

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ

ՖԻԶԻԿԱ ФИЗИКА

ՀԱՏՈՐ ТОМ

59

№ 2

ՀՀ ԳԱԱ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАН РА

ԵՐԵՎԱՆ

ЕРЕВАН

2024

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

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Карен М. Гамбарян, главный редактор  
Арам В. Папоян, зам главного редактора  
Нателла Р. Агамалян, ответственный секретарь

А.А. Ахумян, Э.М. Казарян, Р.Б. Костанян, Х.В. Неркарян, Е.Ш. Мамасаклисов,  
А.О. Меликян, А.Г. Мкртчян, Д.Г. Саркисян, А.А. Саркисян, А.А. Саарян, Г. Пихлер  
(Хорватия), С.Г. Казарян (Великобритания), Д.В. Рошупкин (Россия), М. Аузинш  
(Латвия), Д. Будкер (Германия, США), Т.А. Вартанян (Россия)

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԼԵԳԻԱ

Կարեն Մ. Ղամբարյան, գլխավոր խմբագիր  
Արամ Վ. Պապոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ  
Նատելլա Ռ. Աղամալյան, պատասխանատու քարտուղար

Ա.Ա. Հախումյան, Է.Մ. Ղազարյան, Ռ.Բ. Կոստանյան, Խ.Վ. Ներկարարյան,  
Ե.Շ. Մամասախլիսով, Ա.Օ. Մելիքյան, Ա.Հ. Մկրտչյան, Դ.Գ. Սարգսյան,  
Հ.Ա. Սարգսյան, Ա.Ա. Սահարյան, Գ. Պիխլեր (Խորվաթիա), Ս.Գ. Կազարյան  
(Մեծ Բրիտանիա), Դ.Վ. Ռոշչուպկին (Ռուսաստան), Մ. Աուզինշ (Լատվիա),  
Դ. Բուդկեր (Գերմանիա, ԱՄՆ), Տ.Ա. Վարտանյան (Ռուսաստան)

#### EDITORIAL BOARD

Karen M. Gambaryan, editor-in-chief  
Aram V. Papoyan, associate editor  
Natella R. Aghamalyan, executive secretary

A.A. Hakhumyan, E.M. Ghazaryan, R.B. Kostanyan, K.V. Nerkararyan,  
E.Sh. Mamasakhlisov. A.H. Melikyan, A.H. Mkrtchyan, D.H. Sarkisyan,  
H.A. Sarkisyan, A.A. Saharyan, G. Pichler (Croatia), S.G. Kazarian (UK),  
D.V. Roschupkin (Russia), M. Auzinsh (Latvia), D. Budker (Germany, USA),  
T.A. Vartanyan (Russia)

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.

