электрода для неферментативного обнаружения H_2O_2 был проведен в [95]. Датчики H_2O_2, изготовленные из других пористых композитов, описаны в [96–98]. Наночастицы палладия, нанесенные на мезопористые микросферы кремнезема для безферментного амперометрического определения H_2O_2 высвобождались из живых клеток [99].

9. Датчики из углеродных точек, волокон и сфер

Одностадийный гидротермальный синтез углеродных точек, содержащих N, Fe, в качестве имитатора пероксидазы, и их применение для обнаружения H_2O_2 и глюкозы был проведен в [100]. Отметим также, что синтез полых углеродных

сфер, легированных азотом, с улучшенными электрокаталитическими свойствами для чувствительного восприятия H_2O_2 в сыворотке крови человека был проведен в [101]. О повышенной селективности и стабильности микроэлектродов из углеродного волокна, модифицированного рутением пурпурным, для обнаружения перекиси водорода в ткани мозга сообщалось в [102].

10. Одно- и многослойные углеродные нанотрубки для детектирования H_2O_2

Мониторинг паров H_2O_2 при комнатной температуры с использованием однослойных углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами платины, был проведен в [103]. Гидродинамическое хроноамперометрическое определение H_2O_2 проводился с использованием электродов из углеродной пасты, покрытых многослойными углеродными нанотрубками, декорированными частицами MnO_2 или Pt [104]. Улучшение детектирования H_2O_2 за счет взаимной интеграции однослойных углеродных наноструктур с металлооксидными катализаторами продемонстрировано в [105]. Электрокаталитическое восстановление пероксида водорода частицами серебра, нанесенными на однослойные углеродные нанотрубки, обсуждено в [106].

11. Датчики перекиси водорода из углеродных нанотрубок

Наши исследования газовых сенсоров, изготовленных из различных композитов оксидов металлов с углеродными нанотрубками (УНТ) [107–114], показали следующее:

1. Использование чистых УНТ в качестве сенсоров не перспективно.
2. Функционализацию УНТ можно осуществить с помощью органических материалов.Повышенная чувствительность и селективность детектирования CO_2, NH_3, O_2, Cl_2, HCl, диметилдиметилфосфата наблюдаются у нанокомпозитов УНТ, покрытыми полиэтиленом, полианилином и полипирролом.
3. УНТ, украшенные наночастицами Pd, Rh, Au и Ni, рекомендуются для обнаружения H_2S, CH_4, H_2, CO, O_3, C_6H_6, NH_3, NO_2 и C_2H_5OH при их уровнях в миллиардных долях (ppb).
4. Особый интерес вызывает исследование возможностей производства УНТ, функционализированных (декорированных) различными металлооксидными композитами. Большинство из работ выполнено из УНТ, декорированных SnO_2. Модификация поверхности таких наносенсоров драгоценными металлами привела к значительному повышению чувствительности и селективности сенсоров.
5. Сенсибилизация композитов УНТ-SnO_2 в водных растворах $Ru(OH)Cl_3$ привела к высокому отклику на водород, а также к синэнергетическому эффекту при обнаружении изобутена и снижению температуры предварительного

нагрева рабочего тела сенсоров до 150–200°C. Такие сенсоры чувствительны также к парам летучих органических соединений (ацетон, толуол, этанол и метанол) при достижении тех же температур предварительного нагрева.

6. Тонкопленочные (в том числе одномерные) наносенсоры паров этанола были изготовлены на основе твердых растворов CNT-Fe_2O_3. Датчики H_2, NO_x и CO были изготовлены из УНТ с оксидом кобальта, $Co_{1-x}N_xFe_2O_4$, CuO и WO_3.
7. Большой интерес вызывают исследования наносенсоров, работающих без предварительного нагрева рабочего тела (при комнатной температуре). Нанокомпозитный сенсор 10% – SnO_2 –УНТ обнаружил аммиак и NO_2. Легирование УНТ N и B и его синтез оксидом металла SnO_2 позволили резко увеличить проводимость наносенсора и реакцию на CO и NO_2. Наносенсоры из Co_3O_4-SnO_2 и Pt-TiO_2-CNT были чувствительны к H_2, NH_3 и O3 на уровне концентрации газа 20 частей на миллиард.
8. Наносенсоры, изготовленные из УНТ-оксиды металлов имели наилучший отклик и меньшее время.
9. Понятно, что легирование оксидов металлов УНТ приводит к большей чувствительности к газам, повышенной скорости отклика наносенсоров и снижению температуры предварительного нагрева их рабочего тела (до комнатной температуры при предварительном нагреве).

   Обсуждаются возможные механизмы отклика разработанных сенсоров на газы. Несомненно, что при анализе сложных процессов и явлений в газочувствительных структурах, описанных выше, необходимо учитывать различный тип проводимости УНТ и оксидов металлов, изменение работы выхода (высоты потенциального барьера), модуляцию образующихся гетеропереходов. Твердотельные сенсоры VPHP из легированного оксида металла ZnO <La> и SnO_2 <Co> были изготовлены в [115] для обнаружения паров H_2O_2. Керамические мишени из оксида металла ZnO, легированного 1 ат.% La, или SnO_2, легированного 2 ат.% Co, были синтезированы методом твердофазной реакции на воздухе. Для компактных образцов ZnO <La> была выбрана следующая программа отжига: повышение температуры от комнатной до 1300°C в течение трех часов, выдержка при этой температуре в течение четырех часов, дальнейшее снижение температуры в течение трех часов перед выдержкой.

Отжиг спрессованных образцов SnO_2 <Co> проводили при 500°C, 700°C, 1000°C и 1100°C последовательно, выдерживая при каждой температуре в течение пяти часов. Затем синтезированные композиции подвергались механической обработке на воздухе с целью устранения дефектов поверхности. Таким образом были изготовлены гладкие параллельные мишени диаметром ~40 мм и толщиной ~2 мм. Подготовленные мишени ZnO <La> и SnO_2 <Co> имели достаточную проводимость и использовались для нанесения наноразмерных пленок. В качестве подложек были использованы мультисенсорные платформы, приобретенные у TESLA BLATNÁ, Чешская Республика. Платформа объединяла датчик температуры (Pt 1000), нагреватель и встречно-гребенчатые электродные структуры с

тонкой платиновой пленкой на керамической подложке. Нагреватель и датчик температуры были покрыты слоем изолирующего стекла. Газочувствительный слой из ZnO, легированного 1 ат.% La или SnO_2, легированного 2 ат.% Co, был нанесен на непассивированные электродные структуры методом высокочастотного магнетронного распыления. Измерения отклика изготовленных сенсоров (изменение сопротивления сенсора под воздействием паров H_2O_2) проводились при различных концентрациях паров H_2O_2. Температура рабочего тела датчика варьировалась от комнатной до 350°C. Все измерения проводились при приложенном к датчику напряжении 0.5 В. Толщина ZnO, легированного 1 ат.% La, и SnO_2, легированного 2 ат.% Пленок Co, составляла 30 и 160 нм соответственно. Средний размер наночастиц для обоих составов составлял 18.7 нм. Реализованные нами сенсоры – резистивны.

В основе работы такого типа сенсоров лежит изменение электрического сопротивления газочувствительного полупроводникового слоя под действием паров H_2O_2 за счет обмена зарядами между молекулами полупроводниковой пленки и адсорбированными парами H_2O_2.

Газочувствительные свойства подготовленных газовых сенсоров резистивного типа, изготовленных из легированных пленок оксидов металлов под действием различных газов, были исследованы с помощью с тестовой системы статического газового сенсора с компьютерным управлением [114], разработанной в ЕГУ. Датчик помещался в герметичную камеру. Необходимое количество водного раствора H_2O_2 вводили в измерительную камеру. В камере были достигнуты различные концентрации газа (от 100 ppm до 4000 ppm) в зависимости от процентного содержания водного раствора H_2O_2. Измерения электрического

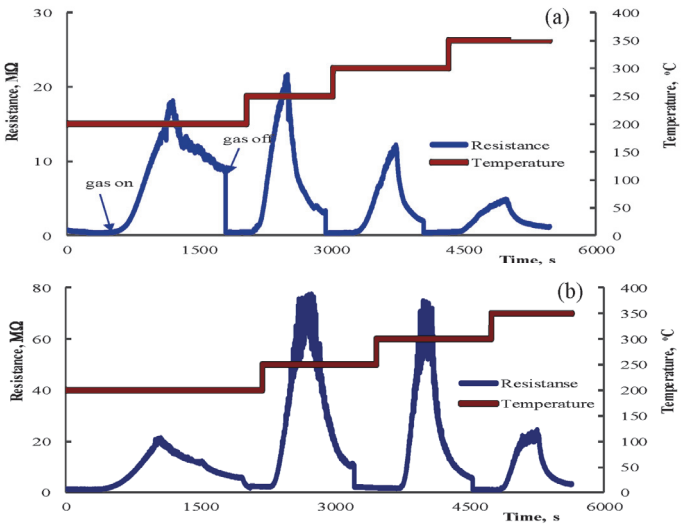

Рис.4. Кривые «отклик-восстановление» при воздействии 1800 ppm VPHP. (42–45% относительной влажности), измеренные при различных рабочих температурах для $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$ сенсоры с толщиной пленок 80 нм (a) и 210 нм (b).

сопротивления изготовленных датчиков при воздействии ВПД проводились при различных рабочих температурах. Платиновый нагреватель, расположенный вокруг активной поверхности датчика на мультисенсорной платформе, обеспечивает необходимую температуру рабочего тела. Датчик на глиноземной подложке размещается на нагревателе, что позволяет повышать температуру рабочего тела датчика. Все измерения электрического сопротивления проводились при напряжении 0.5 В постоянного тока, приложенном к электроду датчика.

Типичные кривые «отклик-восстановление», полученные в результате этих измерений для сенсоров с чувствительным слоем $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$, представлены на рис.4.

Эти пленки были нанесены на подложку из оксида алюминия в течение 15 минут (рис.4a) и 30 минут (рис.4b), а их толщина составляла 80 нм и 210 нм, соответственно. Эти характеристики демонстрируют изменение электрического сопротивления датчика под воздействием 1800 ppm VPHP при различных рабочих температурах. Результаты представлены на рис.5. Эти измерения проводились при воздействии 100 ppm VPHP при различных температурах рабочего тела.

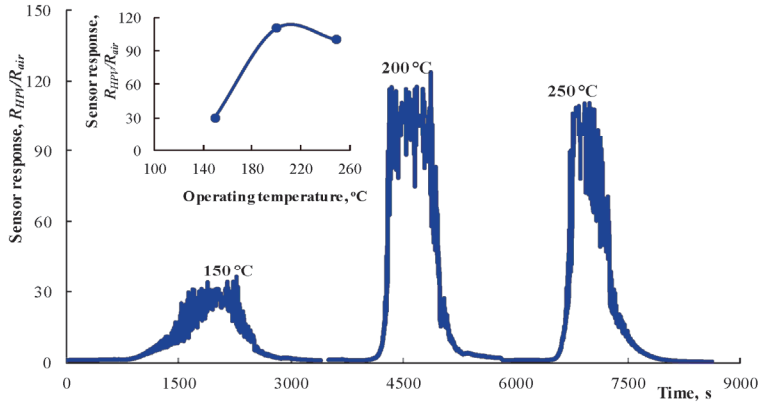

Рис.5. Кривые «ответ-восстановление», наблюдаемые под влиянием 100 ppm HPV. (42–45% относительной влажности), измеренные при различных рабочих температурах для датчика SnO_2<Co>. Зависимость реакции датчика от рабочей температуры (во вставке).

Из измерений характеристик зондирования отклик датчика был рассчитан как отношение R_{HPV}/R_{air}, где R_{HPV} – электрическое сопротивление датчика в атмосфере VPHP, а R_{air} – сопротивление датчика в воздухе без VPHP. Результаты таких расчетов отклика датчика.

Результаты исследования зависимости отклика сенсора от рабочей температуры для сенсоров с газочувствительным слоем ZnO, легированным La, представлены на рис.6. Концентрация целевого газа в этих измерениях составляло 1800 ppm. При относительно низкой рабочей температуре (150°C) лучший отклик наблюдается для структуры с большим содержанием примеси

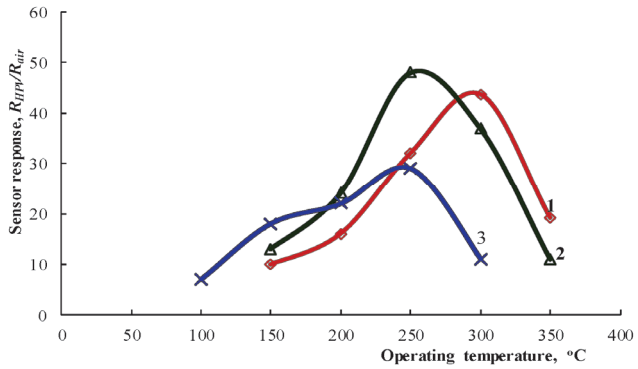

Рис.6. Зависимостьотклика на 1800 ppm VPHP от рабочей температура для датчиков $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$ на подложке из оксида алюминия с толщиной пленки 80 нм (1) и 210 нм (2) и для сенсора с Пленки $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$, нанесенные на мультисенсорную платформу (3).

($Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$). При более высоких температурах сенсор с более толстой пленкой показывает больший отклик. Вероятно, более длительное время распыления позволяет получить более толстую пленку с более совершенной структурой. К тому же шероховатость поверхности пленок одинакова, так как эти чувствительные слои были изготовлены в идентичных условиях. Однако рабочий объем и, соответственно, количество молекул H_2O_2, участвующих в процессе перезарядки, больше для более толстой пленки.

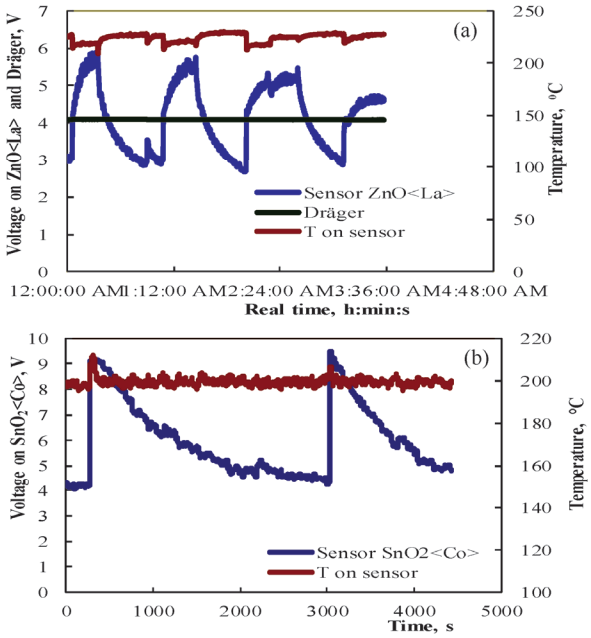

Рис.7. (a) Кривые «отклик-восстановление», наблюдаемые при воздействии 10 ppm VPHP. Измерено при рабочих температурах 220°C для датчика $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$ и сенсора Dräger. (b) Кривые ответ-восстановление, наблюдаемые под влиянием 75 ppm VPHP измерено при рабочих температурах.

Отметим, что электрическое сопротивление изготовленных датчиков ZnO<La> изменилось по порядку величины под влиянием VPHP, начиная с рабочей температуры 100°C. Однако для восстановления параметров датчиков при такой температуре требуется больше времени. Импульсное повышение температуры рабочего тела, необходимое для уменьшения времени восстановления исследуемых датчиков. Время отклика и восстановления определялось, когда время, необходимое для достижения 90%-ного значения сопротивления, изменяется от соответствующего установившегося значения каждого сигнала. Для структуры SnO_2<Co> время отклика и восстановления составило 5 минут при температурах более 200°C. Для датчиков ZnO<La> время отклика и восстановления составило в среднем 6–8 минут и 10–12 минут, соответственно, при рабочих температурах более 200°C. Реальное время отклика может быть меньше указанных значений. Это связано с тем, что, как уже отмечалось, в измерительную камеру вводится 10 мг водного раствора с определенным процентным содержанием H_2O_2 для получения соответствующей концентрации VPHP. Время отклика датчика, рассчитываемое с момента введения водного раствора H_2O_2 в камеру до максимального отклика 90%, также включает время, необходимое для полного испарения водного раствора. Как показано на рис.5 и рис.6, отклик датчика уменьшается для обеих структур, когда температура рабочего тела превышает определенное значение (250–300°C и 200°C для датчиков ZnO, легированных La и SnO_2, легированных Co, соответственно). Количество молекул пара, адсорбированных на поверхности и обычно удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса (физическая адсорбция), уменьшается с повышением температуры. Более интенсивный обмен электронами между поглотителем и поглощенными молекулами происходит, когда между ними устанавливается более прочная химическая связь, возникающая при перекрытии электронных оболочек как адсорбента, так и атомов адсорбата. Количество хемосорбированных центров увеличивается с повышением температуры. Десорбция преобладает над адсорбцией, когда температура повышается выше определенного значения, и, следовательно, чувствительность сенсора уменьшается. Температура датчиков, изготовленных из структуры ZnO<La>, выше. при котором происходит снижение чувствительности, больше, чем у сенсоров из структуры SnO_2<Co>. Вероятно, химические связи между молекулами ZnO и H_2O_2 сильнее, чем между молекулами SnO_2 и H_2O_2. Об этом свидетельствует и тот факт, что время восстановления сенсоров из SnO_2, легированного кобальтом, меньше, чем у сенсоров из ZnO, легированного La. при котором происходит снижение чувствительности, больше, чем у сенсоров из структуры SnO_2<Co>. Вероятно, химические связи между молекулами ZnO и H_2O_2 сильнее, чем между молекулами SnO_2 и H_2O_2. Дело в том, что время восстановления для датчиков, изготовленных из Допустимого предела воздействия 1.0 ppm, сразу же опасно для жизни и здоровья, когда его концентрация достигает 75 ppm. Следовательно, необходимо было исследовать газочувствительные характеристики сенсоров, изготовленных из легированных пленок оксидов металлов при низких концентрациях VPHP.

Такие измерения чувствительных свойств изготовленных сенсоров с чувствительными пленками, легированными La, нанесенными на мультисенсорные платформы, проводились при концентрациях VPHP менее 100 ppm. Результаты этих исследований представлены на рис.7. и рис.8. Измерения чувствительных характеристик сенсоров с чувствительным слоем $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$ до 10 ppm VPHP проводились следующим образом. Во-первых, в лабораторной модели изолятора была приготовлена атмосфера, содержащая 10 ppm VPHP. Эта концентрация VPHP уменьшалась за счет самопроизвольного разложения H_2O_2. Когда эталонное устройство (Dräger Sensor® H_2O_2 HC) не могло обнаружить какой-либо VPHP, датчик ZnO<La> был вставлен в изолятор модели. Затем датчик немедленно среагировал. При достижении максимального отклика датчик выносился в атмосферу без следов ВПД. Этот процесс повторялся трижды (рис. 7a). В этих исследованиях напряжение на датчике при постоянном токе используется в качестве параметра для определения характеристик. Измерения чувствительных характеристик при воздействии 75 ppm VPHP проводились таким же образом для датчиков SnO_2<Co> (рис.7b). Температурная зависимость чувствительного параметра (или напряжения на датчике) под воздействием 10 ppm VPHP была исследована для датчиков SnO_2<Co>. Для этих измерений атмосфера в системе «Peroxybox», разработанной в том же институте в Праге, контролировалась (0–10 ppm VPHP и 20–23% RH), а температура датчика изменялась. Окончательная чувствительность рассчитывалась как напряжение на датчике в системе

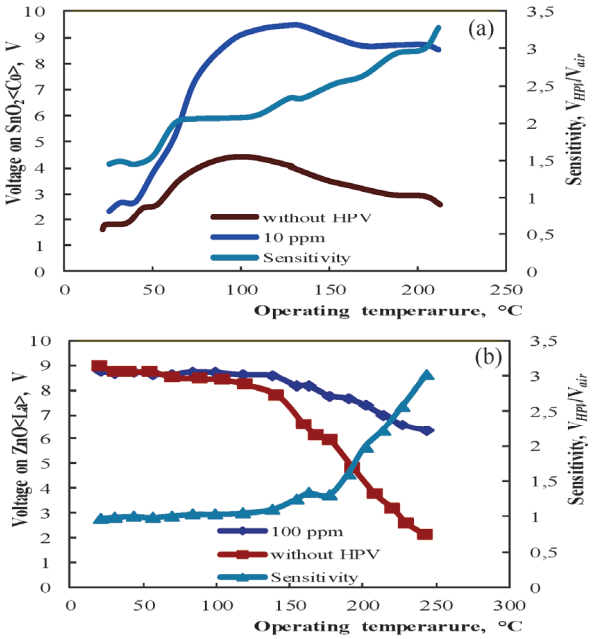

Рис.8. (a) Температурные зависимости напряжения на датчике и чувствительности. (V_{HPV}/V_{air}) для датчика SnO_2<Co>, измеренного под воздействием 10 ppm VPHP (20–23% относительной влажности) при рабочей температуре 200°C. (b) Температурные зависимости напряжения на датчике и чувствительности (V_{HPV}/V_{air}) измерено под воздействие100 ppm VPHP при рабочей температуре для датчика $Zn_{0.9929}La_{0.0071}O$.

«Peroxybox» VPHP, деленное на напряжение на датчике в воздухе V_{air} (рис.8a). Температурная зависимость параметра чувствительности при воздействии 100 ppm VPHP была исследована аналогичным образом для датчиков ZnO<La> (рис.8b).

Исследования изготовленных сенсоров под воздействием низких концентраций ВПГП показали, что чувствительность (V_{HPV}/V_{air}) к 10 ppm H VPHP была равна ~2 для датчиков ZnO<La> при температуре рабочего тела 220°C.

Таким образом, было обнаружено, что сенсоры как SnO_2, легированного Co, так и ZnO, легированного La, демонстрируют хороший отклик на VPHP, начиная с рабочей температуры 100°C. Датчики, изготовленные из SnO_2 <Co> и ZnO<La>, были достаточно чувствительны к 10 ppm VPHP. Установлено, что зависимости отклика от концентрации ВПГП при рабочей температуре 150°C имеют линейный характер для приготовленных структур и могут быть использованы для определения концентрации ВПГП.

Обратим внимание, что эталонный прибор DrägerSensor® H_2O_2HC не был чувствителен к 10 ppm VPHP (рис.7a). Исследования чувствительности сенсоров к очень низким концентрациям (0–10 ppm) VPHP показали, что структура из SnO_2 <Co> демонстрирует отклик на 10 ppm VPHP при рабочей температуре, начиная с 50°C (рис.8a). Чувствительность к 10 ppm VPHP была равна ~3 для датчиков SnO_2<Co> при температуре рабочего тела 200°C.

Таким образом, было обнаружено, что сенсоры как SnO_2, легированного Co, так и ZnO, легированного La, демонстрируют хороший отклик на VPHP, начиная с рабочей температуры 100°C. Датчики, изготовленные из SnO_2<Co> и ZnO<La>, были достаточно чувствительны к 10 ppm VPHP. Установлено, что зависимости отклика от концентрации ВПГП при рабочей температуре 150°C имеют линейный характер для приготовленных структур и могут быть использованы для определения концентрации ВПГП.

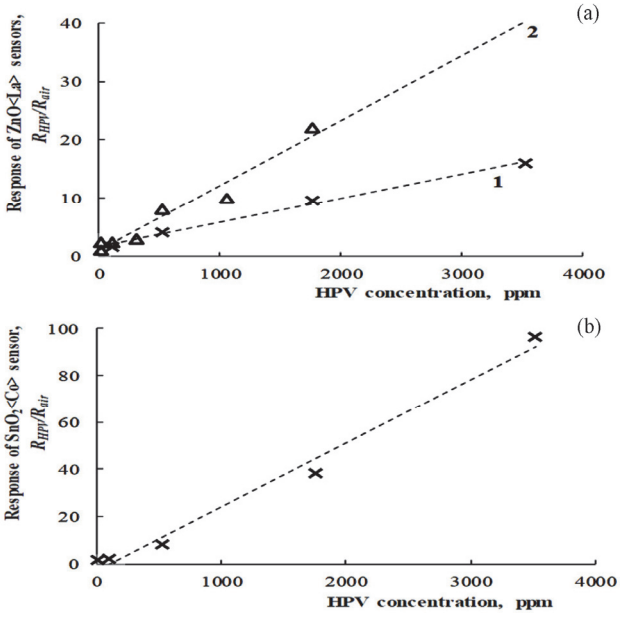

Рис.9. Отклик датчиков из ZnO<La> и SnO_2<Co> на концентрацию H_2O_2.

12. Биомаркеры дыхания при различных заболеваниях

Анализ дыхания является многообещающим методом быстрой, недорогой, неинвазивной диагностики заболеваний и мониторинга состояния здоровья благодаря корреляционной связи между концентрациями биомаркеров дыхания и аномальными состояниями здоровья. Биомаркеры дыхания при различных заболеваниях приведены в табл. 1 статей [116,117].

Перекись водорода обычно присутствует в выдыхаемом воздухе. Активация эпителиальных и эндотелиальных клеток дыхательных путей, нейтрофилов, альвеолярных макрофагов и эозинофилов приводит к продукции супероксидных радикалов и, следовательно, образованию газообразной H_2O_2 при воспалении дыхательных путей. Обратим также внимание на то, что H_2O_2 с ее нейтральностью, низкими молекулярным весом и растворимостью проходит через мембраны и входит во внеклеточные пространства. Однако она менее стабильна, чем другие маркеры окислительного стресса, такие как изопростаны. H_2O_2 летуч, поэтому его присутствие можно легко обнаружить в конденсате выдыхаемого пучка (EBC) как маркера легочного воспаления и окислительного стресса. Во многих исследованиях, посвященных анализу конденсата выдыхаемого воздуха (EBC) H_2O_2, использовались спектрофотометрические анализы [118–122], флуориметрический анализ [123], инъекционный анализ с детектированием флуоресценции, хемилюминесцентные методамы, немедленный онлайн-анализ с помощью имеющегося в продаже амперометрического биосенсора Ecocheck (Jaeger, Германия). Хотя хемилюминесцентные методы обладают высокой чувствительностью, обнаруживая наномолярную H_2O_2, они имеют низкую точность и обычно требуют дорогостоящего оборудования, которое может не иметься при проведении рутинных клинических исследований. Обратите внимание, что все упомянутые методы из-за дороговизны не могут использоваться вне медицинских учреждений. Чтобы преодолеть проблемы, связанные со спектроскопией и/или методами МС для анализа дыхания при респираторных заболеваниях, были предложены полупроводниковые химические сенсоры (см., например, [124]).

Примем во внимание, что H_2O_2 значительно больше в выдыхаемом воздухе у пациентов с астмой, хронической обструктивной болезнью легких (ХОБЛ), бронхоэктазами, острым респираторным дестресс-синдромом, интерстициальным заболеванием легких [116,117]. При всех измерениях H_2O_2 EBC необходимо учитывать характер дыхания. Концентрация H_2O_2 в EBC зависит от него.

Выше упоминалось, что содержание H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха у больных с стабильной астмой повышено и может отражать воспаление дыхательных путей [125]. Конденсат выдыхаемого воздуха был предложен в качестве неинвазивного средства получения проб из нижних дыхательных путей, основываясь на гипотезе о том, что выделяемые при дыхании аэрозольные ча-

стицы могут отражать состав жидкостей нижних дыхательных путей [126]. Воспалительные клетки способствуют образованию H_2O_2, которая вызывает повреждение легких [127,128]. Действительно, повышенное содержание H_2O_2 было подтверждено при различных воспалительных заболеваниях легких: в выдыхаемом воздухе курильщиков сигарет [129], у пациентов с респираторным дистресс-синдромом у взрослых [130–131] и пациентов с острой дыхательной недостаточностью [132]. Исследование [133] продемонстрировало значительно повышенную концентрацию H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха и у детей с стабильной астмой. Корреляция H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха с инвазивными показателями воспаления дыхательных путей, такими как биопсия бронхов, необходима для подтверждения гипотезы о том, что выдыхаемая H_2O_2 отражает воспаление дыхательных путей. Таким образом, концентрация в выдыхаемом воздухе является потенциально полезным маркером воспаления дыхательных путей у астматиков. Дальнейшие исследования должны будут изучить ее ценность как неинвазивного теста (например, для мониторинга эффектов противовоспалительной терапии [133]). Исследования показали, что концентрация H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха повышена у детей со стабильный астмой. Она ниже у пациентов, получающих противовоспалительное лечение, что позволяет предположить, что воспаление дыхательных путей усиливается с увеличением концентрации H_2O_2. Корреляция H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха с инвазивными показателями воспаления дыхательных путей, такими как биопсия бронхов, необходима для подтверждения гипотезы о том, что выдыхаемый пероксид отражает воспаление дыхательных путей. Концентрация H_2O_2 в выдыхаемом воздухе является потенциально полезным маркером воспаления дыхательных путей у детей, страдающих астмой. КТ при низких дозах с последующей бронхоскопией при раке легких по-прежнему остается основной стандартной процедурой в процессе диагностики и мониторинга, несмотря на большое количество ложных сигналов. Сенсорная технология анализа дыхания может решить эту проблему и уменьшить количество ложных срабатываний. Как было показано в [134], исследования сенсоров в конденсате выдыхаемого воздуха позволяют проводить не-инвазивный мониторинг воспаления в легких. Активация воспалительных клеток приводит к увеличению производства активных форм кислорода, что и приводит к образованию H_2O_2. Курение сигарет вызывает воспалительную реакцию дыхательных путей, которая может играть ключевую роль в патогенезе ХОБЛ. Исследования, проведенные в [134], показали, что концентрация H_2O_2 в дыхательных путях была в 2.6 раза выше, чем в альвеолярной фракции. Содержание H_2O_2 в дыхательных путях было в два раза выше у курильщиков и в пять раз выше у пациентов с ХОБЛ по сравнению с некурящими пациентами. Многие заболевания легких вызывают воспаление в разных участках легкого, поэтому фракционированный отбор образцов EBC может снизить вари-

абельность и сохранить анатомическое распределение выдыхаемых биомаркеров. Воспалительные процессы в легких вызывают так называемый окислительный стресс, что означает, что целостность легких подвергается опасности из-за окислителей. Последний процесс, как предполагается, играет важную роль в развитии ХОБЛ [135,136]. Известно, что окислительный стресс увеличивается как у стабильных, так и у нестабильных пациентов с ХОБЛ из-за воздействия экзогенных оксидантов, присутствующих в сигаретном дыме, в загрязненном воздухе, или в результате повышенного эндогенного производства H_2O_2. Чрезмерное производство оксидантов может привести к окислительному повреждению ткани [137, 138]. Индукция мокроты использовалась для изучения воспаления дыхательных путей [139], но из-за риска обострения индуцированная мокрота может не подходить во время обострения. Ранее сообщалось о повышении уровня перекиси водорода в выдыхаемом воздухе в ЕВС у курильщиков и пациентов с ХОБЛ [129,140,141]. Более высокий выброс H_2O_2 в дыхательные пути по сравнению с альвеолярным пространством не так очевиден. Это может зависеть от вдыхания частиц окружающей среды с предпочтительным отложением в дыхательных путях. Из-за гораздо меньшей площади поверхности дыхательных путей по сравнению с альвеолярным пространством, в дыхательных путях плотность отложенных частиц до 10 раз выше [142,143]. Эти частицы, хотя и очищаются более эффективными механизмами [144,145], могут стимулировать защитные клетки, вызывая окислительный стресс низкого уровня и высвобождение H_2O_2 [146]. ЕВС обеспечивает неинвазивные методы отбора проб из нижних дыхательных путей [147]. Неинвазивные измерения характеристик датчиков H_2O_2 в ЕВС полезны для обнаружения окислительной деструкции легких, а также раннего воспаления дыхательных путей у здорового человека с факторами риска и сравнения воспалительного ответа на лечение [148,150]. Это исследование помогает подтвердить анализ ЕВС, измеряя концентрацию H_2O_2 у здоровых некурящих, курильщиков, больных, а также сравнивая реакцию на лечение. Воспалительные клетки выделяют H_2O_2, который можно обнаружить в ЕВС в измерительной камере, содержащей биосенсоры [134]. Повышенные уровни H_2O_2 были обнаружены при ряде респираторных заболеваний, поэтому H_2O_2 считается возможным биомаркером воспаления дыхательных путей. H_2O_2 был одним из наиболее часто исследуемых маркеров ЕВС [151,152]. Легкие постоянно подвергаются воздействию кислорода, поэтому они очень восприимчивы к окислительному стрессу в виде активных форм кислорода (супероксид-ион, гидроксильный радикал и перекись водорода). Эти активные формы кислорода продуцируются активными воспалительными клетками, такими как нейтрофилы, макрофаги, активированные эозинофилы, эпителиальные клетки и эндотелиальные клетки [153]. Выдыхаемый H_2O_2 был в 5×10^4 раз меньше H_2O_2, произведенной в альвеолярной слизистой жидкости. Это различие связано с наличием антиоксидантов в слизи-

стой оболочке нижних дыхательных путей. Уровень H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха у курильщиков увеличивается через полчаса после выгорания одной сигареты. Уровни H_2O_2 были повышены у здоровых курильщиков, а также у здоровых некурящих, проживающих в городах, по сравнению с таковыми в сельской местности. Эти повышенные уровни могут быть связаны с постоянным воздействием транспортных средств и промышленных загрязнений. Уровни H_2O_2 также коррелировали с дифференциальным количеством эозинофилов в индуцированной мокроте. Бронхоэктазия, гнойное заболевание легких, характеризуется значительным легочным оксидантным стрессом, который можно измерить с помощью выдыхаемого воздуха H_2O_2.