e-mail: izvestiya-fizika@sci.am

|                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Ռ. Դալլաքյան, Ն. Դոբրովոլսկի, Ա. Գրիգորյան, Ա. Մանուկյան, Ի. Մինենկո.</b> Nirta Solid Compact թիրախային մոդուլում, թիրախային հենարանի նյութի ազդեցությունը տեղային թեք թիրախների հովացման պրոցեսի վրա.....              | 131 |
| <b>Ս. Բզնունի, Ա. Ուգուջան.</b> Նեյտրոնային միջուկային փոխազդեցությունների կտրվածքների անորոշություններով պայմանավորված ՋՋԷՌ-440 ռեակտորի իրանի վրա նեյտրոնային ֆլյուենսի հաշվարկման անորոշության գնահատումը .....         | 144 |
| <b>Մ.Վ. Հայրապետյան, Ա.Ժ. Մուրադյան.</b> Էլեկտրոնի ստացիոնար վիճակները ձգված սֆերոիդական քվանտային կետում .....                                                                                                            | 151 |
| <b>Վ. Ավետիսյան, Մ. Սուքիասյան, Ա. Ավետիսյան, Ա. Կիրակոսյան, Ա. Կուտուզյան.</b> Աղմուկային սպեկտրալ փուլի ազդեցությունը գերկարճ իմպուլսի տեսքի վրա .....                                                                   | 157 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Influence of Self-Focused Elliptical Laser Beam on Second Harmonic Generation in Cold Quantum Plasma .....                                                                                      | 164 |
| <b>Ա.Պ. Ջոթյան, Ա.Ա. Ավետիսյան.</b> Օպտիկական անցումներ՝ միաշերտ գրաֆենի ծանծաղ խառնուկի մակարդակների միջև.....                                                                                                            | 166 |
| <b>Լ.Ա. Թադևոսյան, Վ.Ա. Ստեփանյան, Հ.Տ. Ղալթադյան, Ե.Շ. Մամասախլիսով, Հ.Ա. Սարգսյան.</b> Բարակ գնդոլորտային CdSe նանոթիթեղում տեղայնացված իդեալական էլեկտրոնային գազի թերմոդինամիկան..                                     | 175 |
| <b>Վ.Բ. Առաքելյան, Ս.Վ. Հարությունյան, Ս.Պ. Քոչարյան, Ս.Գ. Հարությունյան, Ն.Ս. Անանիկյան.</b> Ռեցեպտորիների հետ լիզանդների կապման կինետիկան մուլտիպլիկատիվ աղմուկի առկայության դեպքում .....                               | 184 |
| <b>Գ.Ե. Այվազյան.</b> Սև սիլիցիումից շերտերի անդրադարձման հատկությունները լայն սպեկտրային տիրույթում .....                                                                                                                 | 196 |
| <b>Լ.Ն. Գրիգորյան, Պ.Գ. Պետրոսյան, Ս.Գ. Պետրոսյան.</b> TiO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub> երկբաղադրիչ հավելանյութի ազդեցությունը պերլիտի հիման վրա սինթեզված ապակեբյուրեղական նյութի մեխանիկական հատկությունների վրա ..... | 203 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Ն.Ռ. Աղամալյան, Ա.Ա. Մարգսյան, Տ.Ս. Ազատյան, Տ.Վ. Գրիգորյան, Ա.Ա. Կազարյան, Ա.Ա. Պետրոսյան, Հ.Թ. Գյուլասարյան, Ե.Ա. Կաֆադարյան, Մ.Ն. Ներսիսյան, Ն.Բ. Կնյազյան, Վ.Վ. Բաղդասարյան.</b> Միկրո-ալիքային մեթոդով արտադրված կապարի մետասիլիկատի ֆոտոկատալիտիկ և ռադիացիոն-օպտիկական հատկությունները..... | 211 |
| <b>Ա.Վ. Ասատրյան, Եվ.Շ. Մամասախլիսով, Վ.Ֆ. Մորոզով.</b> Կորեյացիոն ֆունկցիան հալման ջերմաստիճանի շրջակայքում հետերոպոլիմերների համար.....                                                                                                                                                             | 223 |
| <b>Լ.Վ. Լևոնյան, Հ.Մ. Մանուկյան.</b> Ռենտգենյան գնդային ալիքների դիֆրակցիայի առանձնահատկությունները բյուրեղի մակերեվոյթին ուղղահայաց փոքրանկյունային ոլորման սահմանի վրա .....                                                                                                                        | 230 |
| <b>Հ.Մ. Մանուկյան.</b> Ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիան ծածկվող դարսման արատներ պարունակող գերցանցում.....                                                                                                                                                                                          | 236 |
| <b>Վ.Ա. Վարդանյան, Մ.Ց. Այվազյան.</b> Տերահերցային տիրույթի ալիքատարան սպնյակային անցումներ .....                                                                                                                                                                                                     | 242 |
| <b>Վ.Պ. Քալանթարյան, Ռ.Ս. Ղազարյան, Յու.Ս. Բաբայան.</b> Ցածր ինտենսիվության միլիմետրանոց էլեկտրամագնիսական ալիքներով ճառագայթված ԴՆԹ-ի հետ փոքր մոլեկուլների կապման թերմոդինամիկական պարամետրերը .....                                                                                                | 248 |

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>R. Dallakyan, N. Dobrovolski, A. Grigoryan, A. Manukyan, I. Sinenko.</b> Influence of the Target Holder Material on the Cooling Processes of Locally Inclined Targets in the Nirta Solid Compact Target Module.....                                                                            | 131 |
| <b>S. Bznuni, A. Ugujyan.</b> Assessment of Uncertainty in the Calculation of Neutron Fluence on the VVER-440 Reactor Vessel due to Uncertainties in Neutron–Nuclear Interaction Cross–Sections .....                                                                                             | 144 |
| <b>M.V. Hayrapetyan, A.Zh. Muradyan.</b> Stationary States of an Electron in a Prolate Spheroidal Quantum Dot.....                                                                                                                                                                                | 151 |
| <b>V. Avetisyan, M. Sukiasyan, A. Avetisyan, A. Kirakosyan, A. Kutuzyan.</b> Impact of Spectral Phase Noise Distortions on the Ultrashort Pulse Profile.....                                                                                                                                      | 157 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Influence of Self-Focused Elliptical Laser Beam on Second Harmonic Generation in Cold Quantum Plasma .....                                                                                                                                                             | 164 |
| <b>A.P. Djotyan, A.A. Avetisyan.</b> Optical Transitions Between Lowest Levels of a Shallow Impurity in Graphene Monolayer .....                                                                                                                                                                  | 166 |
| <b>L.A. Tadevosyan, V.A. Stepanyan, H.T. Ghaltaghchyan, E.S. Mamasakhlisov, H.A. Sarkisyan.</b> Thermodynamics of an Ideal Electron Gas Localized in a Thin Spherical CdSe Nanolayer.....                                                                                                         | 175 |
| <b>V.B. Arakelyan, S.V. Harutyunyan, S.P. Kocharyan, I.V. Vardanyan, S.G. Haroutiunian, N.S. Ananikian.</b> Kinetics of Ligand Binding to Receptors in the Presence of Multiplicate Noise .....                                                                                                   | 184 |
| <b>G.Y. Ayvazyan.</b> Reflective Properties of Black Silicon in a Wide Spectral Range.....                                                                                                                                                                                                        | 196 |
| <b>L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan, S.G. Petrosyan.</b> Influence of TiO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub> Bi-Component Additive on the Mechanical Properties of Glass-Ceramic Material Based on Pearlite....                                                                                         | 203 |
| <b>N.R. Aghamalyan, A.A. Sargsyan, T.S. Azatyan, T.V. Grigoryan, A.A. Kazaryan, A.A. Petrosyan, H.T. Gyulasaryan, E.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, N.B. Knyazyan, V.V. Baghramyan.</b> Photocatalytic and Radiation-Optical Properties of Lead Metasilicate Obtained by the Microwave Method..... | 211 |
| <b>A.V. Asatryan, Y.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.</b> Correlation Function for Heteropolymers Near the Melting Temperature .....                                                                                                                                                               | 223 |
| <b>L.V. Levonyan, H.M. Manukyan.</b> Features of Spherical X-Ray Wave Diffraction by a Low Angle Twist Boundary Perpendicular to the Crystal Surface .....                                                                                                                                        | 230 |
| <b>H.M. Manukyan.</b> X-Ray Diffraction by Superlattice with Overlapping Stacking Faults .....                                                                                                                                                                                                    | 236 |
| <b>V.A. Vardanyan, M.Ts. Ayvazyan.</b> Waveguide-Lens Transitions for Terahertz Range.....                                                                                                                                                                                                        | 242 |
| <b>V.P. Kalantaryan, R.S. Ghazaryan, Yu. S. Babayan.</b> Thermodynamic Parameters of Binding of Small Molecules to DNA Irradiated by Low-Intensity Millimeter Electromagnetic Waves .....                                                                                                         | 248 |