У пациентов с бронхоэктазами уровень H_2O_2 в выдыхаемом воздухе был выше, чем в контрольной группе. В изученных случаях бронхоэктазов H_2O_2 значительно повышалась со снижением уровней после лечения. Пациенты с ревматоидным артритом с интерстициальными заболеваниями легких также имели повышенные уровни выдыхаемой H_2O_2 по сравнению с контрольной группой.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что EBC H_2O_2 является потенциально полезным биомаркером. Измерение маркера H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха может использоваться в повседневной практике для i) раннего прогнозирования текущего воспалительного процесса у здоровых людей, подверженных факторам риска, ii) раннего инструмента оценки обострения состояние легких и снижение заболеваемости; iii) в качестве маркера при оценке воспалительного процесса. Соответственно, обнаружение H_2O_2 в EBC можно использовать в повседневной клинической практике и при исследованиях.

Как утверждалось выше, анализ H_2O_2 в EBC имеет ряд преимуществ перед другими методами оценки воспаления легких [154]. Идентификация селективных профилей воспалительных маркеров в EBC также может иметь диагностическое значение у пациентов с ХОБЛ. Такой анализ абсолютно не-инвазивен. Анализ EBC показал влияние ингаляции апоцинина на выработку H_2O_2 по сравнению с ингаляцией плацебо [153]. Концентрация H_2O_2 после 60 минут ингаляции апоцинином была значительно ниже. Апоцинин вызывал значительное снижение концентрации H_2O_2, не вызывая никаких побочных эффектов. Следовательно, ингибиторы этого препарата действуют как сильное противовоспалительное средство. Другой метод определения степени окислительного стресса – это сбор конденсата выдыхаемого воздуха (EBC) и анализ H_2O_2 [155–157]. В EBC идентифицированы биологические маркеры H_2O_2, которые играют роль в воспалительных процессах [157–160]. EBC-H_2O_2 был выше во время обострения, чем во время стабильного заболевания у пациентов с ХОБЛ, а ингаляционные антиоксиданты и кортикостероиды могли снижать уровень выдыхаемого H_2O_2 [161,162]. Важную роль кислотного стресса при респираторных заболеваниях изучили в [163]. EBC-H_2O_2 был выше во время обострения, чем во

время стабильного заболевания у пациентов с ХОБЛ. Ингаляционные антиоксиданты и кортикостероиды снижали уровень выдыхаемой H_2O_2 [164–168]. Кроме того, EBC-pH подтверждил важную роль кислотного стресса при респираторных заболеваниях [169]. Концентрация биомаркеров и H_2O_2 в конденсате выдыхаемого воздуха у здоровых и больных сильно различается [170]. Респираторные симптомы были получены с помощью анкеты [165], а параметры легочной функции были измерены с помощью спирометрии и плетизмографии тела (Jäger Masterlab, Erich Jaeger GmbH, Höchberg, Германия) [166]. Конденсат выдыхаемого воздуха собирали с помощью ECoScreen-2 (Filt GmbH, Берлин, Германия). Поскольку устройство ECoScreen-2 не сохраняет профиль потока каждого вдоха, было подключено дополнительное устройство спирометра (Spiro Pro, Erich Jaeger GmbH, Höchberg, Германия) для визуализации дыхания на мониторе ПК. Поток и объем регистрировались непрерывно и анализировались на предмет дыхательного объема и скорости выдоха. Химические сенсоры для анализа рака на основе хеморезисторов с использованием наночастиц золота и / или одностенной углеродной нанотрубки являются наиболее изученными сенсорными технологиями для обнаружения рака путем отбора проб дыхания. Используя эти матрицы датчиков, Peng et al. [134] и Nakhleh et al. [135] продемонстрировали их использование для обнаружения и классификации многих типов рака, открыв возможности многофункциональной сенсорной технологии для клинической практики. Датчики дыхания могут быть использованы для определения легочной артериальной гипертензии и синдрома обструктивного апноэ сна [136]. Использовались полимерный композит углеродной сажи, МО-оксид металла, одностенные углеродные нанотрубки, полевые транзисторы с кремниевой нанопроволокой, однослойные покрытые металлом наночастицы, а также кварцевые микровесы. Отметим также, что для эффективной иммобилизации гемоглобина и селективного биосенсора для обнаружения перекиси водорода предложен композит из микроволокон целлюлозы, диспергированной графеном [170]. Современная техника создания электронного носа использована при измерениях дыхания, раннем выявлении рака легких, скрининге синдрома обструктивного апноэ во сне, ранней диагностики желудочно-кишечных заболеваний, в дыхательных тестах на пневмокониоз, при хронических легочных инфекциях, активном туберкулезе, воспалительной астме, ХОБЛ в респираторной медицине [171–192]. Как было показано и обсуждено в [193–195], малогабаритный измеритель H_2O_2 можно реализовать выбрав наиболее чувствительные датчики к H_2O_2 при ее низких концентрациях, возникающих при выдыхании пациентом воздуха, и определив их стоимость. Такое микроэлектронное устройство с микропроцессором Arduino Nano будет реализовано и даст возможность цифровым методом определить степенх конкретного заболевания. Устройство будет протестировано врачами и рекомендовано к использованию.

13. Заключение

Результаты исследований многих типов полупроводниковых сенсоров H_2O_2 обсуждены в данном обзоре, в котором проанализированы результаты, полученные в 175 статьях посвященных исследованиям H_2O_2. Проанализированы свойства электрохимических детекторов, сенсоров на основе органических и неорганических материалов, графена и наносенсоров. Вкратце рассмотрены оптические и флуоресцентные сенсоры, детекторы из пористых материалов, квантовых точек, волокон и сфер. В обзоре также представлены результаты проведенных нами в ЕГУ исследований сенсоров пероксида водорода из твердых растворов углеродных нанотрубок с полупроводниковыми оксидами металлов. Обсуждаются основы работы биомаркеров дыхания, содержащих пары перекиси водорода и позволяющих судить о степени заболеваемости человека различными респираторными заболеваниями (астма, рак легких и др.). После выбора наиболее чувствительных датчиков к перекиси водорода при ее низких концентрациях, возникающих при выдыхании пациентом воздуха, и определения их низкой стоимости, будет реализовано микроэлектронное устройство с микропроцессором Arduino Nano для точного цифрового определения степени конкретного заболевания. Устройство будут протестировано врачами и рекомендовано к применению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **F. Ai, H. Chen, et al.** Anal. Chem., **81** 8453 (2009).
2. **C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, et al.** Sensors, **15**, 25716 (2015).
3. **H.A. Rahim, B.C. Morat, R.A. Rahim.** Sensors & Transducers,**131**, 83 (2011).
4. **C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, et al.** Sensors, **15**, 25716 (2015).
5. **J. Sun, C. Li, et al.** Sensors, **16**, 584 (2016).
6. **W. Chen, S. Cai, et al.** Analyst, **137**, 49 (2012).
7. **S. Chen, R. Yuan, et al.** Microchimica Acta, **180**, 15 (2013).
8. **X. Chen, G. Wu, et al.** Ibid, **181**, 689 (2014).
9. **E.A. Puganova, A.A. Karyakin.** Sens. Actuators B, **109**, 167 (2005).
10. **P. Kačer, J. Švrček, et al.** InTech, Ch. 17, 399 (2012).
11. **I. Taizo, A. Sinichi, K. Kawamura.** PDA J. Pharm. Sci. Technology, **52**, 13 (1998).
12. **A. Mills, P. Grosshans.** Sens. Actuators B, **136**, 458 (2009).
13. **S. Corveleyn, G.M.R. Vandenbossche, J.P. Remon.** Pharmaceut. Res., **14**, 294 (1997).
14. **M. Novák.** Bach. Thesis, University of Chemistry and Technology, Prague, (2013).
15. **F.I. Bohrer, C.N. Colesniuc, et al.** J. Amer. Chem. Soc., **130**, 3712 (2008).
16. **T. Zhang, R. Yuan, et al.** Sensors, **8**, 5141 (2008).
17. **J. Benedet, D. Lu, et al.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, **395**, 371 (2009).
18. **A.N. Naik, S. Patra, et al.** Sens. Actuators B, **255,** 605 (2018).
19. **W. Yanzi, M. Yujie, et al.** Ibid, **249,** 195 (2017).
20. **Y. Usui, K. Sato, et al.** Angew. Chem., **42,** 5623 (2003).

21. **J. Hea, J. Sunarso, et al.** J. Hazardous Materials, **2**, 118 (2019).
22. **C.-W. Huanga, J. Andrew, et al.** Sens. Actuators B, **266**, 463 (2018).
23. **Y.Y. Avital et al.** Nature Com., **9**, 4060 (2018).
24. **K.V. Ragavan et al**. Sens. Actuators B, **272,** 8 (2018).
25. **L.S.A. Busa, M. Maeki, et al.** Ibid, **236**, 433 (2016).
26. **A.K. Yagati, T. Lee, et al.** Bioelectrochemistry, **80**, 169 (2010).
27. **L. Zhang, M. Chen, et al.** Sens. Actuators B, **239,** 28 (2017).
28. **D. Jin, K. Sakthivel, et al.** Ibid, **237**, 81 (2016).
29. **L. Lorencova, T. Bertok, et al.** Ibid, **263,** 360 (2018).
30. **G. Yu, W. Wu, et al.** Sensors, **15**, 2709 (2015).
31. **O.G. Sahin.** Electrochimica Acta, **180,** 87 (2015).
32. **X. Zhang, X. Bi, et al.** Sens. Actuators B, **231,** 714 (2016).
33. **Y. Ding, B. Yang, et al.** Ibid, **259,** 775 (2018).
34. **S. Thiagarajan, B.-W. Su, S.-M. Chen.** Sens. Actuators B, **136,** 464 (2009).
35. **M. Asifa, W. Haitaoa, et al.** Ibid, **239,** 243 (2017).
36. **G.S. Cao, P. Wang, et al.** Bull. Mater. Sci., **38**, 163 (2015).
37. **M.J. Chaichi, M. Ehsani.** Sens. Actuators B, **223,** 713 (2016).
38. **H. Liu, Y. Ding, et al.** Ibid, **271,** 336 (2018).
39. **K. Aneesh, Ch. Srinivasa, et al.** Ibid, **253,** 723 (2017).
40. **W. Lua, Y. Suna, et al.** Ibid, **231,** 860 (2016).
41. **S. Chakrabarti, R. Panja, et al.** Appl. Surf. Sci., **433**, 51 (2018).
42. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **54**, 356 (2019).
43. **C.-Y. Lin, C.-T. Chang,** Sens. Actuators B, **220,** 695 (2015).
44. **X. Li, X. Du.** Ibid, **239,** 536 (2017).
45. **J. Hu, C. Zhang, et al.** Sensors, **20**, 6817 (2020).
46. **M. Wang, X. Jiang, et al.** Electrochimica Acta, **182**, 613 (2015).
47. **W. Chen, S. Cai, et al.** Analyst, **137,** 49 (2012).
48. **W. Jia, M. Guo, et al.** J. Electroanal. Chem., **625**, 27 (2009).
49. **C. Hou, Q. Xu, et al.** Analyst, **137**, 5803 (2012).
50. **A.A. Ensafi, M. Jafari–Asl, B. Rezaei.** Talanta, **103,** 322 (2013).
51. **H. Heli, J. Pishahang.** Electrochim. Acta, **123**, 518 (2014).
52. **J. Mu, L. Zhang, et al.** J. Mol. Catal. A: Chem., **378,** 30 (2013).
53. **S. Xia, M. Yu, et al.** Electrochem. Commun., **40,** 67 (2014).
54. **G. Shan, S. Zheng,** et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **102,** 327 (2013).
55. **V. Aroutiounian.** In: Graphene Science Handbook. Applications and Industrialization. CRC Press Tailor&Francis Group, USA, Fl., Boca Raton, ch. 20, 299 (2016).
56. **X. Wu, F. Li.** Sens. Actuators B, **274**, 163 (2018).
57. **A. Ebrahimi, K. Zhang, et al.** Ibid, **285**, 631 (2019).
58. **C.J. Venegas, E. Yedinaka, et al.** Ibid, **250**, 412 (2017).
59. **V. Sharma, M. Shaikh.** Ibid, **240**, 338 (2017).
60. **J. Wang, S. Hai-bin, et al.** Ibid, **230,** 690 (2016).

61. **F. Lorestani, Z. Shahnavaz, et al.** Ibid, **208,** 389 (2015).
62. **H. Wang, H. Wang, et al.** Ibid, **239** 1205 (2017).
63. **G.H. Jin, E. Ko, et al.** Ibid, **274,** 201 (2018).
64. **S. Kogularasu, M. Govindasamy, et al.** Ibid, **253**, 773 (2017).
65. **X. Chena, J. Gaob, et al.** Ibid, **313**, 128038 (2020).
66. **A. Martíneza, A. Ibarra, et al.** Ibid, **301**, 127101 (2019).
67. **X. Lu, X. Liu, et al.** Materials Letters, **207**, 49 (2017).
68. **P.M. Ni**, **M.P. Woi, Y. Alias.** Applied Surface Science, **413,** 56 (2017).
69. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **55,** 322 (2020).
70. **L. Sun, Y. Ding, et al.** Sens. Actuators B, **239,** 848 (2017).
71. **L. Li, Z. Du, et al.** Talanta, **82,** 1637 (2010).
72. **Z. Yu, H. Lin, et al.** Ibid, **144**, 1 (2015).
73. **S. Palanisamy, S. Chen, R. Sarawathi.** Ibid, **166-167,** 372 (2012).
74. **F. Pogacean, C. Socaci, et al.** Ibid, **213,** 474 (2015).
75. **Z.-L. Wu, C.-K. Li, et al.** Ibid, **239,** 544 (2017).
76. **S. Huang, Z. Si, et al.** Ibid, **264**, 155 (2016).
77. **Y. Yu, P. Ju, et al.** Ibid, **233,** 162 (2016).
78. **A. Karimia, S.W. Husain, et al.** Ibid, **271**, 90 (2018).
79. **F. Yang, X. Jiang, et al.** Ibid, **265**, 126 (2018).
80. **H. Duan, X. Wang, et al.** Ibid, **236,** 44 (2016).
81. **V. Muhr, M. Buchner, et al.** Ibid, **241**, 349 (2017).
82. **J. Huang, T. Li, et al.** Ibid, **248,** 257 (2017).
83. **H. Chen, Q. Lu, et al.** Ibid, **260,** 908 (2018).
84. **T. Wang, J. Dong.** Sensors, **20**, 3981 (2020).
85. **J. Dong, D. Xiong.** Ann. Biomed. Eng., **45**, 2509 (2017).
86. **Y. Zhou, Z. Ma.** Sens. Actuators B, **249,** 53 (2017).
87. **F. Yang, X. Jiang, et al.** Ibid, **265,** 126 (2018).
88. **N. Li, J. Huang, et al.** Ibid, **254**, 411 (2018).
89. **B. Zhu, L. Wu, et al.** Ibid, **259,** 797 (2018).
90. **B.P. Garreffi, M. Guo, et al.** Ibid, **276,** 466 (2018).
91. **Z.-M. Lyu, X.-L. Zhou, et al**. Ibid, **284**, 437 (2019).
92. **M.A. Riaz, Z. Yuan, et al.** Ibid, **319,** 128243 (2020).
93. **A.A. Ensafi, F. Rezaloo, B. Rezaei.** Ibid, **231,** 239 (2016).
94. **N.H. Al-Hardan, M. Azmi, et al.** Sensors, **18**, 71 (2018).
95. **M.-R. Zhang, X.-Q. Chen, G.-B. Pan Sens.** Actuators B, **240,** 142 (2017).
96. **C. Gong, Y. Shen, et al.** Ibid, **239,** 890 (2017).
97. **G.S. Cao, P. Wang, et al.** Bull. Mater. Sci., **38**, 163 (2015).
98. **M.-Y. Hua, C.-J. Chen, et al.** Sensors, **11**, 5873 (2011).
99. **R. Gupta, P. Singh, et al.** Sens. Actuators B, **276**, 517 (2018).
100. **Y. Li, Y. Weng, et al.** Hindawi J. Nanomaterials, **2020**, ID:1363212 (2020).
101. **C. Peng, S. Zhou, et al.** Sens. Actuators B, **270,** 530 (2018).
102. **A. Ledo, E. Fernandes,** et al. Ibid, **311,** 127899 (2020).

103. **D.-J. Lee, S.-W. Choi, Y.T. Byun.** Ibid, **256,** 744 (2018).
104. **J. Anojci, V. Guzsvány, et al.** Ibid, **233,** 83 (2016).
105. **M.V. Bracamonte, M. Melchionna, et al.** Ibid, **239,** 923 (2017).
106. **M.-P.N. Bui, X.-H. Pham, et al.** Ibid, **150,** 436 (2010).
107. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **50**, 333 (2015).
108. **V.M. Aroutiounian**, **A.Z. Adamyan, et al.** Sens. Actuators B, **177**, 308 (2013).
109. **V.M. Aroutiounian, Z.N. Adamyan, et al.** Int. J. of Emerging Trends in Science and Technology (IJETST), 1309, (2014).
110. **V.M. Aroutiounian,** Lithuanian Journal of Physics, **55**, 319 (2015).
111. **Z.N. Adamyan, A. Sayunts, et al.** South Florida J. Development, **2**, 1067 (2021).
112. **Z.N. Adamyan, A. Sayunts, et al**. Sensors & Transducers, **213**, 38 (2017).
113. **Z.N. Adamyan, A. Sayunts, et al**. J. Sens. Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
114. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, et al.** Sensors & Transducers, **213**, 46 (2017).
115. **V.M. Aroutiounian,** Phys Sci & Biophys J., **5,** 000176 (2021).
116. **V.M. Aroutiounian,** J Nanomed Nanotechnol., **11**, 1 (2020).
117. **V.M. Aroutiounian,** Medicine in Armenia, **60**, 118 (2020).
118. **P. Paredi, S.A. Kharitonov, et al.** Am. J. Respir. Crit. Care. Med., **162**, 1450 (2000).
119. **S. Kischkel, W. Miekisch, et al.** Clin Chim Acta, **411,** 1637 (2010).
120. **G. de Gennaro, S. Dragonieri, et al.** Anal Bioanal Chem., **398**, 3043 (2010).
121. **M. Barker, M**. **Hengst, et al.** Eur Respir J, **27**, 929 (2006).
122. **N. Alkhouri, F**. **Cikach, et al.** Eur J Gastroenterol Hepatol., **26**, 82 (2014).
123. **P.A. Hyslop, L.A. Sklar.** Anal Biochem, **141**, 280 (1984).
124. **Y.Y. Broza, H. Haick.** Nanomedicine, **8**, 785 (2013).
125. **Q. Jöbsis, H.C. Raatgeep, et al.** Eur Respir J., **12**, 483 (1998).
126. **L. Scheideler, H.G. Manke, et al.** Am Rev Respir Dis., **148**, 778 (1993).
127. **A.B. Tonnel, B. Wallaert.** Eur Respir J., **3**, 987 (1990).
128. **M. Cluzel, M. Damon, et al.** J Allergy Clin Immunol., **80**, 195 (1987).
129. **D. Nowak, A. Antczak, et al.** Eur. Respir. J., **9**, 652 (1996).
130. **S.R. Baldwin, C.M. Grum, et al.** Lancet, **1**, 1 (1986).
131. **M. Müller, H. Burchardi, et al.** Intensive Care Med., **19**, 78 (1993).
132. **J.I. Sznajder, A. Fraiman, et al.** Chest., **96**, 606 (1989).
133. **Q. Jöbsis, H.C. Raatgeep, et al.** Eur. Respir. J., **10**, 519 (1997).
134. **W. Möller, I. Heimbeck, et al.** J. Aerosol Med Pulmon. Drug Deliv., **23**, 129 (2010).
135. **J.E. Repine, A. Bast, I.D.A. Lankhorst.** Am. J. Respir Crit. Care Med., **156**, 341 (1997).
136. **I. Rahman, I.M. Adcock.** Eur. Respir. J., **28**, 219 (2006).
137. **P. Dekhuijzen, K. Aben, et al.** Am. J. Respir Crit. Care Med., **154**, 813 (1996).
138. **W.J. van Beurden, P.N. Dekhuijzen, et al.** Respiration, **69**, 211 (2002).
139. **T.S. Haugen, O.H. Skjonsberg, et al.** Eur. Respir J., **14**, 1100 (1999).
140. **D. Nowak, M. Kasielski, et al.** Respir Med., **93**, 389 (1999).
141. **K. Kostikas, G. Papatheodorou, et al.** Chest., **124**, 1373 (2003).
142. **R. Winkler-Heil, W. Hofmann.** Ann Occup Hyg., **46**, S326 (2002).
143. **I. Balashazy, W. Hofmann, T. Heistracher.** J. Appl. Physics, **94**, 1719 (2003).

144. **W. Möller, K. Häussinger, et al.** J. Appl. Physics, **97**, 2200 (2004).
145. **W. Möller, K. Felten, et al.** Am. J. Respir Crit Care Med., **177**, 426 (2008).
146. **B. Isik, A. Ceylan, R. Isik.** Inhal Toxicol., **19**, 767 (2007).
147. **C. Nagaraja, B.L. Shashibhushan, et al.** Lung India., **29**, 123 (2012).
148. **O.U. Soyer, E.A. Dizdar, et al.** Allergy, **61**, 16 (2006).
149. **S. Loukides, I. Horvath, et al.** Am. J. Respir Crit Care Med., **158**, 99 (1998).
150. **G.M. Mutlu, K.W. Garey, et al**. Ibid, **164**, 731 (2001).
151. **P.G. van Hoydonck, W.A. Wuyts, et al.** Eur. Respir. J., **23**, 189 (2004).
152. **T.S. Haugen, O.H. Skjonsberg, et al.** Eur. Respir. J., **14**, 1100 (1999).
153. **J. Stefanska, M. Sokolowska, et al.** Pulmon. Pharm. Therapeutics, **23**, 48 (2010).
154. **P. Montuschi.** Eur. Respir J., **21**, 433 (2003).
155. **S.R. Rutgers, W. Timens, et al.** Eur. Respir J., **15**, 109 (2000).
156. **P. Montuschi,** Therapeutic Advances in Respiratory Disease, **1**, 5 (2007).
157. **F. Hoffmeyer, V. Harth, et al.** J. Physiol. Pharmacol., **58**, 289 (2007).
158. **Z.L. Borrill, K. Roy, D. Singh.** Eur. Respir J., **32**, 472 (2008).
159. **K. Kostikas, M. Gaga, et al.** Chest., **127**, 1553 (2005).
160. **K.W. Garey, M.M. Nenhauser, et al.** Ibid, **125**, 22 (2004).
161. **S. Loukides, A. Koutsokera, et al.** Curr. Med. Chem., **15**, 620 (2008).
162. **M. Kasielski, D. Nowak, et al.** Respir. Med., **95**, 448 (2001).
163. **W.J. van Beurden, G.A. Harff, et al.** Respiration,**70**, 242 (2003).
164. **K. Kostikas, G. Papatheodorou, et al.** Am. J. Respir Crit. Care Med., **165**, 1364 (2002).
165. **B.G. Ferris**. Am. Rev. Respir Dis., **118**, 1 (1978).
166. **P.H. Quanjer, G. Tammeling, et al.** Eur. Respir J., **16**, 5 (1993).
167. **G. Peng, M. Hakim, et al.** Br. J. Cancer, **103**, 542 (2010).
168. **M.K. Nakhleh, H. Amal, et al.** ACS Nano, **11**, 112 (2017).
169. **D. Hashoul, H. Haick.** Eur. Respir. Rev., **28**, 190011 (2019).
170. **V. Velusamya, S. Palanisamy, et al.** Sens. Actuators B, **252**, 175 (2017).
171. **R. Gasparri, G. Sedda, et al.** Sensors, **18**, E3029 (2018).
172. **A.D. Wilson, M. Baietto,** Ibid, **11**, 1105 (2011).
173. **S. Dragonieri, G. Pennazza, et al.** Lung., **195**, 157 (2017).
174. **P. Montuschi, N. Mores, et al.** Respiration, **85**, 72 (2013).
175. **A. Bikov, Z. Lazar, I. Horvath.** J. Breath. Res., **9**, 034001 (2015).
176. **A. D'Amico, G. Pennazza, et al.** Lung. Cancer, **68**, 170 (2010).
177. **P.J. Mazzone, X.F. Wang, et al.** J. Thorac. Oncol., **7**, 137 (2012).
178. **D. Shlomi, M. Abud, et al.** Ibid, **12**, 1544 (2017).
179. **N. Fens, A.C. Roldaan, et al.** Clin. Exp. Allergy, **41**, 1371 (2011).
180. **A.D. Hattesohl, R.A. Jorres, et al.** Respirology, **16**, 1258 (2011).
181. **S. Dragonieri, J.T. Annema, et al.** Lung. Cancer, **64**, 166 (2009).
182. **P. Montuschi, M. Santonico, et al.** Chest., **137**, 790 (2010).
183. **V. Plaza, A. Crespo, et al.** J. Investig. Allergol Clin Immunol., **25**, 431 (2015).
184. **R. de Vries, P. Brinkman, et al.** J. Breath Res., **9**, 046001 (2015).
185. **T. Greulich, A. Hattesohl, et al.** Eur. Respir. J., **42**, 145, 2013.
186. **S. Dragonieri, F. Porcelli, et al.** J. Breath. Res., **9**, 026005 (2015).

187. **O. Joensen, T. Paff, et al.** Plos One, **9**, 115584 (2014).
188. **M. Bruins, Z. Rahim, et al.** Tuberculosis, **93**, 232 (2013).
189. **H.Y. Yang, H.Y. Peng, et al.** J. Breath. Res., **12**, 016001 (2017).
190. **A.D. Wilson,** Sensors, **18**, 2613 (2018).
191. **S. Scarlata, G. Pennazza, et al.** Sci. Rep., **7**, 11938 (2017).
192. **A. McWilliams, P. Beigi, et al.** IEEE Trans Biomed Eng., **62**, 2044 (2015).
193. **V.M. Aroutiounian,** J. Nanomedicine and nanotechnology, **12**, 560 (2021).
194. **V.M. Aroutiounian,** J. Contemp. Phys., **56**, 117 (2021).
195. **V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan.** Biomed J. Sci. & Tech. Res., **27**, 20422 (2020).

ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐՉԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ջրածնի պերօքսիդի վերաբերյալ գրականության մեջ տպագրված 175 հոդվածներում քննարկվում են կիսահաղորդչային H_2O_2 սենսորների բազմաթիվ տեսակների ուսումնասիրությունների արդյունքները: Վերլուծվում են էլեկտրաքիմիական դետեկտորների, օրգանական և անօրգանական նյութերի, գրաֆենի և նանո-սենսորների հատկությունները: Համառոտ քննարկվում են օպտիկական և ֆլյուորեսցենտ սենսորները, ծակոտկեն նյութերից պատրաստված դետեկտորները, քվանտային կետերը, մանրաթելերը և գնդերը: Քննարկված են կիսահաղորդչային մետաղական օքսիդների և ածխածնի նանոխողովակների պինդ լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի սենսորների վերաբերյալ մեր ուսումնասիրությունների արդյունքները, որոնք նույնպես ներկայացված են ակնարկի մեջ: Քննարկվում են ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիներ պարունակող շնչառության բիոմարկետերի ստեղծման հիմքերը, որոնք հնարավորություն են տալիս դատել մարդու շնչառական հիվանդություններով (ասթմա, լեզվի քաղցկեղ և այլն) հիվանդության աստիճանը:

HYDROGEN PEROXIDE SEMICONDUCTOR SENSORS

V.M. AROUTIOUNIAN

The results of studies of many types of semiconductor H_2O_2 sensors are discussed in this review of 175 articles about hydrogen peroxide. The properties of electrochemical detectors, sensors based on organic and inorganic materials, graphene and nano-sensors are analyzed. Optical and fluorescent sensors, detectors made of porous materials, quantum dots, fibers and spheres are briefly discussed. The results of our studies in the YSU of hydrogen peroxide sensors made from solid solutions of carbon nanotubes with semiconducting metal oxides are also presented in the review. The fundamentals of the manufacture of biomarkers of respiration containing hydrogen peroxide vapors, which make it possible to judge the degree of a person's illness with various respiratory diseases (asthma, lung cancer, etc.), are discussed.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.524–533 (2021)

УДК 537.311.6

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АММИАКА

М.С. АЛЕКСАНЯН*, А.Г. САЮНЦ, Г.А. ШАХАТУНИ, В.М. АРУТЮНЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.)

В данной работе исследованы морфология пленки Fe_2O_3:ZnO (60:40 мол %) и характеристики ее газочувствительности к парам аммиака при различных рабочих температурах. Исследование поверхности чувствительной пленки Fe_2O_3:ZnO с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) показало, что размер зерен в пленке равен около 50 нм. Исследуемый сенсор проявляет чувствительность к парам аммиака, начиная с температуры нагрева сенсора 200°C. В качестве рабочей выбрана температура 250°C. Минимальный предел чувствительности сенсора Fe_2O_3:ZnO довольно низкий (~14 ppm), при такой концентрации паров аммиака сопротивление сенсора изменялось более чем в 1.5 раза. Оптимизированные параметры, характеризирующие сенсор Fe_2O_3:ZnO, позволят использовать эту структуру в приборах для обнаружения аммиака.

1. Введение

Аммиак (NH_3) – важное сырье, широко используемое в основном при производстве химикатов, текстиля, удобрений, бумажных изделий, а также при переработке сточных вод. Мировое производство аммиака превышает 100 миллионов тонн в год. Сильнотоксичный газ NH_3 не только вреден для здоровья человека, но и оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Например, высокая концентрация аммиака (~300 ppm) оказывает сильное раздражающее действие на глаза, нос, рот, легкие и горло, что может вызвать головную боль, рвоту, одышку, пневмонию и даже привести к смерти. Международно принятая норма максимально допустимой концентрации NH_3 в рабочем помещении составляет 50 ppm. Ясно, что утечка аммиака может привести к загрязнению атмосферы, воды и почвы, что, в свою очередь, приведет к дальнейшему ухудшению пищевой цепочки и качества жизни человека. По уровню содержания аммиака в выдыхаемом человеком воздухе могут быть диагностированы процессы почечных нарушений в организме. С этой точки зрения для мониторинга окружающей среды, контроля промышленных процессов и для использования в медицине крайне необходимы селективные сенсоры, позволяющие обнаружить низкие концентрации паров аммиака [1–3].

Детектирование NH_3 и измерение его концентрации может быть осуществлено хроматографическим и спектрофотометрическим методами, однако используемое при этом оборудование имеет большие размеры, дорогое и используется только в лабораториях и клиниках. Сенсорные структуры, имеющие небольшие размеры, достаточно высокое быстродействие, малую потребляемую мощность, сравнительно небольшую стоимость и совместимы с интегральными микросхемами. Среди различных типов сенсоров для обнаружения аммиака наиболее предпочтительными являются полупроводниковые газовые сенсоры, которые имеют также высокую чувствительность, селективность, химическую и временную стабильность и т.д. При создании полупроводниковых резистивных сенсоров в основном используют такие оксиды металлов как SnO_2, In_2O_3, ZnO, Fe_2O_3, WO_3, TiO_2 и т.д. Но в чистом виде эти металлоксиды обычно имеют высокое электрическое сопротивление и проявляют слабую чувствительность к газам. Легирование этих материалов приводит к снижению их сопротивления до легко измеримых значений и резко улучшает газочувствительность сенсора [4–7].

Одним из предпочтительных из вышеуказанных металлоксидных материалов является оксид железа Fe_2O_3 (гематит), являющийся термодинамически, химически и механически наиболее стабильным из оксидов железа. Это полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 2.1 эВ при комнатной температуре и при нормальных атмосферных условиях. Fe_2O_3 широко используется в красителях, литий-ионных батареях, оптических устройствах и газовых сенсорах благодаря его таким уникальным свойствам как высокая стойкость к коррозии, обилие сырья, выраженные магнитные свойства, высокая химическая и временная стабильность, низкая стоимость, нетоксичность и высокая чувствительность к восстановительным газам. Несмотря на перечисленные преимущества, основной проблемой чистого Fe_2O_3 является его низкая селективность. Для решения этой проблемы в резистивных газовых сенсорах в основном используются легированные металлоксиды. Газочувствительные свойства основного материала существенным образом зависят от типа примеси и ее концентрации. С этой точки зрения ZnO успешно используется не только как основной газочувствительный материал, но и как примесь. ZnO – полупроводник с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), который при комнатной температуре имеет высокую энергию экситон (60 мэВ) и нецентрическую симметрию в структуре вюрцита [8–11].

В данной работе был спроектирован и разработан резистивный сенсор на основе состава Fe_2O_3:ZnO (60:40 мол %). Подробно исследованы характеристики газовой чувствительности изготовленного сенсора при различных рабочих температурах при наличии в окружающей среде различных концентраций паров аммиака.

2. Изготовление сенсора и механизм его газочувствительности

Твердый раствор Fe_2O_3:ZnO (60:40 мол %) был получен методом твердофазного синтеза, который подробно представлен в наших предыдущих работах [12,13].

Тонкие газочувствительные пленки Fe_2O_3:ZnO были осаждены на готовые подложки [12] методом высокочастотного магнетронного распыления [14], используя синтезированную нами полупроводниковую мишень. Время напыления

пленки составляло 25 минут, мощность генератора – 60 Вт, температура подложки – 200°C. В качестве источника плазмы в процессе распыления использовался аргон высокой чистоты. Выбор метода напыления пленки очень важен при создании газовых сенсоров, так как этим обусловлены микроструктура, пористость, стехиометрия и другие параметры растущей пленки. Чувствительная пленка фактически является активно работающей частью сенсора. Метод магнетронного распыления позволяет получать тонкие пленки, состоящие из нанозерен.

Газовая чувствительность сенсора сильно зависит от размеров нанозерен и пор полученной наноструктурной пленки [15–17]. С помощью электронного микроскопа Vega 5130 MM (Tescan) была исследована поверхность изготовленной пленки Fe_2O_3:ZnO и получено ее SEM изображение. Как видно из рис.1, пленка действительно состоит из нанозерен, размер которых можно оценить примерно в 50 нм. В процессе магнитного распыления по мере увеличения мощности генератора находящиеся в плазме ионы аргона с большей кинетической энергией ударяют по мишени, в результате чего от мишени отрываются частицы сравнительно большего размера, что и приводит к формированию пленки из нанозерен большего размера. Таким образом, метод магнетронного распыления позволяет легко изменять размер зерен, что влияет на чувствительность пленки к газу. Влияние размеров зерен на газочувствительность пленки Fe_2O_3:ZnO будет исследовано нами в дальнейшем. Сейчас более подробно представим возможный механизм газовой чувствительности пленки, имеющей зернистую структуру.

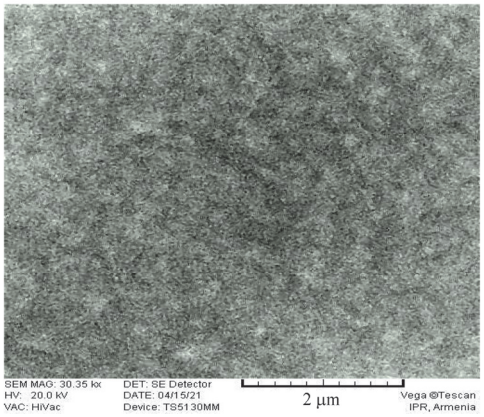

Рис.1. SEM изображение пленки Fe_2O_3:ZnO.

Отклик металлоксидных полупроводниковых сенсоров на воздействие исследуемого газа является следствием реакций, протекающих на поверхности зерен или в порах чувствительного слоя. В нормальных условиях молекулы кислорода из воздуха химически адсорбируются на поверхности полупроводниковых нанозерен, взаимодействуют со свободными (избыточными) электронами полупроводника, в результате чего адсорбированные молекулы кислорода частично преобразуются в ионы (O_2^-, O^-, O^{2-}). В результате в тонком приповерхностном слое полупроводниковых зерен образуется обедненная электронами

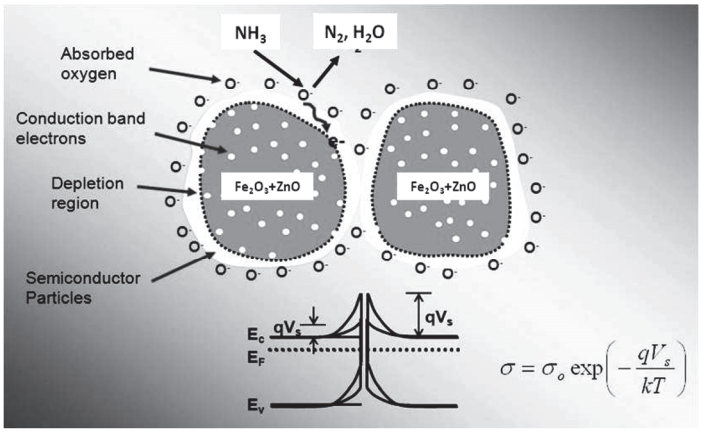

Рис.2. Механизм чувствительности нанозернистой пленки Fe_2O_3:ZnO.

область, то есть слой пространственного заряда (рис.2). В этом случае в областях между зернами возникают двойные барьеры Шоттки, которые препятствуют переходу электронов от одного зерна к другому. Молекулы аммиака, достигая поверхности полупроводника, вступают в реакцию с ионами кислорода, в результате которой образуются свободные электроны [5,18–21]:

$$O_{2(gas)} + e^- \leftrightarrow O^-_{2(abs)}, \quad (1)$$

$$O^-_{2(abs)} + e^- \leftrightarrow 2O^-_{(abs)}, \quad (2)$$

$$4NH_3 + 3O^-_{2(abs)} \leftrightarrow 2H_2 + 6H_2O + 3e^-. \quad (3)$$

В результате представленных реакций образуются также молекулы азота и воды, которые быстро десорбируются с поверхности полупроводника. Образующиеся свободные электроны уменьшают толщину обедненных слоев зерен, что приводит к уменьшению барьера Шоттки и, в конечном итоге, к увеличению проводимости полупроводника. Проявлением чувствительности к газу является изменение проводимости полупроводника под действием газа.

На газочувствительность сенсора могут влиять различные факторы, но более всего на этот параметр оказывает влияние размер зерен чувствительной пленки. Обычно уменьшение размера зерна приводит к резкому увеличению чувствительности. Максимальное значение чувствительности наблюдается в том случае, когда при отсутствии газа полупроводниковое нанозерно полностью обеднено. Ввод в зерно даже небольшого количества свободных электронов при последующей адсорбции газа резко меняет сопротивление пленки, что приводит к росту чувствительности [22–24].

Изготовленный нами сенсор был исследован с помощью системы измерения характеристик газового сенсора [25]. Газочувствительные характеристики сенсора Fe_2O_3:ZnO были получены при воздействии различных концентраций паров аммиака при различных температурах. Чувствительность сенсора S определялась как отношение сопротивлений пленки в воздухе и при наличии в окружающей атмосфере воздействующего газа ($S = R_{\text{воздух}}/R_{\text{газ}}$).

3. Экспериментальные результаты

Для получения в экспериментальной камере определенных концентраций паров аммиака использовались водные растворы аммиака соответствующих концентраций. Определенное количество водного раствора аммиака выпаривалось на горячей (100°C) платформе, находящейся в камере. Таким образом аммиак из жидкой фазы преобразовывался в газообразную фазу. Для обеспечения в измерительной камере необходимых концентраций паров аммиака заранее были проведены расчеты, определяющие концентрацию аммиака в газовой фазе, соответствующую заданному количеству водного раствора аммиака определенной процентной концентрации (таблица 1).

Табл.1. Концентрации аммиака в газовой фазе, соответствующие различным процентным содержаниям аммиака в водном растворе

Концентрация аммиака в водном растворе, %	Концентрация аммиака в газовой фазе, ppm
20	1096.8
15	822.6
10	548.4
5	274.2
2.5	137.1
1	54.84
0.5	27.42
0.25	13.71

Газочувствительные характеристики сенсора Fe_2O_3:ZnO были измерены при разных рабочих температурах и разных концентрациях паров аммиака.

Измерения отклика изготовленного сенсора на воздействие аммиака были проведены начиная от комнатной температуры, но сенсор Fe_2O_3:ZnO проявил чувствительность к парам аммиака только начиная с температуры нагрева 200°C. Проведенные исследования показали, однако, что повышение температуры нагрева пленки до температуры 250°C приводит к значительному увеличению чувствительности сенсора по сравнению с откликом при температуре 200°C (рис.3). При еще более высоких температурах (> 300°C) пленка Fe_2O_3:ZnO обнаруживает несколько большую чувствительность, однако при таких температурах сенсор характеризуется довольно высоким энергопотреблением. Исходя из этого, рабочей температурой для сенсора Fe_2O_3:ZnO была выбрана температура 250°C.

Были проведены измерения изменения сопротивления сенсора Fe_2O_3:ZnO под действием разных концентраций паров аммиака при температуре нагрева 250°C (рис.4). Исследуемый сенсор показал практически полностью восстанавливаемую характеристику отклика, времена отклика и восстановления не превышали несколько десятков секунд. Сенсор почти полностью восстанавливается даже при довольно высокой концентрации аммиака (~1096 ppm). Подобная

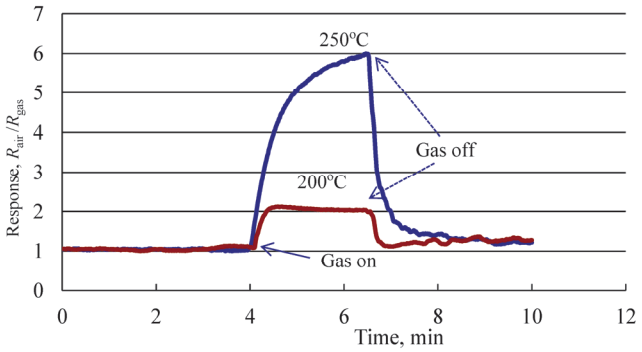

Рис.3. Чувствительность сенсора Fe_2O_3:ZnO к парам аммиака (~548 ppm) при температурах 200°C и 250°C.

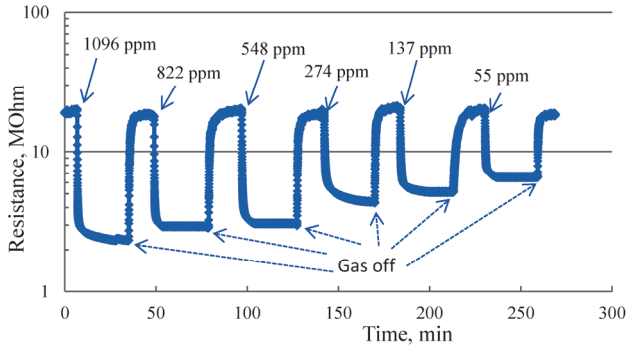

Рис.4. Изменение сопротивления сенсора Fe_2O_3:ZnO под действием разных концентраций паров аммиака при рабочей температуре 250°C.

характеристика отклика и восстановления связывается с рабочей температурой 250°C, при которой формируются достаточные величины энергий адсорбции и десорбции, обеспечивающие эффективное и быстрое протекание указанных процессов.

Были проведены исследования отклика сенсора Fe_2O_3:ZnO к различным концентрациям аммиака при рабочей температуре 250°C, в результате которых получена зависимость отклика сенсора от концентрации паров аммиака (рис.5).

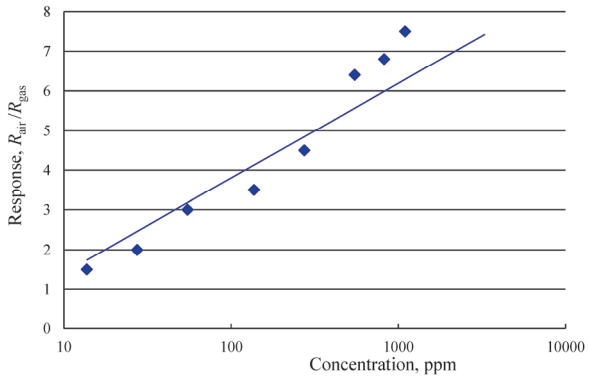

Рис.5. Зависимость отклика сенсора Fe_2O_3:ZnO от концентрации паров аммиака при рабочей температуре 250°C.

Результаты измерений отклика сенсора при восьми различных значениях концентраций паров аммиака укладываются на почти линейную зависимость. Наличие большего количества молекул воздействующего газа в окружающей среде приводит к большему количеству адсорбированных на поверхности полупроводника молекул, что, в свою очередь, приводит к линейному росту чувствительности. Однако при высоких концентрациях газа линейная зависимость может быть нарушена из-за насыщения поверхности полупроводника. В нашем случае при концентрациях паров аммиака, выше 1000 ppm, характеристика остается выраженно линейной, что является весьма многообещающим при измерениях фактом.

Сенсор Fe_2O_3:ZnO продемонстрировал чувствительность к чрезвычайно низким концентрациям паров аммиака. В частности, сопротивление чувствительной пленки изменялось в 1.5 и 2 раза при концентрациях аммиака ~27 ppm и ~14 ppm, соответственно (рис.6). Примечательно, что минимальный порог чувствительности датчика (~14 ppm) значительно меньше указанной выше максимально допустимой концентрации аммиака (50 ppm).

Были исследованы также импедансные характеристики сенсора Fe_2O_3:ZnO в чистом воздухе и при воздействии разнличых концентраций паров аммиака при рабочей температуре 250°C. Измерения импеданса сенсора были проведены с помощью прибора Zive SP1 фирмы Wonatech. Для измерений был выбран достаточно широкий частотный диапазон: от 1 Гц до 1 МГц. Амплитуда переменного сигнала составляла 100 мВ. Чтобы происходящие на поверхности полупроводниковой пленки процессы были более ярко выражены, переменный сигнал накладывался на напряжение смещения 1 В.

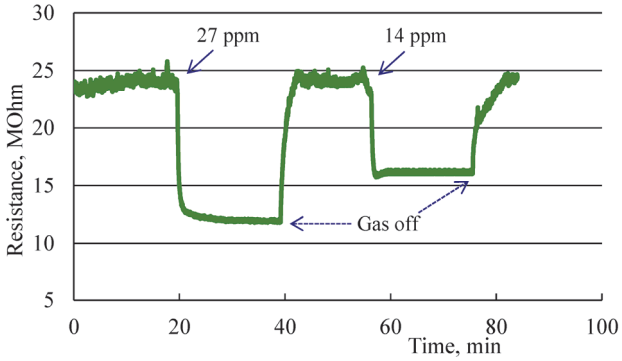

Рис.6. Изменение сопротивления сенсора Fe_2O_3:ZnO под действием паров аммиака (~27 ppm и ~14 ppm) при рабочей температуре 250°C.

Результаты исследований сенсора Fe_2O_3:ZnO методом импедансной спектроскопии представлены для трех разных концентраций паров аммиака в виде полукруга Найквиста (рис.7). По сравнению с результатами, полученными при исследовании импеданса исследуемого сенсора в чистом воздухе, радиус полукруга Найквиста при воздействии паров аммиака меньше из-за смещения величины сопротивления пленки в сторону более низких значений. При увеличении концентрации воздействующего газа радиус полукруга Найквиста уменьшается из-за еще большего уменьшения сопротивления.

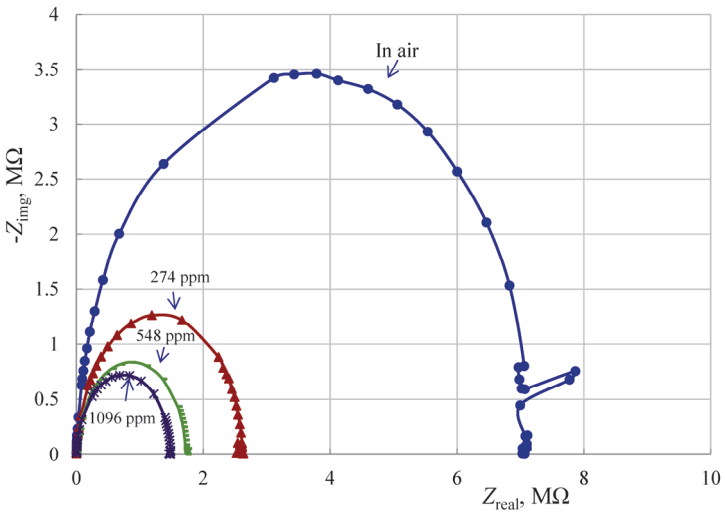

Рис.7. Кривые Найквиста для сенсора Fe_2O_3:ZnO, полученные в чистом воздухе и при наличии в окружающем воздухе разных концентраций паров аммиака при рабочей температуре 250°C.

Была измерена чувствительность изготовленного сенсора Fe_2O_3:ZnO к парам спирта, ацетона и толуола. Исследуемый сенсор проявил незначительную чувствительность к высоким концентрациям паров этих веществ. С этой точки зрения изготовленный сенсор Fe_2O_3:ZnO можно считать достаточно селективным.

4. Заключение

Для обнаружения низких концентраций паров аммиака был изготовлен наноструктурный сенсор на основе состава Fe_2O_3:ZnO (60:40 мол %), синтезированного методом твердофазной реакции. Изготовленный сенсор показал практически полностью восстанавливаемую характеристику отклика на воздействующий газ, времена отклика и восстановления не превышали нескольких десятков секунд. Даже при довольно высоких концентрациях паров аммиака (~ 1096 ppm) сенсор почти полностью восстанавливается. Во всем измеряемом диапазоне концентраций (14–1096 ppm) сенсор Fe_2O_3:ZnO показал линейную зависимость отклика от концентрации паров аммиака. Изготовленный сенсор достаточно селективен по отношению к летучим органическим соединениям.

Работа выполнена в рамках программы «Faculty Research Funding Programm» (2020), финансируемой Enterprise Incubator Foundation и ООО «Филип Моррис Армения».

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21T-2J062

ЛИТЕРАТУРА

1. **W. Liu, Y. Liu, J. Dob, J. Li.** Applied Surface Science, **390**, 929 (2016).
2. **S. Huang, L.A. Ruiz, A. Croy, M. Loffler, V. Khavrus, V. Bezugly, G. Cuniberti.**

Carbon, **173**, 262 (2021).
3. **C. Castillo, G. Cabello, B. Chornik, Y. Huentupil, G.E. Core.** Journal of Alloys and Compounds, **825**, 154166 (2020).
4. **R.S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa.** Journal of Alloys and Compounds, **721**, 182 (2017).
5. **N.X. Thai, N.V. Duy, N.V. Toan, C.M. Hung, N.V. Hieu, N.D. Hoa.** Iinternational Journal of Hydrogen Energy, **45**, 2418 (2020).
6. **Q. Mi, D. Zhang, X. Zhang, D. Wang.** Journal of Alloys and Compounds, **860**, 158252 (2021).
7. **M.S. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **55**, 205 (2020).
8. **Z. Jing.** Materials Science and Engineering A, **441**, 176 (2006).
9. **S. Saritas, M. Kundakci, O. Coban, S. Tuzemen, M. Yildirim.** Physica B: Condensed Matter, **541**, 14 (2018).
10. **Y. Yin, N. Zhang, J. Han, C. Liu, S. Adimi, S. Wen, X. Li, S. Ruan.** Sensors and Actuators B, **297**, 12673811 (2019).
11. **A.K. Basu, A.N. Sah, M.M. Dubey, P.K. Dwivedi, A. Pradhan, S. Bhattacharya.** Sensors and Actuators B, **305**, 127457 (2020).
12. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shakhnazaryan.** International Journal on Advances in Systems and Measurements, **13**, 312 (2020).
13. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M.S. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J.A. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** Journal of Sensors and Sensor Systems, **7**, 281 (2018).
14. **M.S. Aleksanyan.** Armenian Journal of Physics, **12**, 62 (2019).
15. **A. Rothschild, Y. Komem.** Journal of Applied Physics, **95**, 6374 (2004).
16. **G. Korotcenkov, S.D. Han, B.K. Cho, V. Brinzari.** Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, **34**, 1 (2009).
17. **R. Savu, M.A. Ponce, E. Joanni, P.R. Bueno, M. Castro, M. Cilense, J.A. Varela, E. Longo.** Materials Research, **12**, 83 (2009).
18. **S.K. Lee, D. Chang, S.W. Kima.** Journal of Hazardous Materials, **268**, 110 (2014).
19. **M. Poloju, N. Jayababu, M.V. Reddy.** Materials Science & Engineering B, **227**, 61 (2018).
20. **G. Chaloeipote, R. Prathumwan, K. Subannajui, A. Wisitsoraat, C. Wongchoosuk.** Materials Science in Semiconductor Processing, **123**, 105546 (2021).
21. **T.Y. Chen, H.I. Chen, C.S. Hsua, C.C. Huang, J.S. Wu, P.C. Chou, W.C. Liu.** Sensors and Actuators B, **221**, 491 (2015).
22. **N. Yamazoe, K. Shimanoe.** Journal of the Electrochemical Society, **155**, J93 (2008).
23. **M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini.** Thin Solid Films, **484**, 358 (2005).
24. **J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe**, Journal of the Electrochemical Society, **141**, 2207 (1994).
25. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** Journal of Sensors and Sensor Systems, **7**, 31 (2018).

ԱՄՈՆԻԱԿԻ ՑԱԾՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՂ ՍԵՆՍՈՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՑ, Գ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ,
Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Այս աշխատանքում հետազոտվել են Fe_2O_3:ZnO (60:40 մոլ.%) թաղանթի կազմաբանությունը և գազազգայունության բնութագրերն ամոնիակի գոլորշիների նկատմամբ աշխատանքային տարբեր ջերմաստիճաններում: Զգայուն թաղանթի մակերևույթի SEM հետազոտությունը ցույց է տվել, որ Fe_2O_3:ZnO թաղանթում հատիկների չափսերը մոտ 50 նմ է: Սենսորն ամոնիակի գոլորշիների նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել սկսած 200°C ջերմաստիճանից, իսկ որպես աշխատանքային ջերմաստիճան ընտրվել է 250°C-ը: Fe_2O_3:ZnO սենսորի զգայունության մինիմալ շեմը բավական ցածր է (~ 14 ppm) և ամոնիակի գոլորշիների այս կոնցենտրացիայի դեպքում Fe_2O_3:ZnO սենսորի դիմադրությունը փոխվել է ավելի քան 1.5 անգամ: Սենսորին բանութագրվող լավարկված պարամետրերը թույլ կտան այս կառուցվածքի օգտագործումն ամոնիակ հայտնաբերող սարքավորումներում:

STUDY OF CHARACTERISTICS OF THE SENSOR DETECTING OF LOW CONCENTRATION OF AMMONIA

M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, G.H. SHAHKHATUNI,
V.M. AROUTIOUNIAN, G.E. SHAHNAZARYAN

In this work, the morphology of Fe_2O_3:ZnO (60:40 mol.%) film and gas sensing characteristics to ammonia vapors at different operating temperatures were investigated. The SEM investigation of the surface of sensitive film of Fe_2O_3:ZnO showed that the grain size in the film was about 50 nm. The sensor showed sensitivity to ammonia vapors starting at 200°C and the operating temperature was chosen as 250°C. The low detection limit of the sensor based on Fe_2O_3:ZnO is quite low (~14 ppm) and at this concentration of ammonia vapors the resistance of the sensor changed more than 1.5 times. The enhanced parameters of the Fe_2O_3:ZnO based sensor will allow using this structure in ammonia detecting devices.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.534–542 (2021)

УДК 536.2

СЛАБАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ И СЛАБАЯ АНТИЛОКАЛИЗАЦИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ НАНОПЛАСТИНАХ Sb_2Te_3

А.А. КУЗАНЯН[1], С.Р. АРУТЮНЯН[1,2*]

[1]Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения
[2]Российско–Армянский университет, Ереван, Армения
[*]e-mail: sergeyhar56@gmail.com

(Поступила в редакцию 31 августа 2021 г.)

Исследована электрическая проводимость нанопластин топологического изолятора Sb_2Te_3 разной толщины, выращенных методом парофазного осаждения. Выявлены особенности проводимости в зависимости от поперечного магнитного поля (0–9 Тл) и температуры (3–300 К). В магнитном поле ультратонкие нанопластинки Sb_2Te_3 толщиной около 11 нм демонстрируют гигантскую аномалию слабой антилокализации, сопутствуемую эффектом слабой локализации. Непрерывное уменьшение электрического сопротивления с понижением температуры и его резкое падение при температуре ~4 К является признаком сверхпроводящего перехода. В ультратонких образцах наблюдается перестраиваемый магнитным полем переход сверхпроводник-изолятор.

1. Введение

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой новый класс квантовых веществ, в которых бесщелевые металлические поверхностные состояния сосуществуют с объемной запрещенной зоной [1–3]. Эти поверхностные состояния возникают из-за сильного спин-орбитального взаимодействия, присущего топологическим изоляторам, и представляют собой спиральные безмассовые конусы Дирака с синхронизацией спина и импульса, защищенные симметрией относительно обращения времени. Замечательным следствием таких поверхностных состояний является защита электронов от обратного рассеяния, вызванного дефектами решетки. Уникальная, нетривиальная природа ТИ привлекает повышенное внимание и рассматривается как основа для будущей спинтроники и электроники [4–6]. Была предсказана также нетрадиционная сверхпроводимость, которая может возникать на поверхностях трехмерных ТИ, в которых расположены каналы проводимости спиральных фермионов Дирака [7–11]. Топологическое состояние поверхности исследовалось различными методами такими как фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением и сканирующая туннельная микроскопия. Транспортные измерения на тонких монокристаллических материалах [11–16] и поликристаллических пленках также

продемонстрировали существование таких топологических состояний поверхности. В ТИ электрон поверхностных состояний приобретает π-фазу Берри, совершая движение по замкнутой траектории вокруг поверхности Ферми, что может привести к квантовой поправке к проводимости при низких температурах, известной как слабая антилокализация (WAL) [17–19]. Эффект WAL, связанный с электронами в поверхностном состоянии, противоположен эффекту слабой локализации (WL) – другой хорошо известной квантовой поправке к проводимости при низких температурах, связанной с объемными электронами. Оба эффекта проявляются при низких температурах в образцах мезоскопических размеров. В то время как для наблюдения эффекта WAL необходимо иметь достаточно тонкий образец (чтобы получить ощутимый вклад поверхностных состояний в транспорт), то эффект WL обычно проявляется в материале, имеющем определенную степень беспорядка (вызванного дефектами и ограниченными размерами). Случай когда электроны сохраняют свою фазовую когерентность в режиме диффузии даже после многократного рассеяния ($L_\varphi >> l$, где L_φ и l длина фазовой когерентности и длина свободного пробега соответственно) называется режимом квантовой диффузии. В этом режиме квантовая интерференция между обращенными во времени петлями рассеяния вызывает поправку к проводимости. Слабая локализация или слабая антилокализация являются следствием этой коррекции к проводимости. Приложение магнитного поля приводит к подавлению деструктивной интерференции (в случае эффекта WAL), вызывающей отрицательную магнитопроводимость, или к подавлению конструктивной интерференции (в случае эффекта WL), вызывающей положительную магнитопроводимость. В пределе сильной спин-орбитальной связи для 2D системы изменение магнитопроводимости δσ из-за слабой локализации или слабой антилокализации можно описать уравнением Хиками-Ларкина-Нагаока (HLN) [20]:

$$\delta\sigma = \alpha\frac{e^2}{\pi h}\left(\psi\left(\frac{1}{2}+\frac{B_\varphi}{B}\right)-\ln\left(\frac{B_\varphi}{B}\right)\right), \quad (1)$$

где ψ – дигамма функция, $B_\varphi = h/8\pi eL_\varphi$ – характеристическое магнитное поле, необходимое для нарушения фазовой когерентности, α равно для WL +1, для WAL −1/2, когда только одно спиральное поверхностное состояние вносит вклад в проводимость и −1, когда участвуют как верхнее, так и нижнее поверхностные состояния. Изучение эффектов WAL и WL по-прежнему актуально как мощный инструмент исследования поверхностных состояний.

Несмотря на большое количество свидетельств эффекта слабой антилокализации в образцах топологических изоляторов, температурная зависимость проводимости не показывает соответствующее повышение проводимости при понижении температуры, которая ожидается при слабой антилокализации. Вместо этого большинство экспериментов демонстрируют подавление проводимости при понижении температуры, что характерно для слабой локализации [21–24].

Теллурид сурьмы Sb_2Te_3 известен как хороший термоэлектрический

материал и принадлежит к семейству топологических изоляторов. Соединение имеет ромбоэдрическую фазу симметрии с пространственной группой $R\bar{3}m$. Структура, рассматриваемая как гексагональная элементарная ячейка, состоит из трех пятислойных частей, связанных силами Ван-дер-Ваальса, что указывает на слоистую структуру в направлении гексагональной оси *c*. Отличительной особенностью этого соединения является относительно большая концентрация объемных носителей заряда. Это можно рассматривать как ограничение при изучении свойств, связанных с топологическими состояниями поверхности. Однако недавно было сообщено о сверхпроводимости в топологическом изоляторе Sb_2Te_3 с переходом к нулевому сопротивлению, вызванного незначительным изменением состава, которое приводило к истощению объемного канала проводника [25].

В данной работе исследованы монокристаллические нанопластины Sb_2Te_3 разной толщины, для наблюдения эволюции транспортных свойств при низких температурах.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллические нанопластины Sb_2Te_3 различной толщины были выращены методом термического осаждения на подложке SiO_2/Si с использованием поликристаллического Sb_2Te_3 в качестве исходного материала. Изображение части подложки с выросшими на ней нанопластинами полученное сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) показано на рис.1. Подходящие по размерам нанопластины выбирались для измерений. Транспортные измерения проводились четырехзондовым методом в установке по измерению физических свойств в магнитных полях до 9 Тл. Магнитосопротивление (MR) определялось как $(100\%) \times (R_B - R_0)/R_0$, где $R_B \equiv R(B)$ – сопротивление в магнитном поле, а R_0 – сопротивление без магнитного поля.