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Р. Даллакян, Н. Добровольский, А. Григорян, А. Манукян, И. Синенко.</b> Влияние материала подложки на процессы охлаждения локально наклонных мишеней в мишенном модуле Nirta Solid Compact.....                                                                                            | 131 |
| <b>С.А. Бзнуни, А.Г. Угуджян.</b> Оценка неопределенности расчета флюенса нейтронов на корпус реактора ВВЭР-440 из-за неопределенностей в сечениях нейтрон-ядерных взаимодействий .....                                                                                                       | 144 |
| <b>М.В. Айрапетян, А.Ж. Мурадян.</b> Стационарные состояния электрона в вытянутой сфероидальной квантовой точке .....                                                                                                                                                                         | 151 |
| <b>В. Аветисян, М. Сукиасян, А. Аветисян, А. Киракосян, А. Кутузян.</b> Влияние шумовых искажений спектральной фазы на профиль ультракороткого импульса .....                                                                                                                                 | 157 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Influence of Self-Focused Elliptical Laser Beam on Second Harmonic Generation in Cold Quantum Plasma .....                                                                                                                                                         | 164 |
| <b>А.П. Джотян, А.А. Аветисян.</b> Оптические переходы $1S-2P_x$ между уровнями мелкой примеси в монослойном графене .....                                                                                                                                                                    | 166 |
| <b>Л.А. Тадевосян, В.А. Степанян, А.Т. Калтахчян, Е.Ш. Мамасахлисов, А.А. Саркисян.</b> Термодинамика идеального электронного газа, локализованного в тонком сферическом нанослое CdSe .....                                                                                                  | 175 |
| <b>В.Б. Аракелян, С.В. Арутюнян, С.П. Кочарян, И.В. Варданян, С.Г. Арутюнян, Н.С. Ананикян.</b> Кинетика связывания лигандов с рецепторами при наличии мультипликативного шума .....                                                                                                          | 184 |
| <b>Г.Е. Айвазян.</b> Отражающие свойства черного кремния в широком спектральном диапазоне.....                                                                                                                                                                                                | 196 |
| <b>Л.Н. Григорян, П.Г. Петросян, С.Г. Петросян.</b> Влияние двухкомпонентной добавки $TiO_2:ZrO_2$ на механические свойства стеклокристаллического материала, синтезированного на основе перлита .....                                                                                        | 203 |
| <b>Н.Р. Агамалян, А.А. Саргсян, Т.С. Азатян, Т.В. Григорян, А.А. Казарян, А.А. Петросян, А.Т. Гюласарян, Е.А. Кафадарян, М.Н. Нерсисян, Н.Р., Н.Б.Князян, В.В. Баграмян.</b> Фотокаталитические и радиационно-оптические свойства метасиликата свинца, полученного микроволновым методом..... | 211 |
| <b>А.В. Асатрян, Е.Ш. Мамасахлисов, В.Ф. Морозов.</b> Корреляционная функция гетерополимеров в области перехода спираль-клубок.....                                                                                                                                                           | 223 |
| <b>Л.В. Левонян, А.М. Манукян.</b> Особенности дифракции сферической рентгеновской волны на малоугловой границе кручения, перпендикулярной поверхности кристалла.....                                                                                                                         | 230 |
| <b>А.М. Манукян.</b> Дифракция рентгеновских лучей на сверхрешетке с перекрывающимися дефектами упаковки.....                                                                                                                                                                                 | 236 |
| <b>В.А. Варданян, М.Ц. Айвазян.</b> Волноводно-линзовые переходы терагерцового диапазона.....                                                                                                                                                                                                 | 242 |
| <b>В.П. Калантарян, Р.С. Казарян, Ю.С. Бабаян.</b> Термодинамические параметры связывания малых молекул с ДНК, облученной низкоинтенсивными миллиметровыми электромагнитными волнами .....                                                                                                    | 248 |

## **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕССЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ЛОКАЛЬНО НАКЛОННЫХ МИШЕНЕЙ В МИШЕННОМ МОДУЛЕ NIRTA SOLID COMPACT**

**Р. ДАЛЛАКЯН, Н. ДОБРОВОЛЬСКИЙ\*, А. ГРИГОРЯН,  
А. МАНУКЯН, И. СИНЕНКО**

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

\*e-mail: n.dobrovolski@aanl.am

(Поступила в редакцию 24 июня 2024 г.)

Представлены результаты численного моделирования тепловых процессов в локально-наклонных мишенях, изготовленных из прессованного порошка молибдена с подложками из титана и меди. Целью моделирования является оценка пригодности таких мишеней для облучения высокоинтенсивными протонными пучками в мишенном модуле Nirta Solid Compact Model TS06 при производстве медицинского радиоизотопа  $Tc-99m$ . Расчеты выполнялись с использованием инженерного пакета Fluid Flow (Fluent) программной платформы ANSYS Workbench на моделях мишеней с аксиально-симметричными гофрами в зоне облучения. Исследования показывают, что локально-наклонные мишени с титановыми и медными подложками позволяют снизить температуру мишеней за счет гофрирования. Кроме того, мишени с медными подложками могут обеспечить увеличение предельного тока облучения в 1.5 раза по сравнению со стандартными плоскими мишенями, что близко к ранее полученным данным для мишеней с подложками из ниобия. На локально-наклонных мишенях с титановыми подложками гофрирование не приводит к практически значимому увеличению предельного тока облучения в связи с низкой теплопроводностью титана.

### **1. Введение**

Численное моделирование играет значительную роль в оперативном тестировании новых инженерных решений для производства изотопов на ускорителях [1–7]. В работах [6, 7] нами предложена оригинальная конструкция локально-наклонной мишени (ЛНМ) и подложки для мишенного модуля Nirta Solid Compact [8] и приведены результаты численного моделирования процессов охлаждения для нескольких моделей ЛНМ. Оригинальность этой конструкции заключалась в том, что подверженную облучению плоскую часть стандартной подложки мишени и саму плоскую мишень мы заменили на гофрированные элементы, «локально» наклонённые к пучку протонов. За счёт гофрирования в моделях ЛНМ с подложками из ниобия [7] площадь охлаждения была увеличена в 2.37 раза при полной совместимости по размерам с мишенным модулем. Результат численного анализа тепловых процессов в таких ЛНМ показал, что в них возможно увеличение критического тока в 1.3–1.5 раза по сравнению с критическим

током стандартной плоской мишени (СПМ), а основным каналом охлаждения является теплопередача через подложку в охлаждающую воду.