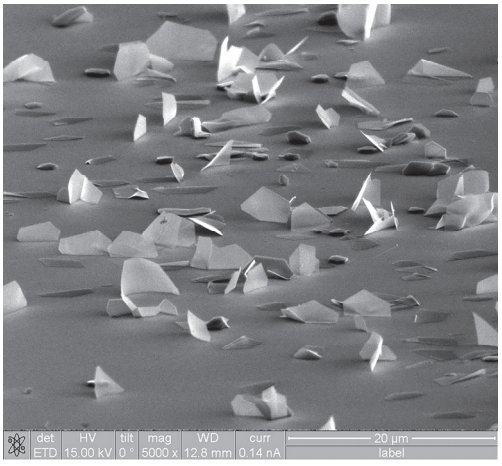

Рис.1. СЭМ фотография выращенных на SiO_2/Si подложке нанопластин Sb_2Te_3.

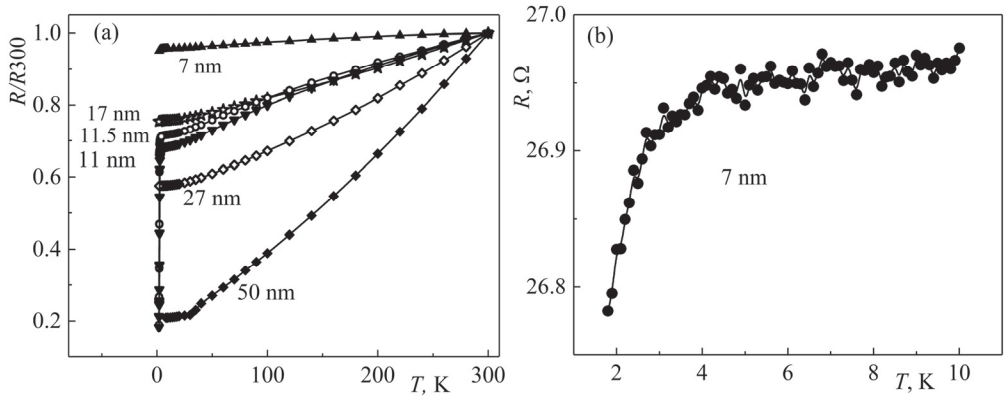

Рис.2. (a) Температурные зависимости нормированного сопротивления нанопластин Sb_2Te_3 различной толщины, (b) зависимость $R(T)$ образца толщиной 7 нм при $T < 10$ К.

Кривые температурной зависимости нормированного сопротивления $R(T)/R300$ нанопластин Sb_2Te_3 (Рис.2) демонстрируют последовательное уменьшение крутизны зависимости $R(T)$ с уменьшением толщины нанопластин.

Это является результатом увеличения беспорядка (и как следствие – уменьшение подвижности носителей заряда) в образцах при уменьшении их размеров. Однако вместо выхода на постоянную величину сопротивление пластин

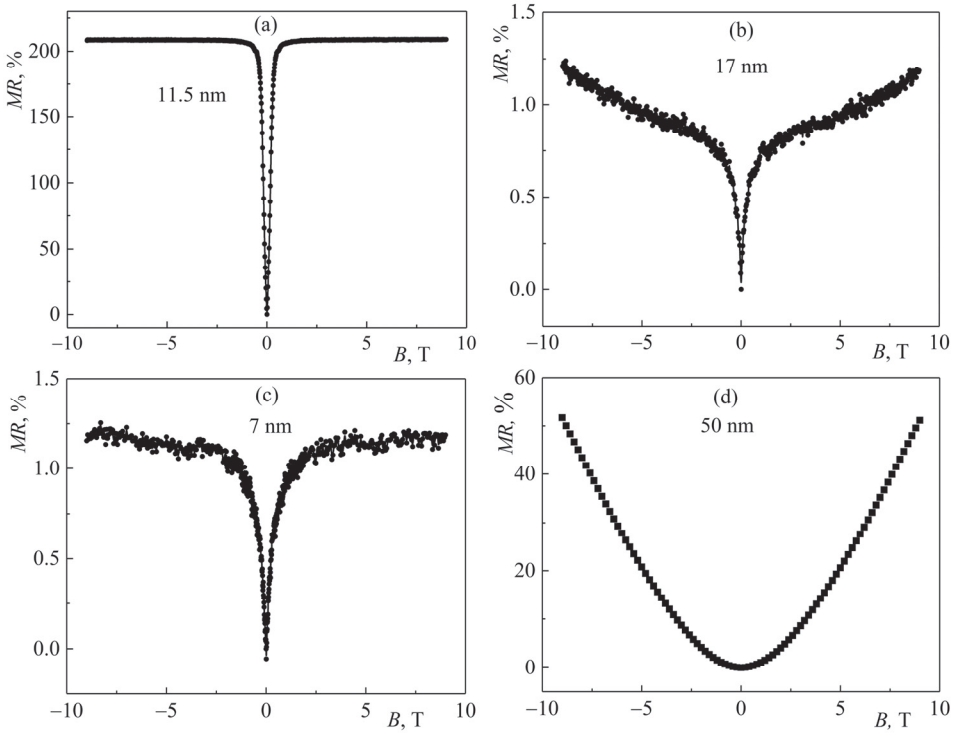

Рис.3. Магнитосопротивление MR % образцов Sb_2Te_3 различной толщины при температуре 2 К.

толщиной 11 нм и 11.5 нм резко падает при температуре ~4 К, что представляет собой переход, аналогичный сверхпроводящему. Падение сопротивления, в несколько меньшей степени, наблюдается также у образца толщиной 7 нм (Рис.2b).

Магнитосопротивление образцов при 2 К представлено на рис. 3. Как и в случае с $R(T)$, здесь наблюдается значительная разница в значениях MR от толщины нанопластин. Обычный положительный эффект *MR* вызывается усилением рассеяния носителей заряда из-за отклонения их траектории в магнитном поле под действием силы Лоренца и пропорционален $\sim(\mu B)^2$, где μ – подвижность носителей заряда, а B – вектор индукции магнитного поля. Образцы толщиной больше 20 нм показывают наибольшие значения MR, что также подразумевает наибольшее значение подвижности носителей заряда (в соответствии с поведением $R(T)$). Образцы толщиной 17 нм, 27 нм уже показывают аномалию (острие) на кривой MR в нулевом магнитном поле, что указывает на наличие WAL, отсутствующего в случае более толстых образцов. Данная аномалия WAL на кривой *MR* образцов толщиной ~11 нм чрезвычайно велика и обеспечивает практически 100% изменение магнитосопротивления образца при этой температуре. Обычная, лоренцева часть магнитосопротивления ($\sim B^2$) не проявляется, вместо этого мы наблюдаем почти постоянное магнитосопротивление MR не зависящее от магнитного поля вплоть до 9 Тл. Такое поведение предполагает, что все носители заряда этого образца при 2 К находятся в локализованном состоянии.

Рис.4 демонстрирует эволюцию кривых $R(B)$ образцов толщиной 7 нм и 11.5 нм с температурой. С повышением температуры WAL аномалия размывается. Кривые $R(B)$ показывают непрерывное увеличение сопротивления от напряженности магнитного поля. Однако при некотором значении критического магнитного поля B_c кривые $R(B)$ соответствующие разным температурам пересекаются и в конечном итоге все они располагаются в обратном порядке. Т.е. если при $B = 0$ чем выше температура, тем выше сопротивление, то при полях больше величины B_c (для каждого образца имеется своя величина критического магнитного поля B_c) чем выше температура, тем ниже сопротивление. Такое расположение указывает на то, что за пределами аномалии, соответствующей $R(B)$ при 2 К,

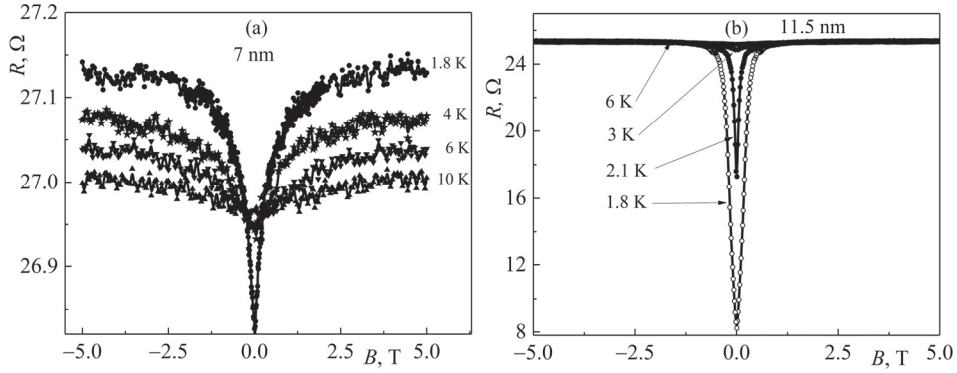

Рис.4. Эволюция кривых $R(B)$ образцов толщиной 7 нм и 11.5 нм с температурой.

набор кривых $R(B)$ показывает температурную зависимость присущую эффекту WL (сопротивление увеличивается с понижением температуры). Итак, мы можем выделить три различных участка: за пределами острия аномалии на кривой $R(B)$, в магнитном поле больше B_c наблюдается эффект WL; внутри острия аномалии, при магнитном поле $0 < B < B_c$ реализуется смешанное условие WL-WAL; внутри острия аномалии, при $B = 0$ реализуется эффект WAL. Полученный кроссовер между WAL и WL в образцах толщиной 7 нм и 11.5 нм позволяет предположить (как и в случае магнитного легирования), что топологические поверхностные состояния приобрели массу. Такой ход кривых напоминает поведение топологического изолятора Bi_2Se_3 после легирования магнитными ионами хрома Cr, что приводит к кроссоверу WAL–WL [26].

На рис. 5 изображена температурная зависимость поправки к проводимости $\Delta\sigma_L(T)$ нанопластины толщиной 7 нм в магнитных полях 0–5 Тл. В двумерной системе поправка на проводимость из-за квантовой интерференции принимает вид логарифмической функции. Величина поправки к проводимости, зависящая от температуры, определяется как:

$$\Delta\sigma_L \propto \pm p \frac{e^2}{\pi h} \ln\left(\frac{T}{T_L}\right), \qquad (2)$$

где T_L – характерная температура, знак (−) соответствует WL, а (+) для WAL, p – константа, зависящая от механизма расфазировки. Из Рис.5 видно, что температурная зависимость поправки к проводимости $\Delta\sigma_L(T)$ в магнитных полях $B > 1$ Тл и $T < 6$ К удовлетворяет логарифмической функции, т.е. демонстрирует WL эффект.

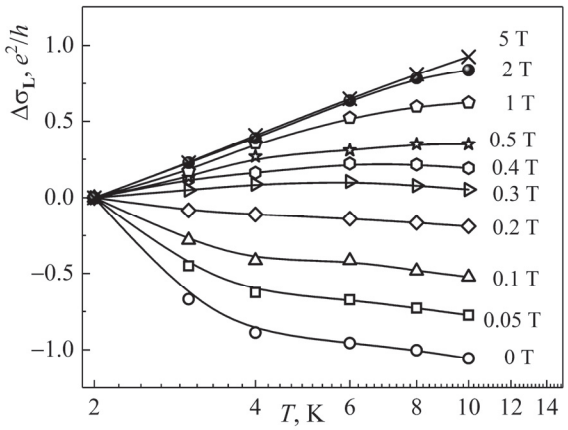

Рис.5. Температурная зависимость поправки к проводимости $\Delta\sigma_L(T)$ нанопластины толщиной 7 нм в магнитном поле.

Однако зависимость $\Delta\sigma_L(T)$ в магнитных полях ≤ 0.2 Тл отклоняется от уравнения (2), особенно при температурах ≤ 4 К. В случае наноструктуры толщиной 7 нм это может происходить из-за сверхтонкого размера, который вызывает гибридизацию между состояниями верхней и нижней топологическими поверхностями и открытие энергетической щели. Недавно было показано, что объемные состояния в тонкой пленке топологического изолятора могут иметь

слабую локализацию, в отличие от других систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием [27]. Следовательно, другой версией наблюдаемого кроссовера WAL-WL могло быть одновременное существование эффекта WAL от поверхностных состояний и эффекта WL от объемных состояний. На рис. 5 точки, соответствующие $\Delta\sigma_L$ при $T < 4$ К, находятся вне общего тренда для WAL, что указывает на более сильную зависимость от температуры. Здесь можно предположить, что этот результат является следствием перехода в сверхпроводящее состояние, а набор кривых указывает на проявление перехода сверхпроводник-изолятор. Ранее мы подогнали уравнение HLN к магнитопроводимости образца толщиной 25 нм и нашли удовлетворительные значения для параметров α и L_φ, то есть $\alpha = -0.71$ и $L_\varphi = 300$ нм при 2 К [28]. Однако, попытка подогнать уравнение HLN к зависимости $\delta\sigma_L(B)$ образца толщиной 11.5 нм не дала приемлемых результатов (полученные значения параметров α и B_φ сильно отклоняются от разумных и не могут считаться достоверными). Например: величина α получается больше единицы. Невозможность подогнать уравнение HLN к магнитопроводимости образца толщиной 11.5 нм свидетельствует в пользу предположения, что образец находится в смешанном состоянии, одним из которых, вероятно, является сверхпроводящее состояние.

Угловые зависимости сопротивления $R(\Theta)$ от магнитного поля образца толщиной 11 нм были измерены при 1.8 К, в различных постоянных магнитных полях и представлены на рис.6. Полученные кривые демонстрируют отсутствие какого-либо отклика на воздействие параллельного магнитного поля и подтверждают 2D-характер нанопластины.

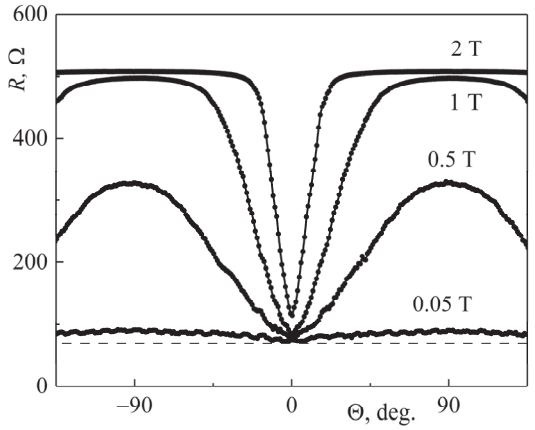

Рис.6. Угловые зависимости сопротивления $R(\Theta)$ образца толщиной 11 нм от магнитного поля при T=1.8 К.

3. Заключение

Исследованы транспортные свойства нанопластин топологического изолятора Sb_2Te_3 разной толщины, выращенных методом термического осаждения. Прослежена эволюция транспортных свойств при низких температурах. В то время как поведение образца толщиной 50 нм полностью контролируется

объемными состояниями, образец толщиной 17 нм показывает зарождение WAL, которое является вкладом топологических поверхностных состояний. Ультратонкие нанопластины Sb_2Te_3 толщиной около 11.5 нм демонстрируют непрерывное уменьшение сопротивления с понижением температуры и резкое падение, начиная с 4 К, что напоминает сверхпроводящий переход. Аномалия WAL на кривой MR образца толщиной 11.5 нм чрезвычайно велика, обеспечивая почти 100% изменение магнетосопротивления образца. Эта необычно большая аномалия WAL сопровождается WL поведением при более высоких магнитных полях. Полученные данные позволяют предположить наличие смешанных состояний, в случае образцов толщиной около 11.5 нм при низких температурах, одним из которых является сверхпроводящее состояние. Угловая зависимость магнетосопротивления подтверждает 2D характер нанопластин.

Авторы благодарны профессору Yang Yuan Chen за предоставленную возможность провести измерения в Институте физики (Тайбэй, Тайвань).

ЛИТЕРАТУРА

1. **H. Zhang, Ch-X. Liu, X-L. Qi, Xi. Dai, Zh. Fang, Sh-Ch. Zhang.** Nat. Phys., **5**, 438 (2009).
2. **J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, Y. Wang.** Nat. Commun., **2**, 574 (2011).
3. **M.Z. Hasan, C.L. Kane.** Rev. Mod. Phys., **82**, 3045 (2011).
4. **G. Moore, N. Read.** Nucl. Phys. B, **360**, 362 (1991).
5. **A.Yu. Kitaev.** Ann. Phys., **303**, 2 (2003).
6. **A. Stern.** Nature, **464**, 187 (2010).
7. **X-L. Qi, Sh-Ch. Zhang.** Rev. Mod. Phys., **83**, 1057 (2011).
8. **S.G. Buga, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, G.A. Kytin, I.A. Kruglov, N.A. Lvova, N.S. Perov, N.R. Serebryanaya, S.A. Tarelkin, V.D. Blank.** Nano Lett., **21**, 2758 (2021).
9. **Y. Zang, F. Küster, J. Zhang, D. Liu, B. Pal, H. Deniz, P. Sessi, M.J. Gilbert, S.S.P. Parkin.** Nano Lett., **21**, 2758 (2021).
10. **L. Fu, C.L. Kane.** Phys. Rev. Lett., **100**, 096407 (2008).
11. **P. Sengupta, T. Kubis, Y. Tan, G. Klimeck.** J. Appl. Phys., **117**, 044304 (2015).
12. **D.-X. Qu, Y.S. Hor, J. Xiong, R.J. Cava, N.P. Ong.** Science, **329**, 821 (2010).
13. **H.L. Peng, K.J. Lai, D.S. Kong, S. Meister, Y.L. Chen, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, Z.-X. Shen, Y. Cui.** Nat. Mater., **9,** 225 (2010).
14. **J.G. Analytis, R.D. McDonald, S.C. Riggs, J.-H. Chu, G.S. Boebinger, I.R. Fisher.** Nat. Phys., **6**, 960 (2010).
15. **B. Hamdou, J. Gooth, A. Dorn, E. Pippel, K. Nielsch.** Appl. Phys. Lett., **103**, 193107 (2013).
16. **H.B. Zhang, H.L. Yu, G.W. Yang.** EPL, **95**, 56002 (2011).
17. **M. Brahlek, N. Koirala, N. Bansal, S. Oh**. Solid State Commun., **215-216**, 54, (2015).
18. **K. Shrestha, D. Graf, V. Marinova, B. Lorenz, C.W. Chu.** J. Appl. Phys., **122**, 145901 (2017).
19. **Sh.-P. Chiu, J.-J. Lin.** Phys. Rev. B, **87**, 035122 (2013).
20. **S. Hikami, A.I. Larkin, Y. Nagaoka.** Prog. Theor. Exp. Phys., **63**, 707 (1980).

21. **J. Wang, A.M. DaSilva, C.Z. Chang, K. He, J.K. Jain, N. Samarth, X.C. Ma, Q.K. Xue, M.H.W. Chan.** Phys. Rev. B, **83**, 245438 (2011).
22. **M. Liu, C.Z. Chang, Z. Zhang, Y. Zhang, W. Ruan, K. He, L.L. Wang, X. Chen, J.F. Jia, S.C. Zhang, Q.K. Xue, X.C. Ma, Y. Wang.** Phys. Rev. B, **83**, 165440 (2011).
23. **R.K. Gopal, S. Singh, R. Chandra, Ch. Mitra.** AIP Adv., **5**, 047111 (2015).
24. **J. Chen, X.Y. He, K.H. Wu, Z.Q. Ji, L. Lu, J.R. Shi, J.H. Smet, Y.Q. Li.** Phys. Rev. B, **83**, 241304(R) (2011)**.**
25. **L. Zhao, H. Deng, I. Korzhovska, M. Begliarbekov, Zh. Chen, E. Andrade.** Nat. Commun., **6**, 8279 (2015).
26. **L. Bao, W. Wang, N. Meyer, Y. Liu, Ch. Zhang, K. Wang, P. Ai, F. Xiu.** Sci. Rep., **3**, 2391 (2013).
27. **H.-Zh. Lu, Sh.-Q. Shen**. Phys. Rev. B, **84**, 125138 (2011).
28. **Y.-Ch. Huang, P.C. Lee, C.H. Chien, F.Y. Chiu, Y.Y. Chen, S.R. Harutyunyan.** Physica B: Condensed Matter, **452**, 108 (2014).

ԹՈՒՅԼ ՏԵՂԱՅՆԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԹՈՒՅԼ ՀԱԿԱՏԵՂԱՅՆԱՑՈՒՄԸ Sb_2Te_3 ԳԵՐԲԱՐԱԿ ՆԱՆՈԹԻԹԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա.Ա. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ս.Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է գոլորշաֆազային փոշենստեցման եղանակով ստացված տարբեր հաստության Sb_2Te_3 տոպոլոգիական մեկուսիչ նանոթիթեղների էլեկտրահաղորդունակությունը: Բացահայտվել են հաղորդականության առանձնահատկություններ կախված լայնակի մագնիսական դաշտից (0–9 Տլ) և ջերմաստիճանից (3–300 Կ): Մագնիսական դաշտում մոտ 11 նմ հաստությամբ գերբարակ Sb_2Te_3 նանոթիթեղները ցուցաբերում են թույլ հակատեղայնացման հսկա անոմալիա ուղեկցվելով թույլ տեղայնացման ազդեցությամբ: Ջերմաստիճանի նվազմանը զուգահեռ էլեկտրական դիմադրության անընդհատ նվազումը և դրա կտրուկ անկումը ~4 Կ ջերմաստիճանում գերհաղորդիչ անցման նշան է: Գերբարակ նմուշներում դիտվում են մագնիսական դաշտի կարգավորելի գերհաղորդիչ-մեկուսիչ անցում:

WEAK LOCALIZATION AND WEAK ANTI-LOCALIZATION IN ULTRA THIN Sb_2Te_3 NANOPLATES

A.A. KUZANYAN, S.R. HARUTYUNYAN

The electrical conductivity of Sb_2Te_3 topological insulator nanoplates of different thickness, grown by vapor-phase deposition, has been investigated. The features of conductivity are revealed depending on the transverse magnetic field (0–9 T) and temperature (3–300 K). In a magnetic field, ultrathin Sb_2Te_3 nanoplates with a thickness of about 11 nm demonstrate a giant anomaly of weak antilocalization, accompanied by the effect of weak localization. A continuous decrease in electrical resistance with decreasing temperature and its sharp drop at a temperature of ~4 K is a sign of a superconducting transition. Ultrathin samples exhibit a magnetic-field tunable superconductor-insulator transition.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.543–549 (2021)

УДК 535-14

КРИТИЧЕСКАЯ ДЛИНА ВОЛНЫ В ВОЛНОВОДЕ, ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННОМ НЕЛИНЕЙНЫМ КРИСТАЛЛОМ

А.С. НИКОГОСЯН[1*], В.Р. ТАТЕВОСЯН[1],
Г.Н. ГОЛЬЦМАН[2,3], С.В. АНТИПОВ[2]

[1]Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
[2]Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
[3]Московский институт электроники и математики, Москва, Россия

[*]e-mail: nika@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.)

Исследована ширина полосы пропускания в системе «нелинейно-оптический кристалл, частично заполняющий поперечное сечение металлического прямоугольного волновода». Частичное заполнение металлического волновода нелинейно-оптическим кристаллом применено с целью обеспечения фазового синхронизма для эффективной генерации ТГц излучения в нелинейном кристалле, при освещении его фемтосекундным оптическим лазерным импульсом. Численным методом определены критические длины волн металлического волновода с центральным симметричным расположением кристаллических пластин в волноводе, в зависимости от степени частичного заполнения и диэлектрической проницаемости кристалла. Показано, что частичное заполнение металлического волновода кристаллом приводит к расширению полосы пропускания основного нечетного типа колебания H_{10}, не улучшая условия распространения ближайшего, высшего четного типа колебания H_{20}, а наоборот, при определенной величине заполнения кристаллом исключает его возникновение.

1. Введение

Источники и детекторы ТГц диапазона (на основе различных физических процессов) в последнее десятилетие нашли применение в таких областях, как телекоммуникация, биозондирование, медицинская визуализация с высоким разрешением, биотехнология, военная безопасность, радиоастрономия [1–6]. Астрономические наблюдения в ТГц диапазоне [7] становятся все более и более важными в научных исследованиях – космические проекты SMA, ALMA и Herschel. Важность различных приложений стимулировали исследование и разработку ТГц волноводов, направляющих излучение от компактных ТГц антенн к детекторам. Линии передачи ТГц излучения являются также ключевыми компонентами ТГц систем и устройств, в частности, ТГц спектроскопа во временной области (THz-TDS). Для решения проблемы предложены и экспериментально исследованы различные терагерцовые направляющие структуры [8–13], включая

волновод с параллельными пластинами [11–13].

Однако эффективный ТГц волновод (с низкой дисперсией и потерями, сверхширокополосный) все еще остается проблемой из-за высоких потерь, обусловленных конечной проводимостью металлов и высоким коэффициентом поглощения диэлектрических материалов в этой частотной области.

В работе [12] сообщается о бездисперсионном распространении в волноводе с параллельными пластинами. Однако, в этом случае распределение электромагнитного поля заполняет всю площадь поперечного сечения волновода, вызывая недопустимо высокие радиационные потери.

Для подавления нежелательных потерь на излучения (на разрывах диэлектрического волновода) был разработан безизлучательный диэлектрический (nonradiative dielectric (NDR)) волновод – диэлектрик, помещенный между параллельными металлическими пластинами, с сохранением низких потерь [13].

Волноводы с диэлектрическим заполнением – многообещающие волноводы для схем миллиметрового и ТГц диапазонов [13–15]. Преимуществом частичного заполнения волновода диэлектриком является: возможность обеспечения фазового синхронизма оптической волны с терагерцовой для эффективной генерации ТГц излучения; уменьшение потерь в стенках металлического волновода и в диэлектрике [15], а также потерь на согласование мод. В случае генерации и детектирование ТГц излучения вне волновода в процессе ввода ТГц излучения в волновод и вывода ее из него, возникают потери при согласования моды ТГц излучателя с основной модой волновода H_{10} [8,16]. В случае генерации и детектировании широкополосного [17–19] ТГц излучения внутри волновода потери на согласование мод отсутствуют.

В данной работе исследована ширина полосы пропускания в системе «нелинейно-оптический кристалл, частично заполняющий поперечное сечение металлического прямоугольного волновода». Частичное заполнение металлического волновода нелинейно-оптическим кристаллом применено с целью обеспечения фазового синхронизма т.е. для эффективной генерации ТГц излучения в самом волноводе в процессе оптического выпрямления фемтосекундного оптического лазерного импульса в нелинейном кристалле. Степень заполнения волновода кристаллом – толщина кристалла, определяется численно из дисперсионного уравнения.

2. Критическая длина волны H_{10} волновода, частично заполненного кристаллом

Уравнения для определения критических длин волн в частично заполненном кристаллом волноводе (рис.1) являются трансцендентными уравнениями и поэтому не имеют аналитического решения. Численное определение корней трансцендентного уравнения – определение критических длин волн типа H_{10} и

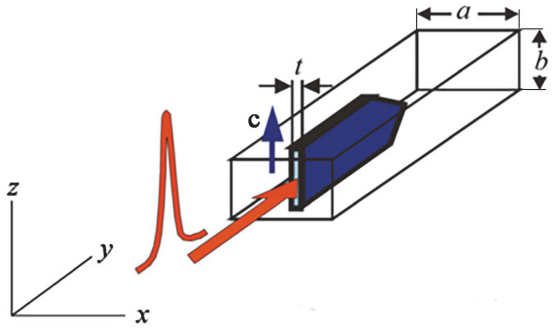

Рис.1. Генерация ТГц излучения в нелинейном кристалле $LiNbO_3$, частично заполняющем прямоугольный волновод, при освещении фемтосекундным лазерным импульсом. Оптическая ось кристалла – c, параллельна широкой стенке волновода b для обеспечения генерации ТГц излучения с линейной поляризацией, благодаря наибольшей компоненте тензора нелинейной восприимчивости кристалла $LiNbO_3$ – χ_{33}. Нелинейная поляризация $P_z = \chi_{33} E_z E_z^*$ [8,14].

H_{20}, проводилось с помощью программы Mathcad. Рассмотрены случаи когда волновод частично заполнен нелинейно-оптическим кристаллом $LiNbO_3$ ($\varepsilon = 26.5$), DAST ($\varepsilon = 10$) или ZnTe ($\varepsilon = 5.2$).

Уравнения для определения критических длин волн получаются, полагая в дисперсионных уравнениях (1, 2) коэффициент замедления $m = n_{\text{eff}}$ равным нулю. В случае центрально-симметричного расположения кристаллической пластины в волноводе дисперсионное уравнение для четных и нечетных ТЕ типов волн волновода имеет вид [14]:

$$\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - 1} \cdot \text{tg}\left(\pi k_1 k_2 \sqrt{\varepsilon - n_{\text{eff}}^2}\right) = \sqrt{\varepsilon - n_{\text{eff}}^2} \cdot \text{th}\left(\pi(1-k_1)k_2 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - 1}\right), \quad (1)$$

$$\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - 1} \cdot \text{ctg}\left(\pi k_1 k_2 \sqrt{\varepsilon - n_{\text{eff}}^2}\right) = \sqrt{\varepsilon - n_{\text{eff}}^2} \cdot th\left(\pi(1-k_1)k_2 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - 1}\right), \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ТГц волны, $k_1 = 2t/a$ – толщина кристалла, нормированная к ширине волновода; $k_2 = a/\lambda_{10}$ – ширина волновода, нормированная к критической длине волны первого нечетного типа колебаний H_{10}; $n_{\text{eff}}(\lambda_{\text{DFR}}) = c/\upsilon_p(\lambda_{\text{DFR}}) = m$ – коэффициент замедления ТГц волны или эффективный показатель преломления структуры «кристалл – волновод». Критическая длина волны основного нечетного типа колебания H_{10} для различных диэлектрических проницаемостей определяются из уравнения (3):

$$\cot\left(\pi k_1 k_2 \sqrt{\varepsilon}\right) = \sqrt{\varepsilon} \tan\left[\pi k_1 (1 - k_2)\right]. \quad (3)$$

На рис.2 приведены графики зависимостей ширины волновода, нормированной к критической длине волны для первого нечетного типа колебаний, от величины заполнения. Из графиков следует, что с увеличением значения диэлектрической проницаемости увеличивается величина критической длины волны для ТГц волны типа H_{10} в системе «кристалл + волновод». Увеличение критической длины волны существенно при таком частичном заполнении

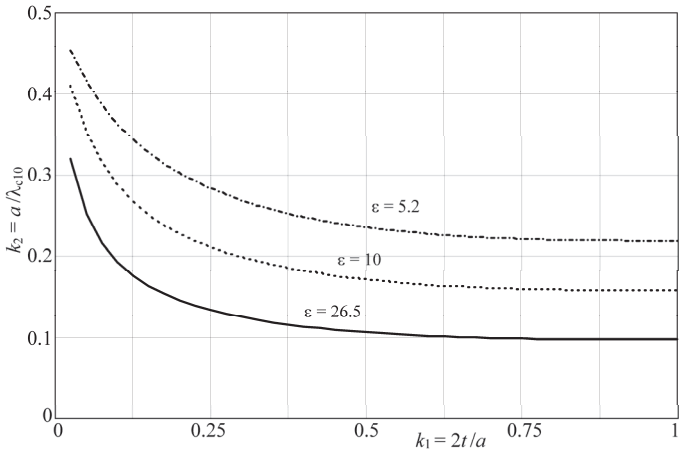

Рис.2. Зависимость ширины волновода, нормированной к критической длине волны первого нечетного типа колебаний k_2 от $k_1 = 2t/a$ – толщины кристалла, нормированной к ширине волновода.

кристаллом волновода когда $k_1 \leq 0.2$. С увеличением значения k_1 критическая длина волны медленно изменяется, а при приближении к случаю полного заполнения кристаллом волновода почти не меняеться.

Увеличение критической длины волны типа $H_{10,}$ при центрально-симметричном расположении тонкого кристалла в волноводе обусловлена тем, что кристалл располагается в месте максимальной напряженности электрического поля, где сильнее проявляется эффект концентрации поля диэлектриком. В случае полного заполнения кристаллом волновода $k_1 = 1$, все поле полностью заключено в диэлектрике.