В настоящей работе приводятся результаты аналогичных расчетов для ЛНМ с подложками из титана и меди. Для расчётов отобраны гофрированные с двух сторон модели мишеней с аксиально-симметричными гофрами – двойные аксиально-симметричные мишени (ДАМ). Они обладают высокой симметрией, что сохраняет в моделях специфику «локальной наклонности» и не отвлекает на рассмотрение более специфичных особенностей поведения ЛНМ с линейными гофрами. В остальном авторы придерживаются обозначений и стиля изложения, принятого в работе [7]. Расчеты были проведены с использованием инженерного пакета Fluid Flow (Fluent) программной платформы ANSYS Workbench, что обеспечивает надежную основу для анализа тепловых процессов в ЛНМ с различными материалами подложек.

## 2. Описание рабочих моделей и расчётной процедуры

С подробным описанием гофрированных с двух сторон моделей ЛНМ, а также с основными техническими подробностями расчетной процедуры можно ознакомиться в работе [7]. В настоящей работе они не изменились. Уточним лишь, что в дальнейшем под термином «мишень» подразумевается слепок из спрессованного порошка молибдена с плотностью 63% от плотности металла (далее Mo63%). Термин «подложка» используется для обозначения облучаемой части держателя мишени, а термин «наружное кольцо» – для необлучаемой. Расчёты проведены в предположении, что пучок протонов имеет начальную энергию 18 МэВ и полностью поглощается в мишени (4.5 МэВ) и подложке (13.5 МэВ). Такое распределение энергий обусловлено тем, что сечение реакции  $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99\text{m}}\text{Tc}$ , как функция энергии протонов, имеет отчётливый максимум при энергиях около 15–16 МэВ с резким спадом при низких энергиях. Максимальный выход конечного продукта – радиоизотопа технеция  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , должен получаться при облучении изотопа молибдена  $^{100}\text{Mo}$  протонами в диапазоне энергий 18–13.5 МэВ [9]. Принималось, что ток пучка равен или 10, или 15.2 мкА и равномерно распределён по поверхности мишени. В статье рассматривается также «упрощённая» мишень с титановой подложкой, гофрированной только со стороны мишени Mo63%. В этой модели обратная сторона подложки оставлена плоской, как в СПМ. Такой вариант мишени в дальнейшем будет называться «Плоско-Гофрированная Мишень» – (ПГМ).

В табл.1 приводится подборка наиболее характерных численных значений, использованных в расчетах и при обсуждении полученных результатов. Теплофизические характеристики входящих в модели веществ взяты из базы данных ANSYS [10] и двух специализированных справочников [11, 12]. Большой разброс в приведенных значениях теплопроводности титана отражает то обстоятельство, что для его производителей теплопроводность является, по-видимому, сопутствующим ненормируемым параметром. В промышленности титан ценится за другие качества – за малый удельный вес, химическую стойкость, технологичность и высокую прочность. Приведенные в табл.1 величины  $D_{\text{Nb}}$ ,  $D_{\text{Ti}}$ ,  $D_{\text{Mo63\%}}$  и  $D_{\text{Cu}}$  имеют смысл толщин указанного в нижнем индексе слоя вещества только для