3. Критическая длина волны H_{20} волновода, частично заполненного кристаллом

Для определения ширина полосы пропускания волны основного типа в системе «нелинейно-оптический кристалл, частично заполняющий поперечное сечение металлического прямоугольного волновода», необходимо знать также критическую длину волны четного типа колебаний H_{20}, ближайшей к волне основного типа H_{10}. Уравнение для определения критических длин волн четных типов колебаний, полученное из уравнения (2) имеет вид:

$$\sqrt{\varepsilon}\tan\left[\pi k_1(1-k_2)\right] = -\tan\left(\pi k_1 k_2\sqrt{\varepsilon}\right). \qquad (4)$$

На рис.3 приведена зависимость корня уравнения (4) – a/λ_{20} волны H_{20} от толщины кристалла, нормированной к ширине волновода – $k_1 = 2t/a$, при значении диэлектрической проницаемости кристалла $LiNbO_3$ $\varepsilon = 26.5$, заполняющего волновод. Из сравнения рис.1 и рис.2 следует, что критическая длина волны типа H_{20} медленнее меняется от величины заполнения при $k_1 \leq 0.2$. Это обусловлено тем, что для четных типов колебаний в центре волновода располагается узел напряженности элетрического поля, если кристалл тонкий. В

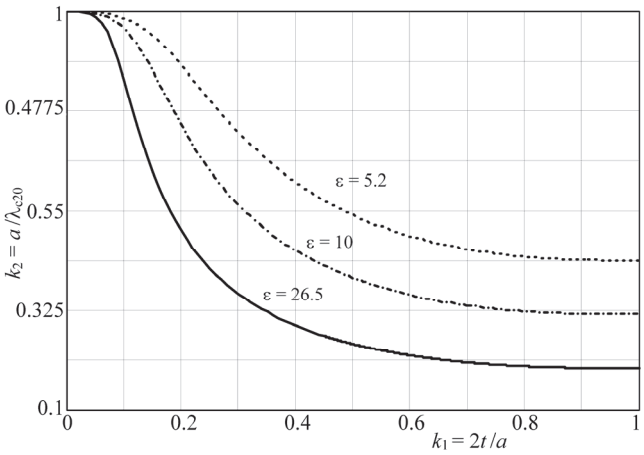

Рис.3. Ширина волновода, нормированная к критической длине волны первого высшего типа колебаний H_{20}, как функция заполнения.

результате концентрация поля проявляется слабо. При увеличении толщины кристалла – $2t/a$, концентрация поля увеличивается.

Таким образом, диэлектрическая пластина расширяет полосу пропускания основной волны H_{10} в область низких частот, при этом в области высокий частот не улучшает распространение ближайшего высшего типа волны – H_{20}, а скорее мешает ее возникновению.

4. Результаты и их обсуждение

Из полученных результатов следует, что если при воздушном заполнении волновода с величиной широкой стенки a = 2.4 мм критическая частота волны основного типа f_{c10} = 62.5 ГГц, то в частично заполненном кристаллом $LiNbO_3$ волноводе f_{c10} = 25 ГГц (из рис.2 следует, что значению t/a = 0.1 соответствует a/λ_{c10} = 0.2). Для волны типа H_{20} в пустом волноводе f_{c20} = 125 ГГц. В частично заполненном кристаллом $LiNbO_3$ волноводе f_{c20} = 107 ГГц, так как значению t/a=0.1 соответствует a/λ_{c20} = 0.858, (рис.3). В волноводе, полностью заполненном кристаллом $LiNbO_3$ f_{c10} = 12 ГГц, а f_{c20} = 24.3 ГГц. Следовательно, в частично заполненном кристаллом волноводе полоса пропускания $\Delta f = f_{20} - f_{10} = 107 - 25 = 82$ ГГц увеличивается в ~7 раз по сравнению с полосой пропускания полностью заполненного кристаллом волновода – 12 ГГц. Увеличение полосы пропускания является еще одним преимуществом частично заполненного волновода (с центральной симметрично расположенной кристаллической пластиной) по сравнению с полностью заполненным нелинейным кристаллом волноводом. Следует отметить что экспериментально в [14] показано что в частично заполненном кристаллом $LiNbO_3$ волноводе генерируется ТГц импульс в полосе 25 ГГц – 3 ТГц. Ранее в работе [9] было показано что распространение ТГц импульса через волновод фактически более чем на 98% одномодовое распространение типа H_{10}, при линейной поляризации излучения.

5. Заключение

Исследована ширина полосы пропускания в системе «нелинейно-оптический кристалл, частично заполняющий поперечное сечение металлического прямоугольного волновода». Рассмотрены кристаллы $LiNbO_3$, DAST и ZnTe, благодаря их высокоэффективному нелинейному преобразованию оптического импульса в ТГц диапазон. Кристаллы обладают эффективной нелинейной восприимчивостью второго порядка и имеют различные диэлектрические проницаемости, для которых выполняется условие фазового синхронизма при определенной толщине кристалла. Показано, что при малой толщине кристалла ($2t/a < 0.2$) значение λ_{10} основной нечетной волны типа H_{10} увеличивается по сравнению с пустым волноводом.. Благодаря этому, полоса пропускания основной волны расширяется в область низких частот. Медленное изменение значения λ_{20} в области высокий частот не улучшает условия распространения высшего четного типа волны H_{20}, ближайшего к H_{10}, а наоборот препятствует ее формированию. Полученные результаты показывают, что частичное заполнение волновода кристаллом, приводит к значительному расширению полосы пропускания основного нечетного типа колебания H_{10}, по сравнении с полностью заполненным.

Таким образом, для обеспечения эффективной и широкополосной генерации ТГц излучения в волноводе, целесообразно использовать частично, а не полностью заполненный нелинейным кристаллом волновод. Частично заполненный нелинейным кристаллом волновод одновременно является как перспективным источником генерации широкополосного ТГц излучения, так и его направляющей средой, необходимой для различных приложений ТГц излучения: как телекоммуникация, оборона, безопасность, медицина и разработка высокоскоростных интегрированных волноводных устройств с низкими потерями [20].

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения контракта № 075-15-2021-970.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J.H. Shin, D.H. Choi, E.S. Lee, et al.** Electronics and Telecommunications Trends, **35**(4), 53 (2020).
2. **W. Xu, Y. Huang, R. Zhou, et al.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**(39), 44281 (2020), DOI: 10.1021/acsami.0c11461.
3. **N.N. Zinov'ev, A.S. Nikoghosyan, J.M. Chamberlain.** Proceedings of SPIE, **6257**, 62570P1 (2006).
4. **Y. Liu, H. Liu, M. Tang, et al.** RSC Adv., **9**, 9354 (2019)
5. **A.U. Sokolniko.** THz Identification for Defense and Security Purposes, (2013), https://doi.org/10.1142/8729.
6. **P.H. Siegel.** International Journal of High Speed Electronics and Systems, **13**(2), 351 (2003).
7. **D.L. Woolard, R. Brown, M. Pepper, M. Kemp.** Proceedings of the IEEE, **93**(10), 1722

(2005). DOI: 10.1109/JPROC.2005.853539
8. **A.S. Nikoghosyan.** Quantum Electronics, **15**, 969 (1988).
9. **G. Galot, S.P. Jamison, R.W. McGowan, D. Grischkowsky.** J. Opt. Soc. Am. B, **17**(5), 851 (2000).
10. **R. Mendis, D. Grischkowsky.** J. Appl. Phys., **88**, 4449 (2000).
11. **Ye. Longfang, Y. Zhang, R. Xu, W. Lin.** Optics Express, **19**(20), 18910 (2011).
12. **R. Mendis, D. Grischkowsky.** Opt. Lett., **26**, 846 (2001); IEEE Microw. Wirel.Compon. Lett., 11, 444 (2001).
13. **T. Yoneyama, S. Nishida.** IEEE Trans. MTT, **29**(11), 1188 (1981).
14. **A.S. Nikoghosyan, P.M. Martirosyan, A.A. Hakhoumian, J.M. Chamberlain, R.A. Dudley, N.N. Zinov'ev.** Int. J. Electromagnetic Waves and Electronic System, **11**(4), 47 (2006).
15. **A.S. Nikoghosyan, R.M. Martirosyan, A.A. Hakhoumian, A.H. Makaryan, V.R. Tadevosyan, G.N. Goltsman, S.V. Antipov.** J. Contemp. Phys., **54**, 97 (2019).
16. **M.S. Vitiello, J.H. Xu, M. Kumar, F. Beltram, A. Tredicucci, O. Mitrofanov, H.E. Beere,and D.A. Ritchie.** Optics Express, **19**(2), 1122 (2011).
17. **H. Cao, R. Linke, A. Nahata.** Optics Letters, **29**(15), 1751 (2004).
18. **Y. Amarasinghe, R. Mendis, D. M. Mittleman.** Optics Express, **28**(12), 17997 (2020).
19. **H. Li, M.X. Low, R.T. Ako, et al.** Adv. Mater. Technol., **5**(7), 2070039 (2020).
20. **L. Ye, Y. Zhang, R. Xu, W. Lin.** Optics Letters, **19**(20), 18910 (2011).

CRITICAL WAVELENGTH IN THE METAL WAVEGUIDE PARTIALLY FILLED WITH NONLINEAR CRYSTAL

A.S. NIKOGOSYAN, V.R. TADEVOSYAN, G.N. GOLTSMAN, S.V. ANTIPOV

The bandwidth in the system of nonlinear optical crystal partially filling the cross section of a rectangular metal waveguide is investigated. Partial filling of a metal waveguide with a nonlinear optical crystal is used to ensure phase matching, for effective generation of THz radiation in a nonlinear crystal when it is illuminated with a femtosecond optical laser pulse. The critical wavelengths of a metal waveguide with a central symmetric arrangement of crystal plates in the waveguide are numerically calculated depending on the degree of partial filling and the dielectric permittivity of the crystal. It is shown that partial filling of the waveguide with a crystal leads to an expansion of the bandwidth of the fundamental mode of the odd type H_{10}, without improving the propagation conditions for the nearest higher even mode H_{20}, but on the contrary, at a certain degree of filling with the crystal excludes its occurrence.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.550–560 (2021)

УДК 535.417

ЛАБОРАТОРНЫЙ МИКРОСКОП ФАЗОВОГО КОНТРАСТА ЖЕСТКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ОСНОВАННЫЙ НА ТРЕХБЛОЧНОМ ИНТЕРФЕРОМЕТРЕ ИЗ ФРЕНЕЛЕВСКИХ ЗОННЫХ ПЛАСТИН

Л.А. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: levhar@ysu.am

(Поступила в редакцию 12 августа 2021 г.)

Предложено устройство отображения фазового контраста жесткого рентгеновского излучения, основанное на трехблочном интерферометре из френелевских зонных пластин. В устройстве сочетается низкое требование к когерентности исходного излучения (интерферометр работает в режиме деления амплитуды) с оптическим увеличением изображения. Проведено численное моделирование образования изображения, с учетом ограниченного расстояния источник–интерферометр, размера и спектральной ширины источника рентгеновского излучения. Расчеты показывают, что представленное устройство может быть использовано в качестве микроскопа фазового контраста, с использованием лабораторных источников жесткого рентгеновского излучения.

1. Введение

Первое устройство отображения фазового контраста жесткого рентгеновского излучения с применением интерферометрического метода основано на трехблочном интерферометре с лауэвской геометрией дифракции (ЛЛЛ интерферометр) [1,2]. Тестируемый фазовый объект (объект из легких элементов) располагается во втором межблочном пространстве интерферометра, на пути одного из интерферирующих пучков – объектной волны. Это приводит к фазовой модуляции объектной волны, что отражается на расположении и форме образованных в интерферометре интерференционных полос [3]. Восстановление пространственного распределения фазового смещения предметной волны от регистрированной интерференционной картины можно осуществлять одним из следующих методов: «метод преобразования Фурье» [4], или «метод сканирования полос» [5]. Тем не менее, для объектов с достаточно малым фазовым смещением можно использовать прямое отображение [6]. Интерферометр работает в режиме деления амплитуды и не накладывает жестких требований к когерентности исходного излучения. Эта особенность сделала возможной экспериментальную реализацию устройства еще в 60-ых годах прошлого столетия на лабораторных источниках

жесткого рентгеновского излучения, используемых в тот период [1].

Френелевские зонные пластины (ФЗП) широко используются в рентгеновской оптике как для фокусировки излучения, так и для построения изображения [7]. Будучи дифракционными решетками, они обладают разными порядками дифракции. Наличие разных порядков дифракции существенно снижает эффективность фокусировки и порождает проблемы при формировании изображения. Однако, в то же самое время это обстоятельство позволяет использовать ФЗП в интерферометрии, в качестве делителей и анализаторов. Такая особенность ФЗП позволяет совмещать оптическое увеличение изображения с интерференцией еще на этапе формирования изображения.

В настоящее время предложены экспериментальные установки для отображения рентгеновского фазового контраста в режиме оптического увеличения, основанные на интерферометрах из двух ФЗП [8–10]. Однако, эти интерферометры, работают в режиме деления волнового фронта, что резко ужесточает требования, предъявляемые к когерентным характеристикам исходного излучения. Тем не мене, эти требования удовлетворяются на современных синхротронных источниках третьего поколения.

В ранней работе [11] автором настоящей работы предложен трехблочный интерферометр из ФЗП, работающий в режиме деления амплитуды и не предъявляющий жестких требований к когерентности исходного рентгеновского излучения. В работе [6] методом численного моделирования, показана возможность применения этого интерферометра для отображения рентгеновского фазового контраста при использовании плоско-монохроматического исходного излучения.

В работе рассмотрено аналогичное устройство, но с использованием лабораторных источников жесткого рентгеновского излучения. С этой целью предложена модификация указанного интерферометра для конечного расстояния источник–интерферометр. Методом численного моделирования рассмотрена возможность отображения фазового контраста с использованием модифицированного интерферометра, при исходной монохроматической волне из точечного источника. Рассмотрена также случай исходного излучения с ограниченными пространственной и временной когерентностями, имеющие место при лабораторных источниках жесткого рентгеновского излучения.

2. Трехблочный интерферометр для исходной плоской волны

Рассматриваемый интерферометр состоит из трех одинаковых ФЗП. Они имеют общую оптическую ось, а расстояние между соседними ФЗП равняется двойному фокальному расстоянию первого порядка дифракции на ФЗП (см. Рис.1). Исходная плоская волна падает на первую ФЗП параллельно оптической оси, а интерференционная картина регистрируется за третьей ФЗП, на плоскости перпендикулярной оптической оси. С учетом дифракций на ФЗП только в 0, +1 и –1 порядках, в интерферометре образуются 27 каналов распространения

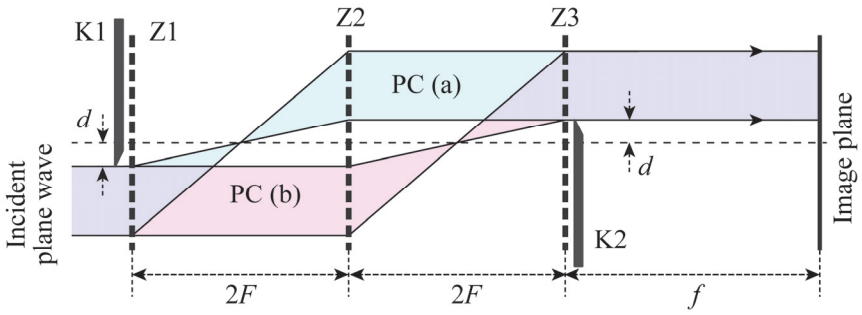

Рис.1. Схематическая диаграмма трехблочного интерферометра для исходной плоской волны. Z1, Z2 и Z3 – блоки интерферометра, K1 и K2 – ножи.

(КР). Рассматривается интерференция между следующими двумя КР: (a) волна дифрагированная в +1 порядке на первом и втором ФЗП, и в нулевом порядке – на третьем; и (b) волна, дифрагированная в нулевом порядке на первом ФЗП, и в +1 порядке – на втором и третьем. Подавление влияния остальных КР на регистрируемую интерференционную картину осуществляется двумя ножами, расположенными на первом и третьем ФЗП, как показано на рис.1. В приближении геометрической оптики, методом построения траекторий лучей, можно показать, что указанные «нежелательные» КР не пересекаются с регистрируемой интерференционной картиной если удаление детектора от третьего блока интерферометра (f) удовлетворяет неравенству

$$f > \max(5/3\,, R/d - 1)F. \qquad (1)$$

Здесь F и R фокальное расстояние первого порядка дифракции и радиус ФЗП соответственно, а d – расстояние краев ножей от оптической оси интерферометра.

Отметим, что эти ножи, помимо подавления «нежелательных» КР, обеспечивают пространственное разделение КР (a) и (b), что важно при отображении фазового контраста.

Как видно из Рис.1, первый блок интерферометра (первый ФЗП) действует как делитель, разделяя исходную плоскую волну в сходящийся (КР (a)) и параллельный (КР (b)) пучки. В первом случае используется порядок дифракции +1, а во втором – 0. Второй блок (зеркало) преобразует расходящийся пучок КР (a) в параллельный, а параллельный пучок КР (b) в сходящийся (в обоих случаях используется порядок дифракции +1). Наконец третий блок (анализатор) преобразует расходящийся пучок КР (b) в параллельный, не изменяя при этом параллельный пучок КР (a) (порядки дифракций +1 и 0, соответственно). Интерферометр работает в режиме деления амплитуды с равными длинами траекторий в обоих КР. Эта особенность существенно снижает требования к когерентности исходного излучения.

Представленный интерферометр можно рассматривать как аналог вышеотмеченного трехблочного интерферометра с лауэвской геометрией дифракции (ЛЛЛ интерферометр). Если в случае ЛЛЛ интерферометра функции делителя и

анализатора основаны на разных порядках брэгговской дифракции, то в нашем случае – на разных порядках дифракции на ФЗП. Если в случае ЛЛЛ интерферометра блоки интерферометра меняют направление распространения параллельного пучка, то в нашем случае они меняют сходимость пучка (параллельный пучок преобразуется в сходящийся, расходящийся – в параллельный). Оба интерферометра работают в режиме деления амплитуды, с равными длинами траекторий в обоих КР.

3. Дефокусированные интерферометры

Представленный интерферометр допускает как продольно, так и поперечно дефокусированные разновидности.

3.1. Продольная дефокусировка

Если третий блок интерферометра (анализатор) сместить вдоль оптической оси влево, на расстояние $\Delta f \ll F$, то КР (b) от параллельного пучка преобразуется в слегка расходящийся пучок, с мнимым источником, расположенным слева от анализатора на расстоянии $L_3 = F(F - \Delta f)/\Delta f$, как показано на Рис.2a. В результате интерференции этого пучка с параллельным пучком КР (a) образуется интерференционная картина в форме концентрических полуокружностей с радиусами

$$\rho_n = \sqrt{2\lambda p n} \quad (n = 1,\ 2, \dots). \tag{2}$$

Здесь $p = L_3 + f + \Delta f = F^2/\Delta f - F + f + \Delta f$ – расстояние отмеченного мнимого источника от плоскости изображения, а λ – длина волны рентгеновского излучения.

Если анализатор смещен в право, то КР (b) преобразуется в слегка сходящийся пучок, что приводит к подобной интерференционной картине с параметром $p = |F^2/\Delta f + F - f + \Delta f|$.

На Рис.2b показана численно моделированная интерференционная картине при смещении анализатора влево. Кроме четко видных полукругов на

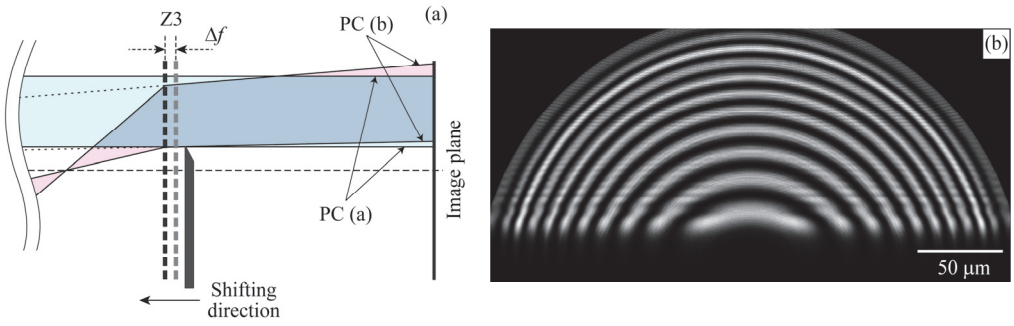

Рис.2. (a) ход лучей и (b) численно моделированная интерференционная картина продольно дефокусированного интерферометра при смещении анализатора влево. Пунктирными линиями показаны продолжения лучей КР (b), пересекающихся на мнимом источнике.

рисунке заметны горизонтальные полосы, которые, скорее всего, результат дифракции рентгеновской волны на краях ножей.

Проведенное численное моделирование основано на интегрировании уравнении Гельмгольца методом двумерного преобразования Фурье [12]. Объекты на пути КР (в данном случае – ФЗП и ножи, но в дальнейшем еще и фазовращатель и тестовый объект) считаются плоскими и описываются комплексным амплитудным коэффициентом пропускания, являющиеся функцией от двух координат в плоскости перпендикулярной к оптической оси. Такой упрощенный подход часто используется в рентгеновской оптике. Он основан на малом отличии показателя преломления материалов от единицы и малой расходимостью рентгеновских лучей в интерферометре. Расчеты проведены для $CuK_{\alpha 1}$ излучения (λ = 1.54 Å). Фокальное расстояние ФЗП составляет F = 20 см, количество френелевских зон: N = 760. При таких условиях радиус ФЗП составляет R = 153 мкм, а ширина последней зоны: $\Delta r_N = 0.1$ мкм. Глубина травления зонной структуры выбрана 4.07 мкм, что приводит к фазовому скачку на границах зон в 0.4π рад, и, соответственно, расчетному значению эффективности фокусировки первого порядка дифракции $\eta_1 \approx 14\%$ (без учета поглощения излучения в подложке ФЗП). Расстояние края ножа от оптической оси составляет $d = 0.2R$ = 30.6 мкм, а плоскости регистрации от интерферометра, при фокусированном интерферометре, $f = 4F = 80$ см. Смещение анализатора – Δf = 6.0 мм.

3.2. Поперечная дефокусировка

Если анализатор смещен перпендикулярно оптической оси, то КР (b) наклонится в сторону смещения на угол $\varphi = \tau/F$, где τ – смещение анализатора. В результате на детекторе образуется интерференционная картина в форме параллельных полос, ориентированных перпендикулярно направлению смещения и с периодом $l_{\mathrm{per}} = \lambda/\varphi = \lambda F/\tau = \Lambda^2/\tau$. Здесь $\Lambda = \sqrt{\lambda F}$ – радиус первой зоны Френеля ФЗП. Ход лучей и численно моделированная интерференционна картина для этого случая представлена на Рис.3.

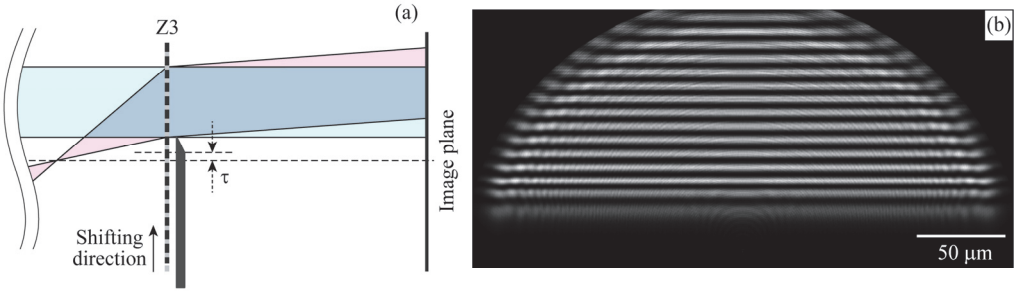

Рис.3. (a) ход лучей и (b) численно моделированная интерференционная картина поперечно дефокусированного интерферометра. Смещение анализатора: $\tau = 4$ мкм. Значения других параметров те же, что и в случае Рис.2b.

4. Отображение фазового контраста при исходной плоской волне

Для отображения фазового контраста, исследуемый фазовый объект (объект из легких элементов, таких как биологические мягкие ткани) размещается во втором межблочном пространстве, как показано на Рис.4. Как видно из рисунка, второе ФЗП, кроме зеркала играет роль конденсора, концентрируя объектную волну на исследуемом объекте. Это важно как для выигрыша в интенсивности, так и для уравновешивания интенсивностей интерферирующих волн (объектной и предметной волн). Третий ФЗП, кроме анализатора играет роль объектива, формируя резкое изображение тестового объекта на плоскости изображения. Расстояние объектной плоскости от точки фокусировки объектной волны (q) и анализатора от плоскости изображения (f) связаны законом формирования изображения в тонкой линзе:

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{F+q} + \frac{1}{f}, \tag{3}$$

что приводит к

$$q = F/G, \quad f = F(G+1), \tag{4}$$

где $G = f/(F+q)$ – коэффициент оптического увеличения. С целью увеличения угловой апертуры объектива, и тем самым повышения разрешающей способности устройства, уменьшено расстояние края второго ножа от оптической оси (d_2) по сравнению с аналогичным расстоянием для первого ножа (d_1). Фазовращатель размещен на пути опорной волны, за вторым ФЗП.

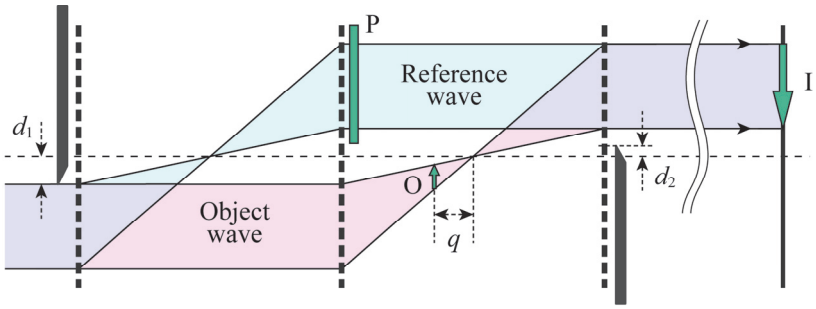

Рис.4. Схематическая диаграмма устройства отображения фазового контраста при исходной плоской волне. O – исследуемый объект, I – изображение исследуемого объекта и P – фазовращатель.

В результате интерференции объектной и опорной волн, распределение интенсивности в плоскости изображения представляется выражением

$$I(\mathbf{r}) = a + b\cos^2(\Delta\varphi(\mathbf{r}')/2). \tag{5}$$

Здесь

$$a = \left(\sqrt{I_{\text{obj}}} - \sqrt{I_{\text{ref}}}\right)^2, \quad b = 4\sqrt{I_{\text{obj}} I_{\text{ref}}}, \quad \Delta\varphi(\mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}') - \varphi_{\text{ps}}, \tag{6}$$

I_{obj} и I_{ref} – интенсивности объектной и опорной волн соответственно, $\varphi(\mathbf{r}')$ – фазовое смещение объектной волны вызванное тестовым объектом в точке $\mathbf{r}'$ объектной плоскости, φ_{ps} – фазовое смещение опорной волны вызванное

фазовращателем, $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ – радиус векторы в плоскости изображения и в объектной плоскости, соответственно (начала этих векторов находятся в точках пересечений отмеченных плоскостей с оптической осью). В (5) векторы $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ связаны соотношением $\mathbf{r} = -G\mathbf{r}'$.

При $\varphi_{\mathrm{ps}} = -\pi$ выражение (5) преобразуется к виду

$$I(\mathbf{r}) = a + b\sin^2(\varphi(\mathbf{r}')/2), \tag{7}$$

что представляет взаимно-однозначное отображение $\varphi \to I$, для тестовых объектов настолько малых размеров, что $-\pi < \varphi(\mathbf{r}') \leq 0$.

Проведено численное моделирование отображения фазового контраста по вышепредставленной схеме. В качестве тестового объекта рассматривается кремниевая пластина с протравленными канавками, образующими прямоугольную сетку (см. Рис.5). Шаг сетки – 956 nm, ширина и глубина канавок – 383 нм и 3.06 мкм, соответственно. Фазовое смещение фазовращателя выбрана $\varphi_{\mathrm{ps}} = \varphi_0 - \pi$, где φ_0 – фазовое смещение, вызванное кремниевой пластиной без травленных канавок. Такой выбор фазовращателя приводит к отображению тестируемого объекта в виде светлых полос на темном фоне. На Рис.6 представлено численно моделированное изображение тестируемого объекта. Кроме четкого изображения тестируемого объекта, на рисунке заметны искажения в форме полуколец и горизонтальных полос. Автор считает, что эти искажения – результат дифракции рентгеновского излучения на краях ФЗП и ножей. По сравнению с аналогичными искажениями в случае дефокусированных интерферометров (см. Рис.2b и 3b) они более заметны. Это обусловлено малой глубиной канавок тестового объекта (в рассмотренном случае, фазовое смещение, вызванное канавками, составляет всего 0.3 рад). В результате, пучки на плоскости изображения налагаются с большой разностью фаз и в большей степени гасят друг друга. Это увеличивает контраст искажений, на фоне общей интерференционной картины.

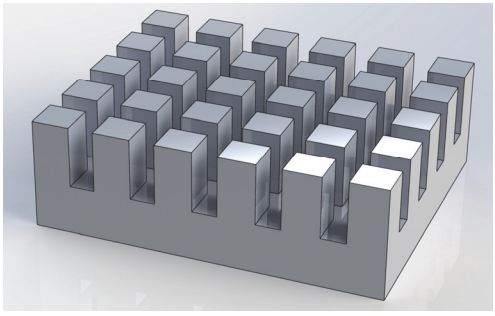

Рис.5. Структура исследуемого объекта.

5. Отображение фазового контраста с использованием лабораторных источников рентгеновского излучения

До сих пор был рассмотрен случай исходного плоскопараллельного рентгеновского излучения. Этот упрощенный подход применим для источников,

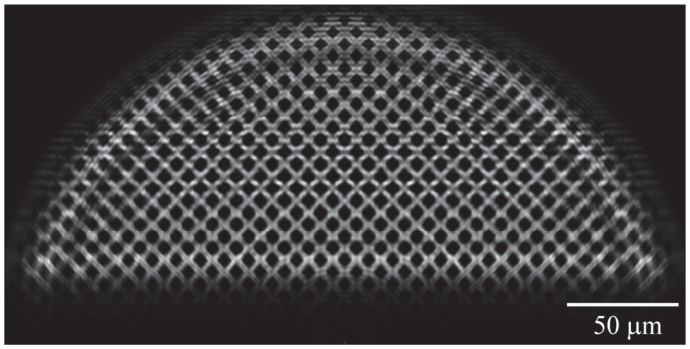

Рис.6. Численное моделирование отображения фазового контраста в случае исходной плоской волны. Длина волны рентгеновского излучения, а также параметры ФЗП те же, что и в случае вышерассмотренных дефокусированных интерферометров. Расстояния краев ножей от оптической оси составляют d_1 = 23.91 мкм и d_2 = 4.78 мкм, соответственно, для первого и второго ножей. Коэффициент оптического увеличения изображения составляет $G = 8$, что соответствует случаю $q = F/G = 2.5$ см и $f = (1 + G)F = 1.8$ м.