Табл.1. Список численных значений использованных в расчетах физических величин

| №<br>№ | Физическая<br>величина                                                                  | Вода<br>[10] | Гелий<br>[10] | Mo63<br>% [7]              | Ti<br>[10] | Ti<br>[11] | Ti<br>[12] | Nb<br>[11] | Cu<br>[10]  |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------|----------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1      | Плотность, кг/м <sup>3</sup>                                                            | 998.2        | 0.162         | 6439                       | 4850       | 4500       | 4500       | 8570       | 8978        |
| 2      | Теплоёмкость, Дж/кг×К                                                                   | 4182         | 5193          | 158                        | 544        | 611        | 522        | 265        | 381         |
| 3      | Теплопроводность,<br>Вт/м×К                                                             | 0.6          | 0.152         | 77.36                      | 7.44       | 15.12      | 21.9       | 53.7       | 388         |
| 4      | Толщина слоя Mo63% в<br>СПМ, $D_{Mo63\%}$ [7], мм                                       | -            | -             | 0.4                        | 0.4        | 0.4        | 0.4        | 0.4        | 0.4         |
| 5      | Толщина подложки СПМ,<br>$D_{Nb}$ , $D_{Ti}$ , $D_{Cu}$ [7], мм                         | -            | -             | -                          | 0.82       | 0.82       | 0.82       | 0.53       | 0.53        |
| 6      | Угол раскрытия гофра, $\alpha$<br>[7], ° (градус)                                       | -            | -             | -                          | 65         | 65         | 65         | 50         | 50          |
| 7      | Физическая толщина слоя<br>(гофра)<br>$d_{layer} = D_{layer} \sin(\alpha/2)$ , мм       | -            | -             | $0.21_{Ti}$<br>$0.17_{Cu}$ | 0.44       | 0.44       | 0.44       | 0.22       | 0.22        |
| 8      | Облучаемая площадь в<br>СПМ, мм <sup>2</sup>                                            | -            | -             | 113                        | 113        | 113        | 113        | 113        | 113         |
| 9      | Облучаемая площадь в<br>ДАМ, мм <sup>2</sup>                                            | -            | -             | 216.4                      | 216.4      | 216.4      | 216        | 266        | 266         |
| 10     | Ток пучка протонов<br>с энергией 18 МэВ, мкА                                            | -            | -             | 10                         | 10         | 10         | 10         | 10         | 10,<br>15.2 |
| 11     | Энерговыведение от<br>пучка протонов при токе<br>10 мкА, Вт                             | -            | -             | 45                         | 135        | 135        | 135        | 135        | 135         |
| 12     | Давление/температура<br>воды и гелия на входе,<br>МПа/°C                                | 0.5/22       | 0.2/22        | -                          | -          | -          | -          | -          | -           |
| 13     | Коэффициент теплопере-<br>дачи от наружного кольца<br>в коллиматор, Вт/К×м <sup>2</sup> | -            | -             | -                          | 350        | 350        | 350        | 350        | 350         |

СПМ, где пучок протонов падает ортогонально к поверхности мишени и подложки. Для ДАМ эти величины имеют смысл пути, проходимым пучком протонов при пересечении наклонённого по отношению к нему слоя. Физическая толщина слоя (гофра)  $d_{layer}$ , измеренная перпендикулярно к его поверхности, определяется формулой  $d_{layer} = D_{layer} \sin(\alpha/2)$ , где  $\alpha$  – это угол раскрытия гофра, а нижний индекс «layer» принимает одно из значений «Nb», «Ti», «Mo63%» или «Cu» [7].

### 3. Результаты моделирования и обсуждение полученных результатов

Основные результаты работы представлены на рис.1–4 и в табл.2. На рисунках изображены контуры распределений тепловых потоков и установившихся температур в мишенях с подложками из меди и титана, а в таблице собрана итоговая информация в цифрах. На рис. 1–4 приведены данные для СПМ и ДАМ с подложками из титана и меди, теплофизические характеристики которых взяты из базы данных ANSYS [10]. В табл.2 информация о максимальных значениях

Табл.2. Теплофизические характеристики мишеней и подложек при токе протонов 10 мкА

| №№ строк | Физические параметры в форматах \$СПМ / \$ДАМ, \$СПМ / \$ПГМ | Материал подложки |               |               |               |               |
|----------|--------------------------------------------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|          |                                                              | Ti [10] (ПГМ)     | Ti [10] (ДАМ) | Ti [11] (ДАМ) | Ti [12] (ДАМ) | Cu [10] (ДАМ) |
| 1        | Максимальная температура мишени, °С                          | 107/110           | 107/74        | 78/56         | 68/50         | 41/35         |
| 2        | Максимальная температура подложки, °С                        | 64/43             | 64/72         | 45/38         | 44/37         | 40/34         |
| 3        | Максимальный ТП в гелий от мишени, $10^5$ Вт/м <sup>2</sup>  | 3.85/4.86         | 3.85/2.95     | 2.75/2.18     | 2.08/1.88     | 0.289/0.166   |
| 4        | Максимальный ТП в воду от подложки, $10^6$ Вт/м <sup>2</sup> | 1.28/1.11         | 1.28/1.40     | 1.39/1.43     | 1.44/1.40     | 2.05/1.33     |
| 5        | Интегральный ТП в гелий от мишени, Вт                        | 25/43             | 25/27         | 15/18         | 12/14         | 1/1           |
| 6        | Интегральный ТП в воду от подложки, Вт                       | 129/108           | 129/143       | 137/151       | 140/154       | 174/165       |
| 7        | Интегральный ТП в наружное кольцо от мишени, Вт              | 14/11             | 14/3          | 15/3          | 14/3          | 4/2           |
| 8        | Интегральный ТП в наружное кольцо от подложки, Вт            | 12/18             | 12/7          | 13/8          | 14/9          | 1/12          |
| 9        | Сумма интегральных ТП, Вт                                    | 180/180           | 180/180       | 180/180       | 180/180       | 180/180       |

указанных на рисунках величин дублируется, а также дополнительно приводится аналогичная информация для модели ПГМ и для мишеней с титановыми подложками с теплофизическими характеристиками из двух других источников [11, 12]. В табл.2 также приведены данные об интегральных потоках тепла от мишеней и подложек в воду, гелий и наружное кольцо.

Столбцы в табл.2 расположены в порядке возрастания теплопроводности подложки. В каждой ячейке с результатами расчёта через дробную черту приводится сразу два значения, первое – для СПМ, второе – для ДАМ или ПГМ. Таким образом мы облегчаем сравнение указанных величин. Обозначения «\$СПМ», «\$ДАМ» или «\$ПГМ» следует читать, как «численное значение» анализируемой величины для соответствующих моделей.

Как и в работе [7], основным критерием для целесообразности перехода от СПМ к ЛНМ мы считаем степень уменьшения максимального значения теплового потока из подложки в воду.

### 3.1. Интегральные тепловые потоки в гелий и воду

Вычисленные значения интегральных тепловых потоков (ТП) от облучаемых частей мишеней и подложек для всех исследованных вариантов мишеней

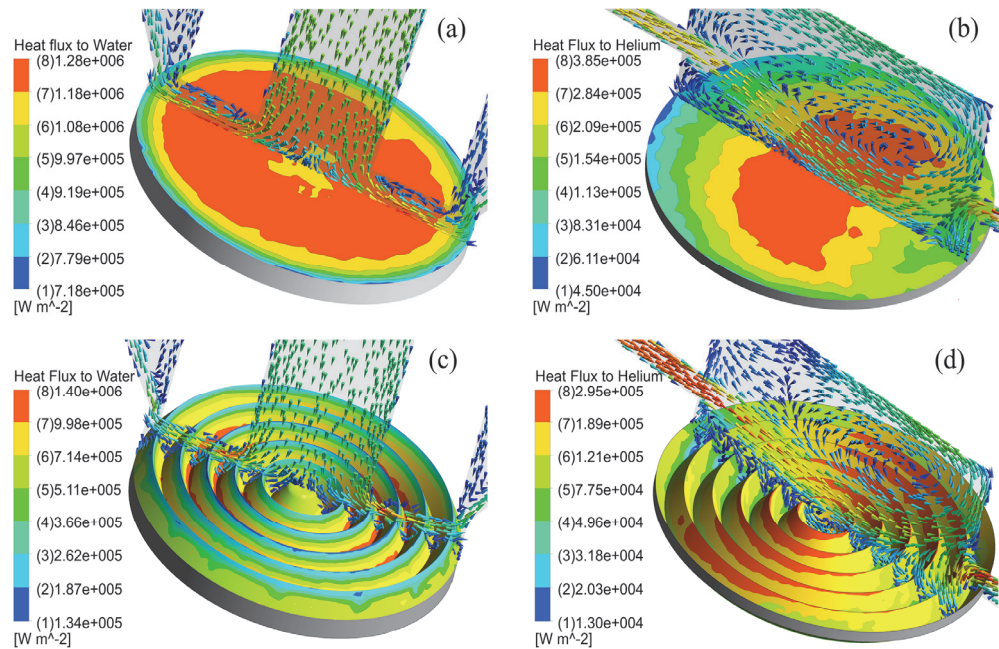


Рис.1. Контуры распределения тепловых потоков в воду и гелий для СПИМ и ДАМ с титановыми подложками при токе протонов 10 мкА: а – ТП в воду из титановой подложки для СПИМ, б – ТП в гелий из мишени Мо63% для СПИМ, с – ТП в воду для ДАМ и d – ТП в гелий для ДАМ. На фоне контуров распределения тепловых потоков изображены также сечения водяной и гелиевой полостей плоскостью симметрии с полученными расчётным путём соответствующими векторами тока. Поток гелия задаёт выделенное направление от входа в гелиевую полость к выходу из неё, нарушая тем самым аксиальную симметрию гелиевой части модели. Поток гелия определяет показанную на рис.б и d ориентацию секущей плоскости. Поток воды аксиально симметричен и не накладывает дополнительных ограничений на ориентацию секущей плоскости.