расположенных достаточно далеко от интерферометра, что в основном достижимо с применением синхротронных источников излучения. Рассмотрим теперь случай, когда расстояние точечного источника от интерферометра настолько мало, что необходимо учитывать искривленность волнового фронта падающего на интерферометр излучения. На Рис.7 представлена модифицированная для этого случая схема интерферометра и ход лучей. Значения основных параметров схемы выбраны согласно следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{L}{L-F_1}F_1, \qquad F_3 = F_1, \\ R_2 &= \frac{L+F_1}{L-F_1}R_1, \qquad R_3 = R_1, \\ f_1 &= F_2, \qquad f_2 = \frac{L+F_1}{L-F_1}F_1. \end{aligned} \tag{8}$$

Здесь L – расстояние источника излучения от интерферометра, F_i и R_i –

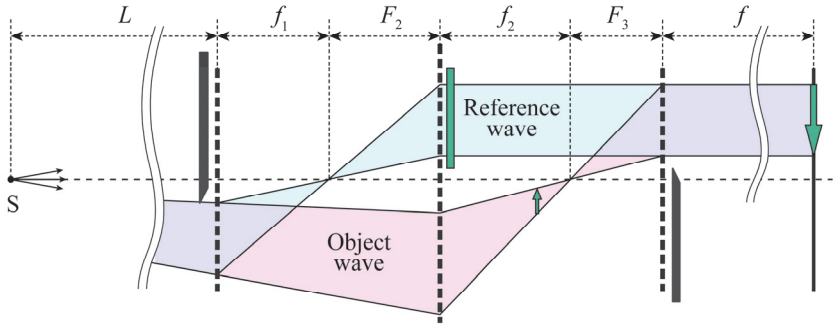

Рис.7. Схематическая диаграмма интерферометра, модифицированного для исходного излучения от точечного источника. S – источник рентгеновского излучения, L – расстояние источника излучения от интерферометра.

соответственно фокальное расстояние и радиус i-ого ФЗП. Благодаря условиям (8), интерферометр все еще функционируют в режиме деления амплитуды, хотя в данном случае длины траекторий интерферирующих пучков отличаются. При этом максимальная разность хода составляет

$$\Delta l = \lambda N_1 \gamma, \tag{9}$$

где N_1 – количество френелевских зон первого ФЗП, а $\gamma = 2F_1/(L - F_1)$. Требование к степени монохроматичности соответствующей этой разности хода:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < \frac{\lambda}{2\Delta l} = \frac{1}{2N_1\gamma}. \tag{10}$$

При типичных экспериментальных условиях ($N \sim 100 \div 1000$, $L \sim 10F_1$) это требование составляет $\Delta\lambda/\lambda < 2.25 \times 10^{-3}$, что вполне достижимо на современных лабораторных источниках жесткого рентгеновского излучения.

На рис.8 приведены результаты численного моделирования отображения фазового контраста с помощью представленного «модифицированного» интерферометра с использованием точечного источника монохроматического рентгеновского излучения.

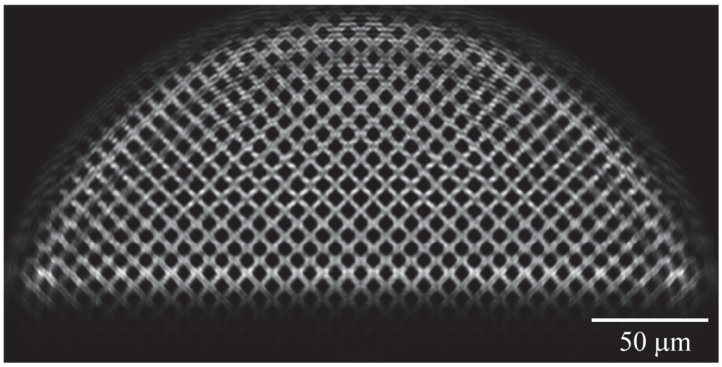

Рис.8. Численное моделирование отображения фазового контраста с использованием «модифицированного» интерферометра, при исходной монохроматической волны от точечного источника. Источник излучения расположен на оптической оси, на расстоянии $L = 10F_1 = 2$ м от интерферометра. Значения других параметров интерферометра такие же, как и в предыдущем случае, за исключением характеристик второго ФЗП и межблочных расстояний. Последние определяются согласно (8) и составляют: фокальное расстояние и радиус второго ФЗП, соответственно, $F_2 = 22.2$ см, и $R_2 = 187$ мкм, межблочные расстояния равны друг друга и составляют $f_1 + F_2 = f_2 + F_3 = 44.4$ см.

С целью исследования влияния ограниченной когерентности использованного излучения на качество отображения, проведены также расчеты для протяженного источника. Предполагается, что источник состоит из взаимно независимо излучающих точек. Расчеты проведены как для монохроматического, так и квазимонохроматического излучения. Во втором случае, с целью уменьшения процессорного времени, интегрирование по поверхности источника

проводилось не по равномерно расположенным точкам, как в первом случае, а только по диагоналям квадратного источника. Размер источника излучения выбран 190×190 мкм^2, а немонохроматичность во втором случае – $\Delta\lambda/\lambda = 2.2\times10^{-3}$.

Как видно из результатов численного моделирования (см. Рис. 9a,9b), ограниченная пространственная когерентность не приводит к заметному ухудшению качества изображения. Белее того, она приводит к подавлению дифракционных искажений, возникающих в изображениях с пространственно-когерентным источником (Рис.6 и 8). Автор считает, что незначительные искажения в случае квазимонохроматической волны – результат вышеотмеченного уменьшения количества точек интегрирования на поверхности источника излучения.

Отметим, что вышеиспользованные характеристики источников излучения вполне достижимы на современных лабораторных источниках рентгеновского излучения.

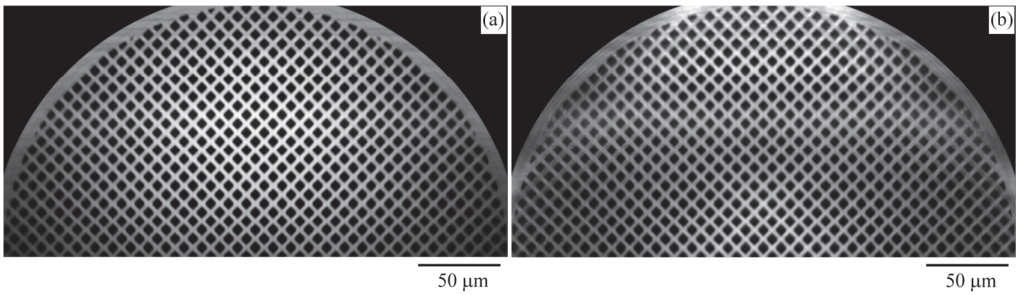

Рис.9. Численное моделирование отображения фазового контраста, с использованием «модифицированного» интерферометра, при протяженном источнике (a) монохроматического и (b) квазимонохроматического излучения.

6. Заключение

Методом численного моделирования исследована возможность отображения фазового контраста с использованием трехблочного интерферометра из ФЗП. Интерферометр работает в режиме деления амплитуды и не накладывает жестких требований к когерентности исходного излучения. Использование фокусирующих элементов в качестве блоков интерферометра позволяет получать оптически увеличенное изображение объекта. Отметим также концентрацию падающего на объект излучения. Последнее приводит к выигрышу в интенсивности, что особенно важна при использовании лабораторных источников.

Исследована задача отображения фазового контраста при конечном расстоянии источник–интерферометр, как в случае монохроматического точечного источника рентгеновского излучения, так и с учетом размеров и немонохроматичности последнего. Численное моделирование показывает хорошее качество отображения тестового объекта при размерах источника излучения 190×190 мкм^2, немонохроматичности $\Delta\lambda/\lambda = 2.2\times10^{-3}$ и расстояния источник–

интерферометр 2 м. Отметим, что ограниченная пространственная когерентность исходного излучения даже улучшает качество отображения путем подавления дифракционных искажений.

На основании вышесказанного можно предположить, что предлагаемая экспериментальная установка может быть использована для отображения фазового контраста в режиме оптического увеличения с использованием лабораторных источников рентгеновского излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **U. Bonse, M. Hart.** Appl. Phys. Lett., **6**, 155 (1965).
2. **U. Bonse, M. Hart.** Zeitschrift für Physik, **188**, 154 (1965).
3. **A. Momose.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, **352**, 622 (1995).
4. **M. Takeda, H. Ina, S. Kobayashi.** J. Opt. Soc. Am., **72**, 156 (1982).
5. **J.H. Bruning, D.R. Herriott, J.E. Gallagher, D.P. Rosenfeld, A.D. White, D.J. Brangaccio.** Appl. Opt., **13**, 2693 (1974).
6. **L.A. Haroutunyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 284 (2016).
7. **D. Attwood,** Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation. Principles and Applications, Cambridge University Press, 1999.
8. **T. Koyama, Y. Kagoshima, I. Wada, A. Saikubo, K. Shimose, K. Hayashi, Y. Tsusaka, J. Matsui.** Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L421 (2004).
9. **T. Wilhein, B. Kaulich, J. Susini.** Optics Communications, **193**, 19 (2001).
10. **T. Koyama, T. Tsuji, K. Yoshida, H. Takano, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1159 (2006).
11. **L.A. Haroutunyan.** *J. Contemp. Phys.*, **50**, 292 (2015).
12. **J. Goodman,** Introduction to Fourier Optics, New York: McGraw-Hill, 1996.

HARD X-RAY PHASE-CONTRAST LABORATORY MICROSCOPE BASED ON THREE-BLOCK FRESNEL ZONE PLATE INTERFEROMETER

L.A. HAROUTUNYAN

A device based on a three-block Fresnel zone plate interferometer is proposed for hard X-ray phase-contrast imaging. The device combines a low requirement for the coherence of the initial radiation (the interferometer operates in the amplitude division mode) with an optical magnification of the image. A numerical simulation of the image formation is carried out, taking into account the limited source–interferometer distance, the size and spectral width of the X-ray source. The calculations show that the proposed set-up can be used as a phase-contrast microscope using laboratory hard X-ray sources.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.561–567 (2021)

УДК 548.732

НАБЛЮДЕНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л.Г. ГАСПАРЯН, В.П. МКРТЧЯН*, Р.А. АЛАВЕРДЯН, Т.М. САРУХАНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: vmkrtchyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 30 марта 2021 г.)

Методом рентгеновской интерферометрии регистрировано электроконвекционное (ЭК) явление, возникающее в нематических жидких кристаллах (НЖК) типа Е7 под влиянием внешнего электрического поля. Изучен характер показателей преломления обыкновенной (n_o) и необыкновенной (n_e) волн и определен момент возникновения ЭК в НЖК. Показано, что возникновение ЭК происходит, когда значения n_o и n_e совпадают. Показано также, что в НЖК типа Е7, где отсутствуют свободные носители заряда, под влиянием внешнего эл. поля, может возникнуть ЭК явление как следствие образования связанных зарядов.

1. Введение

В работе [1] рентгеноинтерферометрическим методом изучено влияние внешнего электрического поля на анизотропию слоя нематического жидкого кристалла типа Е7, определены показатели преломления обыкновенной (n_o) и необыкновенной (n_e) волн и показано, что такой образец является положительной анизотропной средой. Были вычислены декременты слоя НЖК для обыкновенного и необыкновенного лучей при определенном значении напряженности электрического поля ($E = 5.5\times10^5$ В/м). Установлено что эти декременты почти равны. В работе [2,3] исследовано влияние электрического поля на реориентацию молекул НЖК и была измерена время релаксации молекул.

В работе [4] рассматривалось влияние электрического поля на показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей и изучена рентгенооптическая анизотропия НЖК типа Е7. Была измерена также зависимость коэффициента Керра от значения напряженности внешнего электрического поля.

Жидкие кристаллы являются интересным классом веществ, в которых проявляются красивые эффекты влияния электрического поля на среду. Особенностью данных сред является поле директора **n**, указывающего направление ориентации длинных молекулярных осей [5]. Нематические жидкие кристаллы (НЖК), являясь слабопроводящими средами и обладая свойством анизотропии, во внешнем переменном электрическом поле демонстрируют возможность

образования периодических пространственных структур. Это явление называется электроконвективной неустойчивостью.

Электроконвекция [6] (ЭК) в нематических жидких кристаллах, открытая в 1963 г. автором Р.Виллиамсом [7], представляет собой интересный и важный объект исследования не только в связи с его богатым структурообразования, но также из-за его важности для промышленного применения. ЭК представляет собой диссипативную структуру, возникающую из гидродинамической неустойчивости как следствие взаимодействия между внешней движущей силой и внутренней диссипативной динамикой, основанной на переходах между однородными и более сложными динамическими состояниями. В работах [8,9] изучена электроконвекция нематического жидкого кристалла в переменном электрическом поле.

В работе [4] было обнаружено, что с увеличением напряженности электрического поля значения декрементов обыкновенной и необыкновенной волн увеличиваются, стремясь к одному и тому же значению (см. точка А на рис. 4). Это обусловлено тем, что под влиянием электрического поля молекулы НЖК постепенно переориентируются, и, начиная с определенного значения напряженности электрического поля, распределяются параллельно эл. полю и имеют одинаковую ориентацию ($\mathbf{N} \| \mathbf{E} \| \mathbf{K} \perp \boldsymbol{\sigma}$).

В настоящей работе исследован характер поведения двойного лучепреломления рентгеновских лучей (излучение MoKα_1 (λ=0.709Å)) в НЖК типа Е7, когда напряжение внешнего эл. поля намного больше того значения напряжения, при котором показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей совпадают (E = 5.5×10^5 В/м). Предполагается, что для высоких значений Е в НЖК возникают электроконвекция и диссипативная структура, возникающая из-за гидродинамической неустойчивости.

2. Описание эксперимента

Для измерения показателей преломления n_o *и* n_e используется Лауэ LLL интерферометр, НЖК ячейка помещается в LLL интерферометре (рис.1). Измеряя смещение линий муара относительно исходного положения без НЖК, можно определить показатель преломления образца.

Смещения муаровых полос зависят также от взаимного расположения вектора σ-поляризации рентгеновской волны и оптической оси исследуемого образца. Если оптическая ось (**N**) перпендикулярна плоскости дифракции и нормали к волновому фронту (**K**) рентгеновской волны, проходящей через образец, то вектор σ-поляризованной волны ($\boldsymbol{\sigma}$) будет параллелен главному сечению (плоскости, проходящей через нормаль к волновому фронту и оптическую ось) а, следовательно, и оптической оси. Волна будет себя вести как необыкновенная волна с показателем преломления n_e. Если образец повернуть на 90^o относительно нормали к волновому фронту волны, то оптическая ось образца будет находиться в плоскости дифракции, и вектор σ-поляризованной волны ($\boldsymbol{\sigma}$) будет

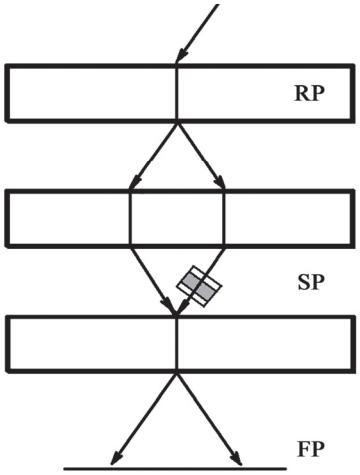

Рис.1. Ход лучей в LLL-интерферометре: RP – отражающие плоскости блоков, SP – исследуемый образец, FP – фотографическая пленка.

перпендикулярен главному сечению, а, следовательно, и оптической оси. Волна будет себя вести как обыкновенная волна с показателем преломления n_o.

Исследуемый образец НЖК типа E7 толщиной 20 мкм капиллярным методом заполняется в ячейку, которая состоит из двух прозрачных стеклянных подложек, покрытых тонким электропроводящим слоем ITO (Indium Tin Oxide), с помощью которых к НЖК прилагалось электрическое поле. С помощью натирания молекулам НЖК задавалась ориентация, параллельная подложкам ячейки. Для реориентации молекул НЖК на подложки с помощью генератора сигналов прилагалось электрическое поле с частотой 1 кГц, вектор напряженности которого перпендикулярен вектору поляризации и волновому фронту. Для измерения n_o и n_e эксперименты проводились для двух случаев, представленных на рис. 2 и 3.

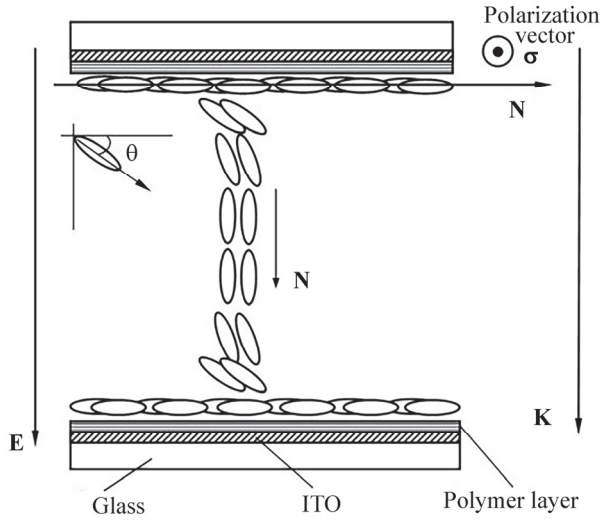

Рис.2. Схематическое изображение образца НЖК в случае, когда оптическая ось (**N**) перпендикулярна вектору поляризации (**σ**) и волновому вектору (**K**).

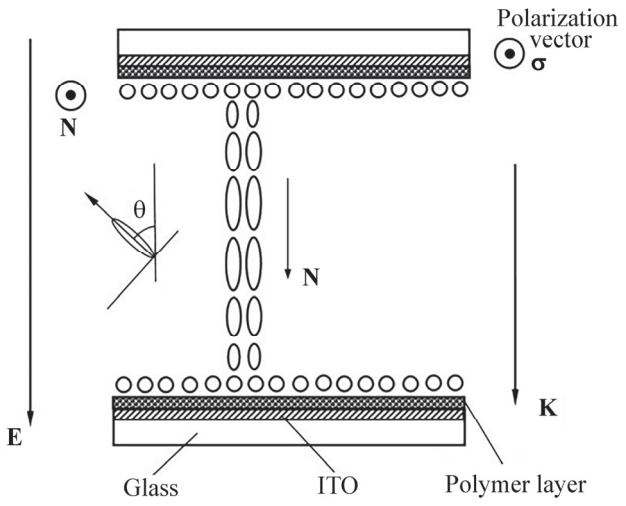

Рис.3. Схематическое изображение образца НЖК в случае, когда оптическая ось (**N**) параллельна вектору поляризации (**σ**) и перпендикулярна волновому вектору (**К**).

В первом случае при приложении электрического поля, вектор напряженности которого перпендикулярен оптической оси, молекулы реориентируются параллельно вектору напряженности (**E**) и волновому вектору (**К**), оставаясь перпендикулярными вектору поляризации (**σ**).

Во втором случае во время приложения электрического поля, вектор напряженности которого перпендикулярен оптической оси, молекулы реориентируются параллельно вектору напряженности и волновому вектору и перпендикулярно вектору поляризации, то есть под действием электрического поля в обоих случаях оптическая ось ЖК, в конечном счете, имеет одинаковую ориентацию ($\mathbf{N} \| \mathbf{E} \| \mathbf{K} \perp \boldsymbol{\sigma}$). Для этого, как показано в работе [4], с увеличением напряженности электрического поля в обоих случаях показатели преломления стремятся к одному и тому же значению. Это соответствует значению $E = 5.5\times10^5$ В/м. Ожидалось, что при дальнейшем увеличении значения E показатели преломления n_o и n_e должны были оставаться равными, так как не меняется условие ($\mathbf{N} \| \mathbf{E} \| \mathbf{K} \perp \boldsymbol{\sigma}$). Но, когда продолжаем увеличивать напряжение эл. Поля, наблюдается неоднородное смещение муаровых линий (рис.4), то есть n_o и n_e не сохраняют устойчивость. Это объясняется тем, что в НЖК начинают возникать гидродинамические неустойчивости, что и приводит к своеобразному ЭК явлению.

Измеряя период и смещение муаровых линий при разных значениях напряженности электрического поля, можно определять декременты показателей преломления: $\delta = \lambda \Delta\Lambda/(t\Lambda)$, где λ – длина волны Mo$K\alpha_1$-излучения; $\Delta\Lambda$ – относительное смещение муаровых полос; Λ – период муара; t – толщина слоя НЖК. Результаты измерений приведены на рис.5.

Чтобы объяснить поведение показателей преломления обыкновенной (n_o) и необыкновенной (n_e) волн НЖК, полученных с помощью рентгеновского

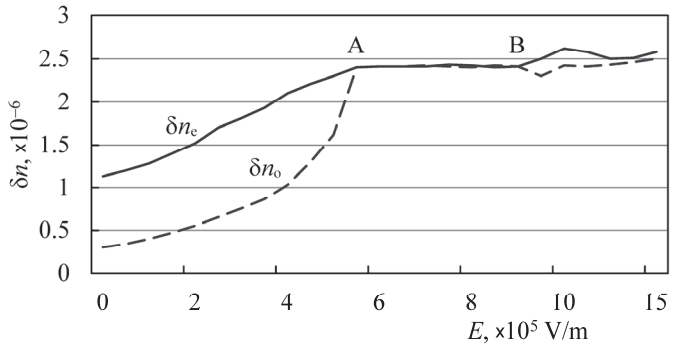

Рис.4. Зависимость значений декрементов обыкновенного и необыкновенного лучей от напряженности электрического поля.

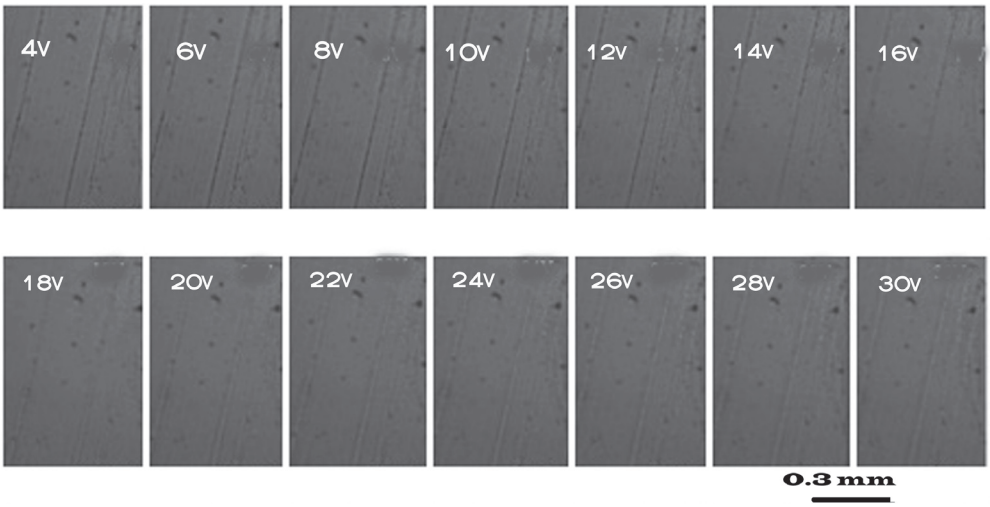

Рис.5. Потоки, генерируемые в образце НЖК при разных значениях напряженности внешнего электрического поля.

интерферометра, НЖК помещали под поляризационный микроскоп со скрещенными поляризаторами так, чтобы пропускание света через образец было максимальным. Потом к образцу прикладывали переменное электрическое поле с амплитудой до 30 В и частотой 1КГц, чтобы зафиксировать структурные изменения, происходящие в НЖК (см. рис.5). Из этих рисунков видно, что потоки в структуре НЖК возникают, начиная с напряжения 12 В ($E = 5.5\times10^5$ В/м), то есть наблюдается явление электроконвекции. Для описания этого явления НЖК следует рассматривать как сложную систему, состоящую из анизотропных молекул и носителей электрического заряда. Под действием высокочастотного переменного поля в НЖК возникает электрогидродинамическая неустойчивость, которая приводит к так называемой модуляции структуры НЖК от определенного значения поля, что связано с неоднородной ориентацией директора. Влияние переменного электрического поля с относительно высокой частотой, большей обратного времени релаксации объемного заряда, на НЖК приводит к возникновению особого типа неустойчивости.

Выше порога неустойчивости в НЖК возникает модулированная структура, связанная с неоднородной ориентацией директора. Характерной особенностью данного эффекта является зависимость порога его возникновения от частоты. В таком диэлектрическом состоянии поле изменяется быстро, поэтому заряд не успевает релаксировать и не меняет знака, а распределения возмущений директора и скорости течения изменяются с частотой внешнего поля. На оптической картине образца в таком случае темные и светлые полосы меняются в пространстве местами через полпериода [8]. С другой стороны, при увеличении величины напряжения могут происходить более сложные изменения в структуре, приводящие к нестабильным потокам [10]. Подобные структурные нестабильности наблюдались в наших экспериментах, что демонстрируется на рисунках, полученных под микроскопом (см. рис.5). В случае малых значений напряжения директоры жидкого кристалла имеют тенденцию быть ориентированными параллельно электрическому полю. Небольшое изменение внешнего электрического поля не может нарушить ориентацию поля директоров. Известно, что чистые НЖК являются диэлектриками. В случае наличия свободных носителей зарядов в НЖК, под действием внешнего электрического поля, возможно нарушение полей ориентации директоров, в результате чего возникают электроконвективные потоки. Однако было показано, что в чистом НЖК также могут возникать электроконвективные потоки, поскольку заряженные молекулы НЖК (так называемые связанные заряды, которые возникают в результате выравнивания поляризованных молекул жидкого кристалла в ответ на действие внешнего электрического поля) также могут взаимодействовать с внешним полем, что приводит к возникновению потоков в НЖК [10]. То есть в ЖК образуются домены с объемным зарядом. Домен, который имеет объемный заряд, является равномерной субсредой образующейся в неравномерной среде. Этот домен противодействует внешнему воздействию, в результате чего и возникает ЭК явление.

3. Заключение

Установлено, что методом рентгеновской интерферометрии можно регистрировать электроконвекционное явление возникающее в НЖК типа Е7 под влиянием внешнего электрического поля. То есть, с помощью ЛЛЛ интерферометра, измеряя n_o и n_e и изучая их природу (характер), можно определить момент возникновения ЭК в НЖК.

Показано, что момент возникновения ЭК совпадает с моментом, когда значения декрементов обыкновенного и необыкновенного лучей, которые с увеличением напряженности эл. поля совпадали (промежуток АВ на рис.4), при дальнейшем увеличении Е (начиная со $E = 9\times10^5$ В/м) не сохраняется.

Показано также, что в НЖК типа Е7, где отсутствуют свободные носители заряда, под влиянием внешнего эл. поля, может возникнуть ЭК явление как следствие образования связанных зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **L.G. Gasparyan, V.P. Mkrtchyan, T.K. Dadalyan**. J. Contemp. Phys., **52**, 271 (2017).
2. **P.D. Berezin, I.N. Kompanets, V.V. Nikitin, S.A. Pikin**, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **64**, 599 (1973).
3. **T. Ohtsuka, M. Tsukamoto**, J. of Appl. Phys., Japan, **10**, 1046 (1971).
4. **L.G. Gasparyan, V.P. Mkrtchyan, T.K. Dadalyan, P.S. Petrosyan**. J. Contemp. Phys., **54**, 376 (2019).
5. **С.А. Пикин.** Структурные превращения в жидких кристаллах. Москва, Наука, 1981.
6. **P.H. Roberts.** Quart. J. Mech. Appl. Math., **22**, 211 (1969).
7. **R. Williams.** J. Chem. Phys., **39**, 384 (1963).
8. **Н.Н. Картавых, А.Н. Мордвинов, Б.Л. Смородин**. Вестник Пермского университета, **1**(17), 22 (2008).
9. **А.Н. Мордвинов, Б.Л. Смородин.** Журнал технической физики, **79**, 59, (2009).
10. **K.-W. Lee, T. Poschel.** Soft Matter, **13**, 8816 (2017).

ՌԵՆՏԳԵՆԱԻՆՏԵՐՖԵՐՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՆԵՄԱՏԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐԱԿՈՆՎԵԿՑԻՈՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ.Գ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Վ.Պ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ռ.Ա. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ, Տ.Մ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ռենտգենաինտերֆերոմետրիկ մեթոդով E7 տիպի նեմատիկ հեղուկ բյուրեղներում (ՆՀԲ) հետազոտված է էլեկտրոկոնվեկցիայի երևույթի առաջացումը արտաքին էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ: Ուսումնասիրված է սովորական (n_o) և անսովոր (n_e) ալիքների բեկման ցուցիչների վարքը և որոշված է էլեկտրոկոնվեկցիայի երևույթի առաջացման պահը: Ցույց է տրված, որ էլեկտրոկոնվեկցիայի երևույթը առաջանում է, երբ n_o-ն և n_e-ն հավասարվում են: Ցույց է տրված նաև, որ E7 տիպի ՆՀԲ-ում որոնցում բացակայում են ազատ լիցկակիրները, էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ կարող է առաջանալ էլեկտրոկոնվեկցիա որպես կապված լիցքերի առաջացման հետևանք:

OBSERVATION OF ELECTROCONVECTION IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS BY X-RAY INTERFEROMETRIC METHOD

L.G. GASPARYAN, V.P. MKRTCHYAN, R.A. ALAVERDYAN, T.M. SARUKHANYAN

The electroconvection (EC) phenomenon arising in nematic liquid crystals (NLC) of type E7 under the influence of an external electric field was recorded by the method of X-ray interferometry. The character of the refractive indices of the ordinary (n_o) and extraordinary (n_e) waves is studied, and the moment of the appearance of EC in the NLC is determined. It is shown that the phenomenon of electroconvection occurs when n_o and n_e tending to the same value. It is also shown that in the E7 type NLC, where there are no free charge carriers, under the influence of an external el. field, an EC phenomenon can occur as a result of the formation of bound charges.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.568–581 (2021)

УДК 544.034+577.352.4

ОПИСАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИФФУЗИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ПОДХОД ПЕРЕМЕННЫХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕКТОРОВ

Г.П. САРКИСЯН

Институт Химической Физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

e-mail: hrachya_sargsyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 24 сентября 2021 г.)

Предложен новый формально-кинетический подход описания диффузии в неидеальных многокомпонентных системах. Для специальных случаев разработан подход переменных стехиометрических векторов. Выделены условия согласования полученных уравнений с принципом максимума энтропии.

1. Введение

Проблема исследования переноса различных веществ в разных биологических системах всегда находилась в центре внимания исследователей. Как и следовало ожидать, наблюдаются особенности, характер которых зависит от специфических свойств конкретной подсистемы живого организма [1–4]. В частности, имеет место затрудненный транспорт больших молекул в порах, заполненных жидкостью. Для фармакологических исследований очень важно, например, качественное и количественное изучение диффузии полярных молекул через эпидермальную мембрану человека [5,6]. Многие исследователи исходят из предположения, что диффузия осмотически активных веществ в биотканях подчиняется общим законам диффузии, на которые накладываются специфические особенности биотканей. Другими словами, исследователи ограничиваются предположением, что для количественного описания переноса веществ в живых системах также приемлемы диффузионные законы Фика и их обобщение. Однако, как известно, такой подход приводит к некоторым трудностям. Обобщенные уравнения Фика не обеспечивают неотрицательность решений, т.е. нарушаются балансные соотношения для конкретного случая числа компонент, участвующих в сложном диффузионном процессе многокомпонентной системы [7–9]. Поскольку собственные коэффициенты диффузии смешивающихся веществ (растворителя и растворенных молекул) различаются, то в процессе переноса вещества может возникнуть разность гидростатического давления, а значит и течение раствора, которое снижает эту разность давлений, которая в свою очередь вызывает увеличение потока менее подвижных молекул растворенного вещества и уменьшение потока более подвижных молекул растворителя. Скорость

взаимной диффузии в этом случае определяется одним общим коэффициентом диффузии, зависящим от условий эксперимента. Теоретическому вычислению величины коэффициентов диффузии посвящена многочисленная литература. Ввиду отсутствия детально разработанной теории жидкого агрегатного состояния, до сих пор еще невозможно точно описать механизм диффузии в жидкостях. В связи с этим, попытки разработать теоретически обоснованный метод расчета коэффициентов диффузии в жидкостях не привели к удовлетворительным результатам [10–15].

2. Механизмы переноса экстенсивных величин в ячеечном приближении

При изучении переноса какой-либо экстенсивной величины M (количество вещества, энергия и др. в среде выделяют среднюю скорость $\mathbf{v}$ и для плотности данной экстенсивной величины записывают уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{v}\rho_M\right) = -\operatorname{div}\mathbf{J}_M \,. \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{J}_M$ – вектор плотности потока, связанная с «чисто» диффузионным переносом. В общем случае однозначное разделение процессов переноса на чисто диффузионные и бездиффузионные невозможно. Оно, конечно, зависит от того, какой смысл придается этим определениям. Например, в движущей жидкости перенос вещества обусловлен двумя совершенно различными механизмами – перенос частиц вещества вместе со средой (жидкостью), с ее средней скоростью, и молекулярная диффузия, связанная с наличием градиента химического потенциала этого вещества. В литературе совокупность обоих процессов называется конвективной диффузией вещества в жидкости [16].

Если плотность энтропии может быть определена как функция плотностей экстенсивных переменных в той же точке (и не зависит от их градиентов), то перенос со средней скоростью энтропию не меняет и ее производство в процессе переноса определяется правой частью (1).

В нашу задачу входит построение правых частей (1) (векторы плотностей потоков $\mathbf{J}_M$), исходя из выражения для энтропии и представлений о «механизмах» переноса экстенсивных величин.

Здесь, как и в [17], будем пользоваться модельным представлением о разбиении системы на ячейки, в каждой из которых предполагается пространственная однородность состава, а на границах раздела происходят «элементарные акты» переноса.

Для наших целей будет удобнее не задаваться заранее определенным выбором средней скорости. В таком случае векторное поле $\mathbf{v}\rho_M$ в (1) будет иметь смысл плотности дополнительного (по отношению к $\mathbf{J}_M$) конвективного потока, а не потока переносящего M со средней скоростью.

Пусть система состоит из двух ячеек, состояние каждой из которых описывается вектором экстенсивных величин $M^{I,II}$ (верхний индекс – номер ячейки). Сопоставим каждой экстенсивной величине M_i символ A_i («вещество»).

Опишем диффузию через границу раздела, задав «механизм процесса» как список элементарных актов переноса в виде стехиометрических уравнений:

$$\sum_i \alpha_{ri}^I A_i^I + \sum_i \alpha_{ri}^{II} A_i^{II} \to \sum_i \beta_{ri}^I A_i^I + \sum_i \beta_{ri}^{II} A_i^{II}, \qquad (2)$$

где r – номер элементарного процесса, $\alpha_{ri}^{I,II}$, $\beta_{ri}^{I,II}$ – стехиометрические коэффициенты, имеющие размерность [M]/[моль элементарных актов].

С элементарными процессами (2) связаны еще три: обратный (получаемый обращением стрелки), инвертированный (получаемый заменой верхних индексов у A_i, I на II и II на I) и обратный к инвертированному. Предполагается, что они включены в список под другими номерами. При необходимости будем отмечать величины, относящиеся к прямому процессу верхним индексом «+», к обратному процессу индексом «–», к инвертированному – штрихом, а к обратному инвертированному процессу – штрихом и «минусом».

При отсутствии химических превращений в среде, на стехиометрические коэффициенты, входящие в (2) налагается условие сохранения числа частиц каждого из компонентов: $\alpha_{ri}^I + \alpha_{ri}^{II} = \beta_{ri}^I + \beta_{ri}^{II}$. Каждому элементарному процессу (2) сопоставляется стехиометрический вектор γ_r. Он описывает изменение вектора M^I на моль элементарных актов: $\gamma_{ri} = \beta_{ri}^I - \alpha_{ri}^I$.

Обозначим через w_r скорость элементарного процесса (2), характеризующая число элементарных актов переноса в единицу времени на единицу поверхности раздела. Далее w рассматриваются как функции $\mu_i^{I,II}$ ($\mu^{I,II}$ – векторы химических потенциалов деленные на RT).

В отсутствие конвективного переноса в изотропной и изотермической среде, при отсутствии химических превращений уравнения движения для векторов экстенсивных величин $M^{I,II}$ можно записать в виде:

$$\frac{dM^I}{dt} = -\frac{dM^{II}}{dt} = S\sum_r \gamma_r w_r, \qquad (3)$$

где S – площадь поверхности раздела соседних ячеек.

Предполагается отсутствие потоков в однородной по рассматриваемым свойствам среде: если $\mu^I = \mu^{II}$, то:

$$\sum_r \gamma_r w_r\left(\mu^I, \mu^{II}\right) = 0. \qquad (4)$$

Плотность потока экстенсивной величины M_i на каждой стадии процессов переноса (2) согласно (3) запишем в виде:

$$J_{ri} = -\gamma_{ri} w_r\left(\mu^I, \mu^{II}\right). \qquad (5)$$

В рамках линейной неравновесной термодинамики (ограничиваясь рассмотрением малых перепадов потенциалов μ_i при переходе от одной ячейки к другой), с учетом условия (4), для вектора плотности полного потока экстенсивной величины M_i можно записать:

$$J_i = \sum_r J_{ri}. = -d\sum_r \gamma_{ri} \sum_j \frac{\partial w_r\left(\mu^I, \mu^{II}\right)}{\partial \mu_j^{II}} \vec{\nabla}\mu_j \qquad (6)$$

в точке $\mu^I = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов. Здесь d – линейный размер ячейки. Далее его включим в константы. Выбор размера ячейки можно осуществлять феноменологически (как и выбор механизма переноса). Здесь важно иметь в виду, что физически разумные размеры ячейки должны быть много меньше размеров диффузионной зоны.

Выражение (6) является исходной формулой предлагаемого термодинамического описания. В нем остались неопределенными μ_i и w_r. Выбор этих функций в специальном виде позволяет, во-первых, выделить некоторые условия согласования общего формализма с термодинамическими ограничениями – неотрицательность производства энтропии изолированной системы, во-вторых, легко осуществить переход к описанию конкретных модельных случаев.

3. Термодинамическая функция скорости элементарного акта диффузии

Энтропия всей системы – функция от всего набора $\{M^{(k)}\}$: $S = S\left(\left\{M^{(k)}\right\}\right)$. Введем $\mu_i^{(j)}$ (химические потенциалы деленные на RT), согласно термодинамическому определению –

$$\mu_i^{(j)} = -\frac{1}{R}\frac{\partial S\left\{M^{(k)}\right\}}{\partial M_i^{(j)}}, \qquad (7)$$

где верхний индекс имеет смысл номера ячейки: псевдопотенциал в *j*-й ячейке определяется как взятая с обратным знаком частная производная энтропии всей системы по элементу $M_i^{(j)}$ из многообразия всего набора векторов экстенсивных величин $\{M^{(k)}\}$, деленная на R.

Определим термодинамическую функцию скорости элементарного процесса переноса (диффузии) по произвольному механизму (2) согласно [18,19] в следующем виде:

$$w_r = \varphi_r\left(\mu^I, \mu^{II}\right)\exp\left[\left(\alpha_r^I, \mu^I\right) + \left(\alpha_r^{II}, \mu^{II}\right)\right], \qquad (8)$$

где $(\alpha_r, \mu) = \sum_{ri}\alpha_{ri}\mu_i$, φ_r – кинетический множитель. Здесь будем ограничиваться рассмотрением случая $\varphi_r = \text{const}$ (кинетика Марселена-Де Донде). Скорость w_r имеет размерность [моль элементарных актов]/[единицу поверхности раздела]. Не составляет особого труда убедиться, что для идеальных систем, с помощью определения (7), выражение функции скорости из (8) легко записывается в виде ЗДМ [8].

Величины φ_r и стехиометрические коэффициенты α, β удовлетворяют условию: $\varphi_r \geq 0; \alpha_{ri}^{I,II}, \beta_{ri}^{I,II} \geq 0$, если область возможных значений M_i ограничена снизу (например, $M_i \geq 0$). В частности, для химических веществ вектор количеств N имеет неотрицательные компоненты и поэтому соответствующие стехиометрические коэффициенты $\alpha_{ri}^{I,II}, \beta_{ri}^{I,II} \geq 0$.

Если величина M_i должна быть неотрицательна и $\alpha_{ri}^{I} \geq 0$ (или $\alpha_{ri}^{II} \geq 0$), то скорость $w_r\left(\mu^{I}, \mu^{II}\right) = 0$ при $M_i^{I} = 0$ (или соответственно $M_i^{II} = 0$). Обычно это достигается в силу особенностей потенциалов μ_i, например, в том случае, когда $\mu_i = \ln c_i + \nu\left(c, \vec{\nabla}, \Delta c\right)$, где ν – гладкая функция, c_i – концентрация (плотность).

Из определения термодинамической функции скорости w_r в виде (8) и из условия $\alpha_r^{I} + \alpha_r^{II} = \text{const}$ легко получается, что для справедливости (4) достаточно равенства:

$$\varphi_r\left(\mu^{I}, \mu^{II}\right) = \varphi_r^{'}\left(\mu^{II}, \mu^{I}\right) \tag{9}$$

– кинетические множители прямого и инвертированного процессов отличаются только перестановкой аргументов (их стехиометрические векторы всегда противоположны, $\gamma_r^{'} = -\gamma_r$, а термодинамические функции скорости также получаются друг из друга заменой μ^{I} *на* μ^{II} и обратно). Другая форма записи (9):

$$w_r\left(\mu^{I}, \mu^{II}\right) = w_r^{'}\left(\mu^{II}, \mu^{I}\right). \tag{10}$$

Равенство (9) может рассматриваться как выражение инвариантности относительно пространственного отражения. Внешне оно выглядит сильнее, чем (4), однако можно показать, что для любого уравнения диффузии, записываемого с помощью излагаемого формализма при условии (4), можно так изменить набор φ_r, чтобы выполнялось (9), а уравнения бы не изменились.

Далее всюду предполагаем справедливость равенства (9). Определение интенсивности диффузионного скачка по произвольному механизму (2) с помощью выражения (8) содержит в себе как частный случай формулы получаемые при описании диффузии в рамках теории абсолютных скоростей реакций (см., например, книгу [16]), с. 22–30).

4. Уравнения нелинейной многокомпонентной диффузии для неидеальных систем

Здесь мы получим выражения правых частей (1) в соответствии с произвольным механизмом диффузионного скачка описываемого стехиометрическим уравнением вида (2). Для этого подставляя в (6) термодинамическую функцию скорости из (8), после некоторых преобразований получаем выражение для вектора плотности полного потока экстенсивной величины M_i:

$$\mathbf{J}_i = \sum_r \gamma_{ri} \varphi_r \exp(\alpha_r^{I} + \alpha_r^{II}, \mu) \sum_j \alpha_{rj}^{II} \vec{\nabla} \mu_j, \tag{11}$$

где, как и раньше обозначено $(\alpha_r^{I} + \alpha_r^{II}, \mu) = \sum_l \left(\alpha_{rl}^{I} + \alpha_{rl}^{II}\right) \mu_l$.

Обозначим через D_{ij} коэффициент перед $\vec{\nabla} \mu_j$ в (11):

$$D_{ij} = \sum_r \varphi_r \gamma_{ri} \alpha_{rj}^{II} \exp\left(\alpha_r^{I} + \alpha_r^{II}, \mu\right). \tag{12}$$

Тогда (11) перепишется в виде:

$$\mathbf{J}_i = -\sum_j D_{ij} \vec{\nabla} \mu_j . \qquad (13)$$

Уравнение (13) внешне совпадает с выражением для вектора потока изотермической диффузии, получаемой в рамках теории Онзагера [21,22]. Вместе с тем, в отличие от существующих (13) обладает прозрачной структурой, в нем матрица кинетических коэффициентов D_{ij} записана в виде явной функции от химических потенциалов компонент системы. Преимущества уравнений (13) становятся очевидными при моделировании диффузии по конкретным механизмам.

В описываемом формализме из инвариантности микроописания относительно обращения движений в линейном приближении следуют соотношения взаимности Онзагера.

Уравнение движения для плотности ρ_{M_i} экстенсивной величины M_i, получаем из (1) после подстановки в его правую часть выражение для $\mathbf{J}_{Mi}$ в соответствии с (13):

$$\frac{\partial \rho_{M_i}}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{v}\rho_{M_i}\right) = \operatorname{div}\left(\sum_j D_{ij} \vec{\nabla} \mu_j\right), \qquad (14)$$

где D_{ij} определяется по формуле (12).

Если в среде отсутствуют какие либо дополнительные конвективные потоки ($\operatorname{div}\left(\mathbf{v}\rho_{M_i}\right) = 0$), то соответствующие уравнения непрерывности принимают такой вид:

$$\frac{\partial \rho_{M_i}}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\sum_j D_{ij} \vec{\nabla} \mu_j\right). \qquad (15)$$

Уравнения (15) совместно с (12), с условием отсутствия потоков в однородной по рассматриваемым свойствам системе (4), а также с условием сохранения количества A_i, в каждом элементарном акте (2): $\alpha_{ri}^I + \alpha_{ri}^{II} = \beta_{ri}^I + \beta_{ri}^{II}$, позволяют описать «чисто» диффузионный перенос экстенсивных величин M_i в широком классе неидеальных систем.

Конструкция уравнений диффузии (15) таковы, что они автоматически удовлетворяют всем необходимым ограничениям (сохранение неотрицательности решений и др.).

Область применимости обычной линейной теории переноса считается широкой [21]. Наиболее важную совокупность явлений, к которым она все же не применима, составляют процессы расслоения фаз, связанные с восходящей диффузией. При описании восходящей диффузии необходимо принимать во внимание зависимость энтропии от градиентов плотностей (или даже вводить нелокальные зависимости), чтобы учесть таким способом рождающиеся границы раздела. Однако введением таких зависимостей разрушается очень удобное свойство энтропии – ее неизменность при перемещении отдельных элементов среды относительно других. Из-за этого нельзя по отдельности рассматривать диффузионные потоки и течение среды как целого. Соответствующий этому случаю способ построения уравнений переноса излагается в следующем разделе.

5. Дополнительные потоки и переменные стехиометрические векторы

Предположим, что скорость $\mathbf{v}$ в (1) может быть выражена через $\mathbf{J}$ с помощью какого-нибудь локального линейного баланса:

$$\sum_i \omega_i \rho_i = \text{const}, \tag{16}$$

где ω_i – постоянные величины, ρ_i – плотности экстенсивных величин M_i. Тогда прямым дифференцированием из (16) имеем:

$$\sum_i \omega_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = 0. \tag{17}$$

После подстановки выражение для $\partial \rho_i / \partial t$ из (1) в (17) получаем:

$$\operatorname{div}\left[\mathbf{v}\left(\sum_i \omega_i \rho_i \right) + \sum_i \omega_i \mathbf{J}_i \right] = 0. \tag{18}$$

Простейшее решение (18) можно записать так:

$$\mathrm{v} = -\left(\sum_i \omega_i J_i \right) \Big/ \left(\sum_i \omega_i \rho_i \right). \tag{19}$$

Тогда вместо уравнения непрерывности (1) получаем выражение:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_i, \tag{20}$$

где

$$\mathbf{J}'_i = \mathbf{J}_i - \frac{\omega_i \rho_i}{\sum_j \omega_j \rho_j} \sum_j \frac{\omega_j}{\omega_i} \mathbf{J}'_j. \tag{21}$$

Разбивая $\mathbf{J}'_i$ в (21) на сумму по элементарным процессам аналогично (6), получаем:

$$\mathbf{J}'_i = -\sum_r \mathbf{J}'_{ri}, \tag{22}$$

где

$$\mathbf{J}'_{ri} = -\left[\gamma_{ri} - \frac{\omega_i \rho_i}{\sum_j \omega_j \rho_j} \sum_j \frac{\omega_j}{\omega_i} \gamma_{rj} \right] \times \sum_k \frac{\partial w_r\left(\mu^I, \mu^{II}\right)}{\partial \mu_k^{II}} \vec{\nabla} \mu_k \tag{23}$$

в точке $\mu^I = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов.

Здесь w_r – термодинамические функции скорости при постоянных значениях векторов стехиометрических коэффициентов $\alpha_r^{I,II}$ *и* $\beta_r^{I,II}$. Из сравнения (23) и (6) видно, что в $\mathbf{J}'_i$ роль стехиометрического вектора выполняет выражение вида:

$$\gamma_r(\rho) = \gamma_r - \rho \frac{(\omega, \gamma_r)}{(\omega, \rho)}, \tag{24}$$

где ρ – вектор плотностей, ω – вектор с координатами $\omega_i, (\omega, \gamma_r) = \sum_i \omega_i \gamma_{ri}, (\omega, \rho) = \sum_i \omega_i \rho_i$.

В рамках модели (16)–(24) опишем диффузию в двухкомпонентном растворе по механизмам:

$$n_1 A_1^I + n_2 A_2^{II} \to n_1 A_1^{II} + n_2 A_2^I; \tag{25.1}$$

$$n_1 A_1^{II} + n_2 A_2^I \to n_1 A_1^I + n_2 A_2^{II}, \tag{25.2}$$

(здесь обратный процесс совпадает с инвертированным). Термодинамические функции скорости для процессов (25) записываются в таком виде (предполагается, что $\varphi_r^+ = \varphi_r^- = \text{const}$):

$$w_1 = k \exp\left(n_1\mu_1^I + n_2\mu_2^{II}\right);\ w_2 = k \exp\left(n_1\mu_1^I + n_2\mu_2^I\right). \tag{26}$$

Соответствующие «чисто» диффузионным элементарным процессам (25) стехиометрические векторы примут следующие значения: $\gamma_{11} = \gamma_{21} = -n_1$, $\gamma_{12} = -\gamma_{22} = -n_2$. В рассматриваемом двухкомпонентном растворе соответствующий локальный баланс согласно (16) запишем в виде:

$$\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2 = \text{const}, \tag{27}$$

$$\gamma_2\left(c_2\right) = -\gamma_1\left(c_2\right) = -n_2 - c_2 \frac{-\omega_2 n_2 + \omega_1 n_1}{\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}. \tag{28}$$

С помощью (22) и (23) для векторов плотностей потоков A_1 и A_2 можно записать:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1' &= k\gamma_1\left(c_1\right)\exp\left(n_1\mu_1 + n_2\mu_2\right)\left[n_2\vec{\nabla}\mu_2 - n_1\vec{\nabla}\mu_1\right]; \\ \mathbf{J}_2' &= -k\gamma_2\left(c_2\right)\exp\left(n_1\mu_1 + n_2\mu_2\right)\left[n_2\vec{\nabla}\mu_2 - n_1\vec{\nabla}\mu_1\right]. \end{aligned} \tag{29}$$

Перейдем от постоянных векторов α, β, γ к переменным:

$$\begin{aligned} \alpha_r^{I,II}\left(\rho\right) &= \alpha_r^{I,II} - \rho\frac{\left(\omega, \alpha_r^{I,II}\right)}{\left(\omega,\rho\right)}; \\ \beta_r^{I,II}\left(\rho\right) &= \beta_r^{I,II} - \rho\frac{\left(\omega, \beta_r^{I,II}\right)}{\left(\omega,\rho\right)}; \\ \gamma_r\left(\rho\right) &= \beta_r^I\left(\rho\right) - \alpha_r^I\left(\rho\right). \end{aligned} \tag{30}$$

При этом локальный баланс $\left(\omega,\rho\right) = \text{const}$ становится стехиометрическим – он выполняется в каждом элементарном акте: $\left(\omega, \gamma_r\left(\rho\right)\right) = 0$. Зависимость же от ρ внесена в α и β, а следовательно, изменилось и выражение для w_r.

Использование переменных стехиометрических векторов не является принципиально новым [23]. Объясним их появление на модельном примере. Пусть в системе мигрируют атомы разных сортов и вакансии, причем объемы ω_i, приходящиеся на один атом данного сорта или на вакансию, не зависят от окружения и сумма $\sum_i \omega_i c_i$ постоянна (c_i – концентрация атомов i-го сорта при $i \geq 0$, c_0 – концентрация вакансий). Пусть диффузия происходит по вакансионному механизму

$$A_i^I + A_0^{II} \leftrightarrow A_o^I A_i^{II}.$$

Если произошел один элементарный акт прямого процесса, то из ячейки I ушел атом i-го сорта, а вместо него появилась вакансия. Для частиц и вакансий из ячейки I в результате должна измениться сумма $\sum_i \omega_i c_i$. Пусть для определенности она уменьшается. Тогда вещество в ячейке I сжимается и в нее переходят частицы из соседних ячеек – ровно столько, чтобы скомпенсировать уменьшение суммы объемов, и в тех пропорциях, в каких они присутствуют в данный момент, в данном месте.

Итак, приходим к такой модели механизмов переноса. Задаются стехиометрические уравнения, коэффициенты которых зависят от вектора плотностей ρ (для случая, когда M_i – количество вещества A_i, плотность ρ – концентрация A_i [моль/единицу объема]):

$$(\alpha_r^I(\rho), A^I) + (\alpha_r^{II}(\rho), A^{II}) \to (\beta_r^I(\rho), A^I) + (\beta_r^{II}(\rho), A^{II}), \tag{31}$$

где

$$(\alpha, A) = \sum_i \alpha_i A_i; \alpha_{ri}^I + \alpha_{ri}^{II} \equiv \beta_{ri}^I + \beta_{ri}^{II}.$$

Здесь, как и при записи (2) обратный к (31) процессы и процессы инвертированные к ним входят в список под другими номерами.

Выражение термодинамической функции скорости для процесса (31) запишем по аналогии с (8):

$$w_r(\mu^I, \mu^{II}, \rho) = \varphi_r \exp\left[(\alpha_r^I(\rho), \mu^I) + (\alpha_r^{II}(\rho), \mu^{II})\right], \tag{32}$$

где $\varphi_r = \varphi_r(\mu^I, \mu^{II})$ – кинетические множители. Стехиометрический вектор имеет компоненты $\gamma_{ri}(\rho) = \beta_{ri}^I(\rho) - \alpha_{ri}^I(\rho)$. Если $\mu^I = \mu^{II}$ (равны все компоненты), то предполагается выполнение тождества:

$$w_r(\mu^I, \mu^{II}, \rho) = w_r^{'}(\mu^I, \mu^{II}, \rho). \tag{33}$$

Для процессов (31) определим вектор плотности потока экстенсивной величины M_i – по аналогии с (6):

$$\mathbf{J}_{ri} = -\gamma_{ri}(\rho) \sum_j \frac{\partial w_r(\mu^I, \mu^{II}, \rho)}{\partial \mu_j^{II}} \vec{\nabla} \mu_j \tag{34}$$

в точке $\mu^I = \mu^{II} = \mu(x)$ пространства химических потенциалов. В отличие от (6), где химические потенциалы μ_j определялись по формуле (7), в выражении (34) они определяются как:

$$\mu_j = -\frac{1}{R} \frac{\delta S}{\delta \rho_j} \tag{35}$$

– функциональная производная энтропии.

В частности, если энтропия S выражается как интеграл плотности энтропии $s(\rho)$ по объему:

$$S = \int_V s(\rho) dV, \tag{36}$$

то из (35) получаем $R\mu_i = -\partial s(\rho)/\partial\rho_i$. Если же зависимость энтропии от плотности ρ имеет вид:

$$S = \int_V \left[s_o(\rho) - \sum_{i,k} s_{ik}(\rho)(\vec{\nabla}\rho_i, \vec{\nabla}\rho_k) \right] dV, \tag{37}$$

где $s_{ik} = s_{ki}$ – симметричная матрица коэффициентов, то для потенциала μ_j получаем нетривиальное выражение:

$$\mu_j = \frac{1}{R}\left\{ -\frac{\partial s_o(\rho)}{\partial\rho_j} + \sum_{i,k} \frac{s_{ik}(\rho)}{\partial\rho_j}(\vec{\nabla}\rho_i, \vec{\nabla}\rho_k) - 2div\sum_k s_{ik}\vec{\nabla}\mu_k \right\}. \tag{38}$$

Уравнения непрерывности для плотностей ρ_i в приближении (34) для $\mathbf{J}_{ri}$ принимают форму:

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial t} = -\mathrm{div}\sum_r \mathbf{J}_{ri}. \tag{39}$$

Поиск механизма переноса, конечно, сложен (как, кстати, и вопрос о механизме химической реакции). В частности, нет полной ясности с разделением потоков на конвективный и диффузионный: когда можно использовать механизмы вида (31) и уравнения (39), а когда следует вводить отдельно поле скоростей $\mathbf{v}$ в уравнения типа (1). Окончательно ответить на такой вопрос в сложных случаях нельзя, не имея полных систем уравнений механики сплошной многокомпонентной среды.

Вместе с тем уравнения (39) согласуются с контрольными условиями – сохранением неотрицательности решений и балансными соотношениями (при соответствующих элементарных ограничениях на функции скорости и стехиометрические векторы). Далее мы обсудим вопрос согласования (39) с термодинамикой.

6. Принцип максимума энтропии и условия согласования с ним

Принцип максимума энтропии (точнее, закон возрастания энтропии) имеет место для изолированных систем. Его можно сформулировать так: если в некоторый момент времени энтропия изолированной системы отлична от максимальной, то в силу кинетики различных релаксационных процессов энтропия не убывает – увеличивается или в предельном случае остается постоянной. Таким образом, согласование системы (39) с термодинамикой означает, что в силу процессов (31) в изолированной системе скорость производства энтропии должна быть неотрицательно определена.

Здесь мы выделим два условия «термодинамичности». Первое, самое сильное, является следствием микрообратимости. Это – принцип детального равновесия

$$\varphi_r^+ = \varphi_r^- \left(= \varphi_r\right) \tag{40}$$

– кинетические множители прямого и обратного процессов совпадают. Покажем, что (40) является достаточным условием неотрицательности первой производной

энтропии изолированной системы по времени. Для этого удобно будет перегруппировать процессы (31), объединяя под одним номером *r* прямой и обратный. Для такой пары, при условии $\alpha_r^I + \alpha_r^{II} = \beta_r^I + \beta_r^{II}$ соответствует вектор плотности потока:

$$\mathbf{J}_{ri} = \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right)\gamma_{ri}\sum_j \gamma_{rj}\vec{\nabla}\mu_j . \tag{41}$$

Уравнения переноса имеют тот же вид (39) с правой частью, построенной согласно (41):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{J}_i = -\operatorname{div}\sum_r \mathbf{J}_{ri} . \tag{42}$$

Производная энтропии изолированной системы с учетом (42) запишется так:

$$\frac{dS}{dt} = -R\int\sum_i \mu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t}dV = R\sum_i \int\left[\operatorname{div}\left(\mu_i \mathbf{J}_i\right) - (\vec{\nabla}\mu_i, \mathbf{J}_i\right]dV , \tag{43}$$

где μ_i определяется по (35), в зависимости от конкретной формы энтропии (см. формулу (36) и (37)).

При отсутствии потока энтропии через границу, преобразуя (43) с помощью формулы Стокса и приравнивая к нулю интеграл по поверхности от дивергенции, получаем окончательно (с учетом (41)):

$$\frac{dS}{dt} = R\sum_r \int \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II}, \mu\right)\| \sum_j \gamma_{rj}\vec{\nabla}\mu_j \|^2 \, dV \geq 0, \tag{44}$$

где $\| \ \|^2$ – обозначена евклидова норма – скалярный квадрат вектора.

Таким образом, при условии (40) в силу процессов (39) энтропия изолированной системы (при отсутствии ее потока через границу) не убывает.

В отсутствие микрообратимости принцип детального равновесия заменяется более общим условием сбалансированности. Оно также достаточно для неубывания энтропии изолированной системы в силу процессов (39).

Условие сбалансированности, выполняющееся независимо от микрообратимости, записывается так:

$$\sum_r \varphi_r \exp\left[\left(\alpha_r^I, \mu^I\right) + \left(\alpha_r^{II}, \mu^{II}\right)\right] = \sum_r \varphi_r \exp[\left[\left(\beta_r^I, \mu^I\right) + \left(\beta_r^{II}, \mu^{II}\right)\right]. \tag{45}$$

Если предполагать, что область значений $\mu^{I,II}$ достаточно велика и на ней экспоненты, входящие в (45), являются линейно независимыми функциями при различных стехиометрических коэффициентах, то запись (45) можно упростить. Пусть среди пар векторов $\left(\alpha_r^I, \alpha_r^{II}\right)$, $\left(\beta_r^I, \beta_r^{II}\right)$ всего l различных. Обозначим их $\left(x^1, y^1\right)$, $\left(x^2, y^2\right)$, ... $\left(x^l, y^l\right)$. Для каждого $i = 1,\ldots,l$, определим два множества индексов:

$$R_{i+} = \left\{r \,/\, \alpha_r^I = x^i, \alpha_r^{II} = y^i\right\}; \ \ R_{i-} = \left\{r \,/\, \beta_r^I = x^i, \beta_r^{II} = y^i\right\}. \tag{46}$$

Тогда, с помощью (46) от (45) приходим к системе равенств, включающей только кинетические множители:

$$\sum_{r\in R_{i+}}\varphi_r = \sum_{r\in R_{i-}}\varphi_r . \qquad (47)$$

Условия сбалансированности (47) (или же (45)), которые должны выполнятся всегда, влекут рост энтропии изолированной системы в силу (1), когда энтропия определяется по формуле (35) и в силу (39), когда энтропия системы зависит также от градиентов плотностей (см., например, формулу (37)). Действительно, для скорости производства энтропии изолированной системы в ходе процессов по произвольным механизмам (2) или (31) получаем выражение вида:

$$\frac{dS}{dt} = -R\sum_{i,j,r}\int \tilde{w}_r\gamma_{ri}\alpha_{rj}^{II}(\vec{\nabla}\mu_i,\vec{\nabla}\mu_j)dV, \qquad (48)$$

где

$$\tilde{w}_r = \varphi_r \exp\left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II},\mu\right), \left(\alpha_r^I + \alpha_r^{II},\mu\right) = \sum_i \left(\alpha_{ri}^I + \alpha_{rj}^{II}\right)\mu_i\Big).$$

Для неотрицательной определенности правой части (48), достаточно убедится в справедливости неравенства вида:

$$Q_\rho\left(x\right) = \sum_{i,j,r}\int \tilde{w}_r\gamma_{ri}\alpha_{rj}^{II}x_i x_j \left(= \sum_{i,j} q_{ij}x_i x_j\right) \geq 0. \qquad (49)$$

Доказательство (49) с учетом (47) аналогично приведенному в работах [8,19] доказательству для идеальных систем.

7. Заключение

Таким образом, использование формализмов химической кинетики и термодинамической теории сродства в описании нелинейной многокомпонентной диффузии в неидеальных системах позволяет преодолеть ряд трудностей:

- Формализация идей Френкеля о «механизмах» диффузии заложена в основу термодинамического подхода.
- Выделена термодинамическая функция скорости элементарного акта переноса, которая содержит в себе как частный случай выражение, получаемое в теории абсолютных скоростей реакций.
- Матрица кинетических коэффициентов записывается в разобранном виде, как функция от стехиометрических коэффициентов диффузионного скачка и потенциалов сосуществующих веществ. При подходящем выборе механизма переноса, члены этой матрицы существенно упрощаются, легко определяется знак коэффициентов диффузии.
- Как и в схеме ЗДМ, полученным здесь уравнениям нелинейной диффузии для неидеальных систем присуще свойство сохранения неотрицательности решений, при соответствующих разумных ограничениях.
- Для систем, где невозможно выделить дополнительные по отношению к переносу по механизмам (2) течение среды как целое, описан формализм с переменными стехиометрическими векторами.
- Выделены два условия согласования с принципом максимума энтропии.

Примечательно также, что из микрообратимости следуют соотношения для членов матрицы кинетических коэффициентов, аналогичные соотношениям взаимности Онзагера.

Построенная общая схема для неидеальных систем может быть использована для описания диффузии жидкостей в биологических тканях, в случаях, когда разработанные нами схемы на основе ЗДМ непригодны.

Важно заметить, что диффузия является широко применимой концепцией к любой области, включающей случайные блуждания в ансамблях индивидуумов. Вместе с тем, мы не претендуем на всеобщность данного подхода и считаем важным приложить дальнейшие усилия на разработку конкретных моделей диффузии в пористых средах, выделяя особое внимание на то, что диффузия и осмос участвуют в активном метаболизме в живых клетках. В этом направлении за последние годы опубликованы много работа [24]. Отметим, что диффузия сыграла ключевую роль в расширении применимости метода МРТ и породила новые методы МРТ, такие как диффузионная взвешенная визуализация, диффузионная тензорная визуализация. Ученые изучают способы контролируемого улучшения осмоса, который обладает лучшими абсорбционными и фармакокинетическими свойствами.

В заключение выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю профессору Александру Николаевичу Горбаню за многолетнее сотрудничество и постоянное стимулирование.

Выражаю благодарность также Комитету по науке РА и руководству института Химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, за постоянную поддержку моей научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W.M. Deen.** AIChE J., **33**, 1409 (1987).
2. **W.M. Deen, M.P. Bohrer, N.B. Epstein.** AIChE J., **27**, 952 (1981).
3. **R.E Beck.** Biochim. Biophys. Acta, **255**, 272 (1972).
4. **I.H. Blank, J. Moloney, A.G. Emslie, I. Simon.** J. Investigative Dermatology, **82,** 188 (1984).
5. **K.D. Peck, Gh. Abdel-Halim, W.I. Higuchi.** Pharmaceutical Research, **11**(9), 1306 (1994).
6. **B. Sennhenn, K. Giese, K. Plamann, N. Harendt, K. Kolmel.** Skin Pharmacol, **6,** 152 (1993).
7. **А.И. Вольперт, В.С. Посвянский.** Хим. физ., **3** (8), 1200 (1984).
8. **А.Н. Горбань, Г.П. Саркисян.** Кинетика и катализ, **27**, 527 (1986).
9. **A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab.** J. Math. Model. Nat. Phenom, **6** (5), 184 (2011).
10. **С. Бретшнайдер.** Свойства газов и жидкостей, М.: Химия, 1966.
11. **А. Котык, К. Яначек.** Мембранный транспорт, М.: Мир, 1980.
12. **А.В. Лыков.** Явления переноса в капиллярно-пористых телах, М.: Изд-во тех.-теор. лит., 1954.
13. **М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков.** Физическая и коллоидная химия, М.: Высшая Школа, 1975.
14. **Р. Рид, Дж. Прауснищ, Т. Шервуд.** Свойства газов и жидкостей, Ленинград: Химия, 1982.

15. **W.M. Star.** Phys. Med. Biol., **40**, 1 (1995).
16. **В.Г. Левич.** Физико-химическая гидродинамика, М.: Физматгиз, 1959.
17. **H.P. Sargsyan, A.H. Sargsyan, A.M. Danielyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 326 (2019).
18. **А.Н. Горбань,** Обход равновесия. Уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ, Новосибирск: Наука, 1984.
19. **А.Н. Горбань, В.И. Быков, Г.С. Яблонский.** Очерки о химической релаксации, Новос-рск: Наука, 1986.
20. **Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий.** Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, М.: Металлургия, 1974.
21. **С. Де Гроот, П. Мазур.** Неравновесная термодинамика, М.: Мир, 1964.
22. **Дж.П. Старк.** Диффузия в твердых телах/Пер. с англ. под ред. Л.И. Трусова, М.: Энергия, 1980.
23. **И.Ф. Бахарева.** Нелинейная неравновесная термодинамика, Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976.
24. Modeling and Simulation of Diffusion Processes: Methods and Applications, Springer, 2014.

ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՈՉ ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՈՉ ԳԾԱՅԻՆ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՆԿԱՐԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՍՏԵԽԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՎԵԿՏՈՐՆԵՐԻ ՄՈՏԵՑՈՒՄԸ

Հ.Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Առաջարկված է նոր ֆորմալ-կինետիկական մոտեցում՝ բազմակոմպոնենտ ոչ իդեալական համակարգերում ոչ գծային դիֆուզիայի նկարագրության համար: Հատուկ դեպքերի համար մշակվել է փոփոխական ստեխիոմետրական վեկտորների մոտեցումը: Առանձնացված են պայմաններ, որոնք ապահովում են ստացված հավասարումների համաձայնեցումը էնտրոպիայի մաքսիմումի սկզբունքի հետ:

DESCRIPTION OF NONLINEAR DIFFUSION IN NON-IDEAL MULTICOMPONENT SYSTEMS. APPROACH OF VARIABLE STOCHIOMETRIC VECTORS

H.P. SARGSYAN

A new formal kinetic approach to the description of diffusion in nonideal multicomponent systems is proposed. For special cases, an approach of variable stoichiometric vectors has been developed. The conditions for matching the obtained equations with the principle of maximum entropy are identified.

Известия НАН Армении, Физика, т.56, №4, с.582–591 (2021)

УДК 541.64

ОПИСАНИЕ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ-КЛУБОК В ГЕТЕРОПОЛИМЕРАХ В РАМКАХ МОДЕЛИ ОМПЦ (GMPC)

А.В. АСАТРЯН[1,2*], А.К. КАЛАШЯН[3], В.Ф. МОРОЗОВ[2]

[1]Институт химической физики, Ереван, Армения
[2]Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
[3]Национальный политехнический университет Армении, Ванадзорский филиал

[*]e-mail: arevik.asatryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 9 сентября 2021 г.)

Работа посвящена изучению поведения гетерогенных биополимеров при плавлении вторичной структуры. Генерируется случайный бимодальный биополимер. Каждому компоненту соответствует своя трансфер-матрица ОМПЦ (GMPC), перемножением которых вычисляется свободная энергия системы. Показано, что при длине 5000 повторяющихся единиц приведенная свободная энергия не зависит от реализации последовательности (первичной структуры). Соответствующие кривые денатурации показывают, что точка перехода достаточно хорошо определяется, как линейная комбинация соответствующих гомополимеров, однако профиль кривых зависит от реализации. Вычислена поведение числа стыков между спиральным и клубкообразным состояниями. Получен неожиданный результат, что рацемический гетерополимер длиной в 5000 повторяющихся единиц в процессе плавления разбивается на порядка 10 участков. Мы это связываем с поведением корреляции в системе, что и будет исследоваться далее.

1. Введение

Различные процессы в биологических системах часто приводят или сопровождаются переходом спираль-клубок в биополимерах. Несмотря на достигнутые успехи, проблема перехода спираль-клубок до сих пор остается одной из самых популярных проблем в структурной биологии и в настоящее время интерес к проблеме не ослабевает [1–5]. В данной публикации мы основываемся на микроскопической теории перехода спираль–клубок [6–11]. Это стало возможным благодаря подходам и методам современной теоретической физики, позволяющим использовать в статистической физике полимеров большое количество теоретических моделей, более адекватно описывающих предмет изучения, чем это принято на сегодняшний день и не требующих введения дополнительного феноменологического параметра для учета кооперативности системы. На основе Поттс-подобной модели была развита теория перехода спираль–клубок в полипептидах [12–18]. Было также показано, что в пренебрежении петлями большого масштаба характеристическое уравнение для модели ДНК совпадает с таковым для Обобщенной Модели Полипептидной Цепи (ОМПЦ) [15]. Отличие от

полипептидной модели в том, что число повторяющихся единиц, фиксируемых одной водородной связью, входит в ОМПЦ как некий параметр. В итоге получается, что для описания перехода спираль–клубок как в полипептидах, так и в полинуклеотидах, а также для учета влияния факторов различной природы может быть использована одна и та же ОМПЦ, но с разными значениями параметров. Поскольку дальнейшие исследования будут проводиться на основе базовой Обобщенной Модели Полипептидной Цепи, приведем ее основные положения.

2. Модель ОМПЦ

Предположим, имеется биополимер, содержащий N повторяющихся единиц. Предполагается, что каждая повторяющаяся единица может находиться в Q дискретных состояниях, соответствующих различным дискретным значениям конформаций (поворотно-изомерное приближение), энергии этих состояний предполагаются одинаковыми и не зависят от состояний соседних единиц. Опишем состояние i-ой единицы с помощью спиновой переменной γ_i так что $\gamma_i = 1,\ldots Q$. Водородная связь, приводящая к образованию спиральной структуры, образуется, когда Δ соседние повторяющиеся единицы находятся в одной и той же определенной конформации. Пусть это будет конформация номер один. Гамильтониан такой модели ОМПЦ имеет вид

$$-\beta H = J\sum_{i=1}^{N}\prod_{k=\Delta-1}^{0}\delta(\gamma_{i-k},1) = J\sum_{i=1}^{N}\delta_i^{(\Delta)} \qquad (1)$$

где $\delta_i^{(\Delta)} = \prod_{k=\Delta-1}^{0}\delta(\gamma_{i-k},1)$ – произведение символов Кронекера, обеспечивает выделение энергии J только в том случае, когда Δ подряд соседних повторяющихся единиц находятся в спиральной конформации, обозначенной нами номером 1. Трансфер–матрицу ОМПЦ ($\Delta\times\Delta$) можно построить для конкретных значений Δ и Q на базе гамильтониана (1). Она имеет следующие свойства [15–21]:

- элемент (1, 1) равен $W = e^J$;
- все элементы последней строки равны 1;
- элементы первой верхней псевдодиагонали равны 1;
- элементы $(\Delta - 1, \Delta)$ и (Δ, Δ) равны $Q - 1$;
- все остальные элементы равны нулю.

Обобщая на случай произвольных конечных Δ и Q, получим трансфер–матрицу модели вида

$$G = \begin{pmatrix} e^J & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & Q-1 \\ 1 & 1 & 1 & \ldots & 1 & 1 & Q-1 \end{pmatrix}. \qquad (2)$$

Для гомополимера достаточно большой длины статистическая сумма и характеристическое уравнение для трансфер–матрицы модели имеют вид:

$$Z = TrG^N , \tag{3}$$

$$\lambda^{(\Delta-1)}(\lambda - e^J)(\lambda - Q) = (e^J - 1)(Q - 1) . \tag{4}$$

Как уже было сказано выше [5], J – энергия водородной связи, приведенная к температуре; Q – число конформаций повторяющихся единиц, спиральному состоянию соответствует конформация номер 1; Δ – число повторяющихся единиц, фиксируемых одной водородной связью; $W=e^J$ – температурный параметр, определяющие энергетические свойства повторяющихся единиц. Последние параметры определяют разные свойства системы. Этому Гамильтониану соответствует трансфер–матрица (2) и вековое уравнение (4).

Для базовой модели, определенной выше температурный параметр W, имеет вид $W = e^{-U/(KT)}$, где U – энергия водородной связи, а энтропийный параметр Q константой. Однако при учете взаимодействия с растворителем и лианами W является сложной функцией температуры, Q тоже становится температурно зависимым [11].

3. Свободная энергия бимодального гетерополимера

Рассмотрим бимодальный гетерополимер состоящий из повторяющихся единиц двух сортов «А» и «В». В таком случае гамильтониан ОМПЦ будет иметь вид

$$-\beta H = \sum_{i=1}^{N} J_i \delta_i^{\Delta} , \tag{5}$$

где $J_i = \begin{cases} J_A \\ J_B \end{cases}$, а $Q_i = \begin{cases} Q_A \\ Q_B \end{cases}$.

Поскольку мы будем исследовать зависимость свободной энергии от N, то статистическая сумма такой системы будет иметь вид [18], хотя для больших N можно пользоваться выражением (3).

$$Z = J^* \times \prod_{i=1}^{N} G_i \times J , \tag{6}$$

где G_i – трансфер-матрица (2) ОМПЦ соответствующая данной модели, $J^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$ – Δ-компонентная вектор-строка, $J = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$ – вектор-столбец.

Поскольку произведение матриц не обладает коммутативностью, то, вообще говоря, статистическая сумма зависит от последовательности матриц, что соответствует первичной последовательности повторяющихся единиц. Однако, ранее было показано, что для случайной последовательности при достаточно больших N величина $\ln Z/N$ стремится к конечному пределу [22], также как и приведенная свободная энергия, то нам важно определить порядок величины N, когда систему можно считать термодинамической с данной степенью точности.

4. Степень спиральности

Из определения степени спиральности θ, как средняя доля повторяющихся единиц в спиральном состоянии

$$\theta_N = N_h / N\,, \tag{7}$$

где N_h число повторяющихся единиц в спиральном состоянии. Для бимодального случая положим $J_A = J_0 + \Delta J$, $J_B = J_0 - \Delta J$, $J_0 = (J_A + J_B)/2$, $\Delta J = (J_A - J_B)/2$. Тогда величина стат. суммы будет определяться следующим выражением:

$$Z = \sum_{\{\gamma_i\}} e^{\sum J_i \delta_i^{\Delta}}\,, \tag{8}$$

$J_i = J_0 + \Delta J \varepsilon$, где ε принимает значения ± 1. Отсюда $N_h = \frac{1}{Z}\sum_{\{\gamma_i\}}\sum_{i=1}^{N}\delta_i^{\Delta} e^{\sum_i J_i \delta_i^{\Delta}} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial J_0}$ из (6). Степень спиральности будет иметь вид:

$$\theta_N = \frac{1}{NZ}\tilde{J}(G_1^{'}G_2G_3...G_N + G_1G_2^{'}G_3...G_N + ... + G_1G_2G_3^{'}G_4...G_N + ... + G_1G_2G_3G_4...G_N^{'})J\,, \tag{9}$$

где $G_i^{'}$ – матрица G_i, где все элементы кроме первого равны нулю. Следуя [9,10] выражение в скобке может быть записано как $\begin{pmatrix} E & O \end{pmatrix}\prod_{i=1} M_i \begin{pmatrix} E & O \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$, где M_i – суперматрица, имеющая вид $\begin{pmatrix} G_i & G_i^{'} \\ O & G_i \end{pmatrix}$, E – единичная матрица размера Δ, O – нулевая матрица того же размера и окончательно получаем

$$\theta_N = \frac{1}{NZ_N} J^* \begin{pmatrix} E & O \end{pmatrix} \prod_{i=1}^{N} M_i \begin{pmatrix} E \\ O \end{pmatrix} J = \frac{1}{N} \frac{J_\theta^* \prod_{i=1}^{N} M_i J_\theta}{J^* \prod_{i=1}^{N} G_i J}\,, \tag{10}$$

Здесь $J_\theta^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & ... & 0 & 0 & 1 & ... & 1 \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} 0 & 0 & ... & 1 & 1 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$ вектор строка и вектор столбец размером 2Δ.

5. Средняя доля стыков между спиральным и клубкообразным участками

Средняя доля стыков η_N определяется, как доля пар спирального состояния и любого другого состояния.

$$\langle \eta_N \rangle = p(\gamma_i = 1, \gamma_{i+1} = k), k \neq 1. \tag{11}$$

Отсюда $\eta_N = \theta - p(hh)$. Аналогично (8) получим

$$p(hh) = \frac{1}{NZ} J^* (G_1^{'}G^{'}{}_2G_3G_4...G_N + G_1G_2^{'}G_3^{'}...G_N + ... + G_1G_2^{'}...G_{N-1}^{'}G_N^{'})J. \tag{12}$$

Аналогично тому, как было получено выражение для θ, введем суперматрицу L_i

$$L_i = \begin{pmatrix} G_i & G_i' & O \\ O & O & G_i' \\ O & O & G_i \end{pmatrix}. \qquad (13)$$

Выражение в скобках в (12) получается через L_i, как

$$\begin{pmatrix} E & O & O \end{pmatrix} \prod_{i=1}^{N-1} L_i \begin{pmatrix} O & O & E \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}. \qquad (14)$$

Откуда $\eta_N = \frac{1}{ZN} J_L^* \prod_{i=1}^{N-1} L_i J_L$, где J_L^* – вектор-строка, размера $3\Delta\begin{pmatrix} 0 & 0 & ... & 0 & 0 & 1 & ... & 1 \end{pmatrix}$, а J_L – вектор-столбец того же размера $\begin{pmatrix} 0 & 0 & ... & 1 & 1 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}$. Т.о. Средняя доля стыков

$$\eta_N = \frac{1}{ZN} J_\theta^* \prod_{i=1}^{N} M_i J_\theta - \frac{1}{ZN} J_\eta^* \prod_{i=1}^{N-1} L_i J_\eta, \qquad (15)$$

где Z определяется из (6). Отсюда можно перейти к выражению для средний длины спирального участка. Поскольку средняя длина спирального участка $\nu_N = \theta_N / \eta_N$, то

$$\nu_N = \left(1 - \frac{J_\eta^* \prod L_i J_\eta}{J_\theta^* \prod M_i J_\theta} \right)^{-1}. \qquad (16)$$

6. Результаты и их обсуждение

Введем величину x как вероятность повторяющихся единиц «А» в случайной последовательности, а 1–x – «В», соответственно. Т.о. Можно генерировать случайную последовательность из повторяющихся единиц «А» и «В» заданной длиной N. Соответственно вводится $C_A = N_A / N$, $C_B = N_B / N$, где N_A и N_B число повторяющихся единиц данного вида в данной последовательности. На рис.1 приведена зависимость величины $\ln Z / N$ от N. Видно, что при достаточно длинной цепи $N > 3000$, приведенная свободная энергия действительно стремится к конечному пределу. Для коротких цепей приведенная свободная энергия сильно зависит от реализации последовательности (первичной структуры). На рис. 1 показано поведение приведённой свободной энергии для разных x и двух температур для одной и той же реализации. Следует отметить, что для всех графиков температура указана в приведенных величинах $t = J_A^{-1}$. Такой способ введения температуры позволяет качественно сопоставлять графики зависимости усредненных параметров.

С хорошей степенью точности $N^* \approx 3000$ это подтверждается для широкого набора реализации, о чем свидетельствует рис. 2. При достаточно больших длин свободная энергия не зависит от реализации. Т.о. На языке приведенной

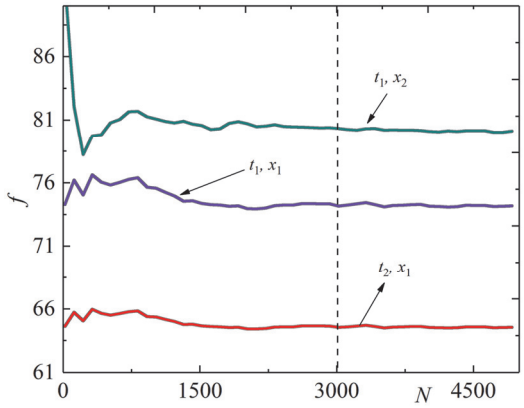

Рис.1. Зависимость приведенной свободной энергии от числа повторяющихся единиц для разных x и температур. $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.5$, $\Delta = 4$, $t_1 = 0.213$, $t_2 = 0.219$, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$.

свободной энергии при N>3000 можно утверждать, что гетерополимер ведет себя как гомополимер.

На рис.2 показано поведение приведенной свободной энергии при одном и том же значении x и приведенной температуре. Видно, что, однако, если перейти к степени спиральности, то ситуация изменится.

На рисунке 3 показаны кривые денатурации для разных N. Видно, что положение кривых зависит от N, однако даже при $N = 5000$, когда приведенная свободная энергия уже не зависит от первичной структуры (реализации), кривая денатурация зависит.

Из рисунка 4 видно что общие свойства кривых денатурации от реализации не зависят, а вот детали профиля кривых меняются от реализации.

На рисунке 5 приведены кривые денатурации при разных x. Результатом наших расчетов является $t_m(x) = xt_{mA} + (1-x)t_{mB}$, где t_m – точка перехода.

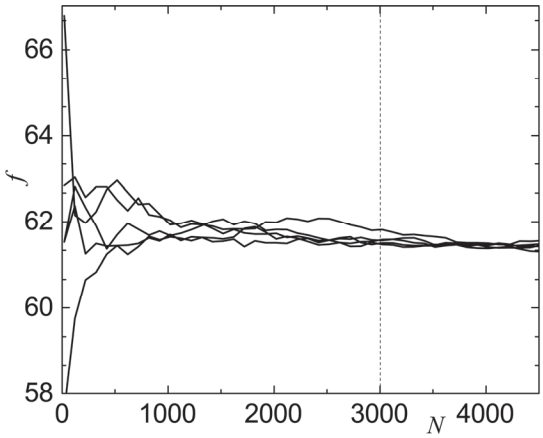

Рис.2. Зависимость приведенной свободной энергии от числа повторяющихся единиц для разных последовательностей. $x_1 = 0.4$, $t = 0.219$, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$.

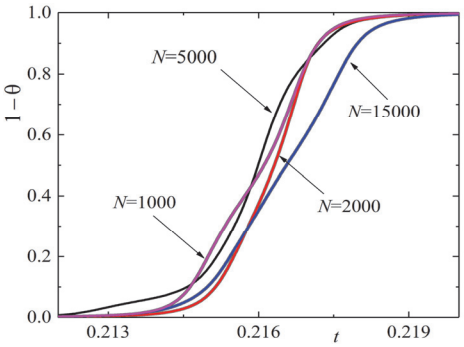

Рис.3. Зависимость 1 – θ от температуры для последовательностей с разными N. $x_1 = 0.4$, $\Delta = 4$, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$. (Температура приведена к величине).

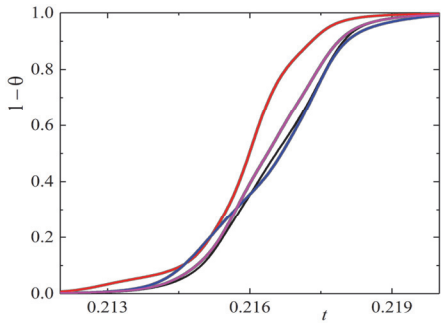

Рис.4. Зависимость 1 – θ от температуры для разных реализации при $x_1 = 0.4$, $\Delta = 4$, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$, $N = 5000$. (Температура приведена к величине $t = J_A^{-1}$).

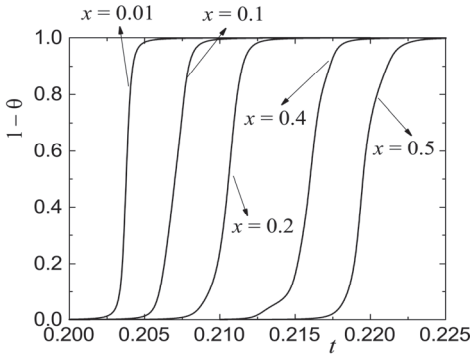

Рис.5. Зависимость 1 – θ от температуры для последовательностей с разными x в термодинамическом придел Δ=4, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$, $N = 5000$. (Температура приведена к величине $t = J_A^{-1}$).

Рассмотрим детали плавления спиральной структуры. При плавлении макромолекула разбивается на спиральные фрагменты разделенные клубкообразными участками. Доля таких фрагментов определяется долей стыков $(h, \overline{h})$, т.е. на языке ОМПЦ $p(\gamma_i = 1, \gamma_{i+1} = k),\ k \neq 1$, что выражается формулой (15).

На рис. 6 изображена зависимость доли стыков η от степени спиральности

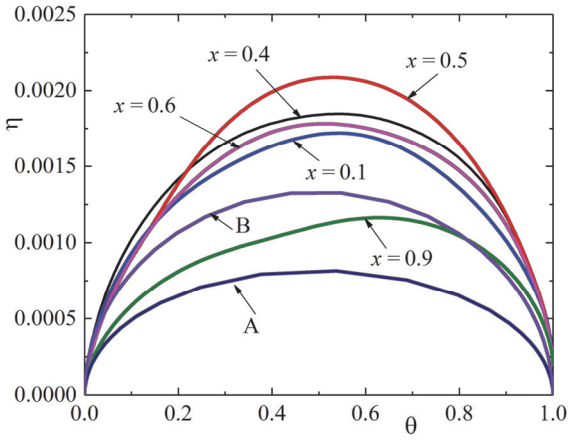

Рис.6. Зависимость η(θ) для разных *x*-ов, Δ=4, U_A = 1, U_A = 0.8, Q_A = 71, Q_B = 51, N = 5000.

при разных *x*, включая гомополимер «A» и «B». Такая зависимость выбрана для того, чтобы сравнивать поведение при различных *x*, поскольку η(*t*) для разных x будут находится в разных температурных участках. Поэтому мы выбрали зависимость η(θ).

Как было ясно и как видно на рис. 6 кривые η(θ) являются кривыми с максимумом в районе θ = 0.5. Кривая при *x* = 0 (менее стабильный гомополимер polyB) расположена выше кривой при *x*=1 (более стабильный polyA). Однако гетерополимер располагаются выше обоих гомополимеров. Это ясно, поскольку в гетерополимерах больше вариантов стыков. Из рисунка видно, что более высокий максимум получается при *x* = 0.5, т.е. при наивысшей гетерогенности. Тем не менее случай с *x* = 0.5 проявляет и большой разброс для различных реализаций рис. 7. Разброс при *x* = 0.4 меньше (рис.8), а при *x* = 0.1 и *x* = 0.9 разброс уже не виден и не представлен на рисунках. Что же касается величины максимума, то она варьируется от 2.2×10^{-3} (*x* = 0.5) до 6×10^{-4} (*x*=1), что соответствует от 11 до 3 стыков.

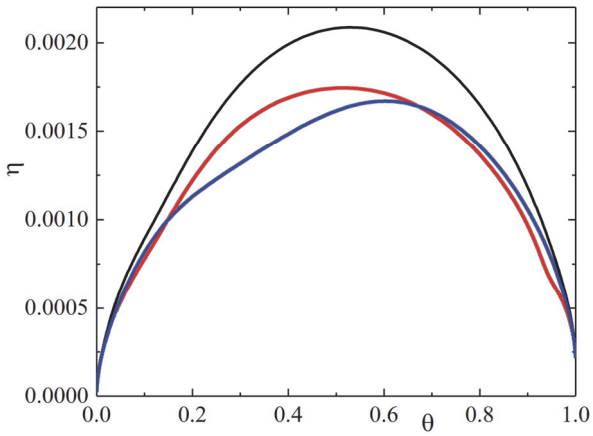

Рис.7. Зависимость η(θ) для 3 реализаций, *x* = 0.5, Δ = 4, U_A = 1, U_A = 0.8, Q_A = 71, Q_B = 51, N = 5000.

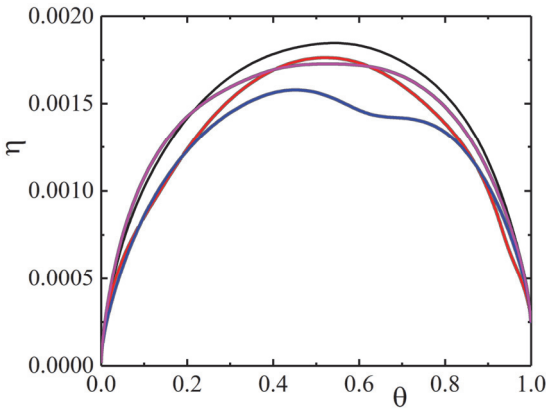

Рис.8. Зависимость η(θ) для четырех реализаций, $x = 0.5$, $\Delta = 4$, $U_A = 1$, $U_A = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$, $N = 5000$.

Таким образом, даже при таком поверхностном рассмотрении картина перехода получается весьма парадоксальной. При длине 5000 повторяющихся единиц мы наблюдаем 11 стыков для гетерополимера и порядка единичных стыков для гомополимеров. А значит, анализируя поведения доли стыков мы приходим к заключению, что длина в 5000 повторяющихся единиц хотя и достаточно для того, чтоб свободная энергия гетерополимера (а гомополимер и подавно) выходило бы на насыщение, а разбиение на участки к таким результатам не приводит. В недавно вышедшей работе А. Бадасяна [25] на примере модели Зимма-Брэгга было показано, что даже в гомополимерном случае существует промежуточный по длине режим связанный с корреляционной длиной. В связи с этим, следующие наши исследования будут связаны с исследованием корреляций конфирмаций в гетерополимерах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № 19YR-1F057.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.A. Bloomfield.** American J. of Phys., **67**, 1212, (1999).
2. **J.S. Schreck, J.-M. Yuan.** Phys. Rev. E, **81**, 061919 (2010).
3. **K. Ghosh, K.A. Dill.** J. Am. Chem. Soc., **131**, 2306 (2009).
4. **A.C. Hausrath.** Prot. Science, **15**, 2051 (2006).
5. **D.J. Jacobs, G.G. Wood.** Biopolymers, **75**, 1 (2004).
6. **G. Rayan, A.D. Tsamaloukas, R.B. Macgregor, H. Heerklotz.** J. of Phys. Chem. B, **113**, 1738 (2009).
7. **S.V. Kornilova, P. Yasem, D.N. Grigorev, et al.** Biofizika, **43**(1), 46 (1998).
8. **E.V. Petrovskaya, V.V. Vasilevskaya, A.R. Khokhlov.** Moscow University Physics Bulletin, **62**(2), 99 (2007).
9. **C.J. Benham.** Phys. Rev. E, **53**, 2984 (1996).
10. **T. Einert, R. Netz.** Biophys. J., **99**, 578 (2010).
11. **T. Einert, P. Naeger, H. Orland, R. Netz.** Phys. Rev. Lett., **101**(1-4), 048103 (2008).
12. **N.S. Ananikyan, Sh.A. Hayryan, E.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** Biopolymers,

30, 357 (1990).
13. **Sh.A. Hayryan, E.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** Biopolymers, **35**, 75 (1995).
14. **N.S. Ananikyan, E.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** Phys. Chem., **27**(3), 603 (1993).
15. **V.F. Morozov, E.Sh. Mamasakhlisov, Sh.A. Hayryan, Hu. Chin-Kun.** Physica A, **281**(1–4), 51 (2000).
16. **A.V. Badasyan, A.V. Grigoryan, A.Yu. Chukhadzhyan, Y.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** Izvestiya Natsional'noi Akademii Nauk Armenii, Fizika, **37**, 320 (2002).
17. **V.F. Morozov, A.V. Badasyan, A.V. Grigoryan, M.A. Sahakyan, E.Sh. Mamasakhlisov.** Biopolymers, **75**(5), 434 (2004).
18. **A.V. Grigoryan, A.V. Badasyan, V.F. Morozov, E.S. Mamasakhlisov.** Izvestiya Natsional'noi Akademii Nauk Armenii, Fizika, **39**, 265 (2004).
19. **Sh.A. Tonoyan.** PhD thesis, The theory of helix-coil transition in presence of low molecular compounds, (2011), Yerevan, Armenia.
20. **A.V. Tsarukyan.** PhD thesis, Effects of intra- and intermolecular interactions in helix-coil transitions in frame of Generalized Model of Polypeptide Chain, (2009), Yerevan, Armenia.
21. **A.V. Asatryan.** PhD thesis, Influence of aqueous solutions of low-molecular ligands on helix-coil transition in heterogeneous biopolymers, (2020), Yerevan, Armenia.
22. **V.I. Oseledets, Tr. Mosk.** Mat. Obs., **19**, 179 (1968).
23. **M. Serva, G. Paladin,** Phys. Rev. Lett., **70**, 105 (1993).
24. **A. Badasyan.** PhD thesis, Переход Спираль-Клубок в Биополимерах. Влияние неоднородностей, (2005), Yerevan, Armenia.
25. **A**. **Badasyan.** Polymers, **13**(12), 1985 2021.

DESCRIPTION OF HELIX-COIL TRANSITION IN HETEROPOLYMERS IN FRAME OF GMPC

A.V. ASATRYAN, A.K. KALASHYAN, V.F. MOROZOV

The work is devoted to the study of the behavior of heterogeneous biopolymers during the melting of the secondary structure. A random bimodal biopolymer is generated. Each component corresponds to its own transfer-matrix of GMPC, by multiplying these transfer-matrices the free energy of the system is calculated. It is shown that for a length of 5000 repeating units, the reduced free energy does not depend on the realization of the system (primary structure). The corresponding denaturation curves show that the transition point is well defined as a linear combination of the corresponding homopolymers, but the profile of the curves depends on the implementation. The behavior of the number of junctions between the helical and coiled states is calculated. An unexpected result is obtained that the racemic heteropolymer with a length of 5000 repeated units is divided into about 10 sections during the melting process. We associate this with the behavior of correlation in the system, which will be investigated further.