приведены в табл.2 с распределением этой мощности по трём возможным каналам рассеяния: непосредственно в гелий через гофрированную поверхность мишени, непосредственно в воду через гофрированную поверхность подложки и в наружное кольцо по наружным кромкам мишени и подложки. Строка 9 табл.2 является контрольной, это сумма указанных в строках 5–8 величин.

Приведенные числа указывают на тенденцию к увеличению доли интегрального ТП в воду по мере роста теплопроводности материала подложки. Для интегрального ТП в гелий наблюдается обратная тенденция. При переходе от всех типов титановых подложек к медным отмеченные тенденции сохраняются и даже претерпевают скачок. Для такого скачка мы видим, как минимум, две причины. Во-первых, это многократно большая теплопроводность меди по сравнению с теплопроводностью титана и, во-вторых, меньшая толщина медной подложки  $D_{Cu}$  и соответствующего гофра  $d_{layer}$  (конкретные числа см. в табл.1). Анализ других приведенных в табл.2 величин будем проводить по мере рассмотрения рисунков, на которых эти величины наглядно представлены в виде оцифрованных контуров.

### 3.2. Распределение тепловых потоков на охлаждаемых поверхностях мишени и подложки

Распределение ТП на охлаждаемых поверхностях мишеней и подложек из титана и меди показано на рис.1–2.

На рис.1 приведены контуры распределений ТП в воду и гелий для СПМ и ДАМ с титановыми подложками при токе протонов 10 мкА. Векторы тока воды и гелия на плоских сечениях водяной и гелиевой полостей приведены для иллюстрации довольно сложного турбулентного характера обоих охлаждающих потоков с локальными обратными течениями.

При переходе от СПМ к ДАМ с титановой подложкой дополнительная площадь, потенциально пригодная для охлаждения, возрастает в 1.9 раза, это чисто геометрический эффект (исходные числа см. в табл.1). Из цифровых шкал на рис.1 и из чисел в табл.2 видно, что при переходе от СПМ к ДАМ максимальное значение ТП в воду возрастает на 9% с  $1.28 \times 10^6$  до  $1.40 \times 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>, а аналогичное значение ТП в гелий уменьшается на 23% с  $3.85 \times 10^5$  до  $2.95 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, что заметно меньше указанного выше геометрического коэффициента 1.9 для прибавки в площади охлаждения. Причину заниженного, да ещё и разнонаправленного, изменения максимальных значений ТП в воду и гелий поясним, анализируя контуры на рис.1с и 1d. На рис. 1с отчётливо видно, что большая часть новой поверхности титановой подложки ДАМ, особенно в окрестности хребтов и прилегающих к ним участков склонов, не участвует в интенсивном теплообмене. Визуальное сопоставление площадей верхних зон между отметками 7 и 8 на указанных рисунках показывает, что площадь интенсивной теплопередачи в воду от ДАМ (1с) даже меньше, чем от СПМ (1а). В целом картина распределения ТП в воду аксиально-симметрична. В структуре ТП от мишени в гелий (1d) отметим два основных отличия. Во-первых, поток гелия нарушает аксиальную симметрию в структуре ТП, несмотря на наличие такой симметрии в модели. Как это происходит показано на рис. 1b и 1с, где изображены и ТП от мишени, и потоки гелия над мишенью в сечении гелиевой полости плоскостью симметрии. Во-вторых, в интенсивном теплообмене участвует заметная часть новой поверхности с примерно продольным обтеканием гофров потоком гелия. Тепло в гелий на этих участках наиболее интенсивно отдают как раз хребты мишени и прилегающие к ним склоны гофров. Остальная часть поверхности мишени гораздо хуже передаёт тепло в гелий из-за его весьма специфического течения с застойными зонами и завихрениями. На рис. 1d это зоны между отметками 1 и 6.

Причина разнонаправленной реакции ТП от подложки из титана и от мишени на переход к ДАМ обусловлена резким снижением теплопередачи внутри подложки и в теле мишени при таком переходе. Действительно, при переходе от СПМ к ДАМ происходит ожидаемый рост площади охлаждения водой и гелием, но при этом гофры становятся тоньше в 1.9 раза, чем соответствующий слой в плоской подложке СПМ, и во столько же удлиняется путь для передачи тепла по более тонкому склону гофра в направлении от центра к периферии. Совместное действие двух последних факторов уменьшает внутренние перетоки тепла между долинами и хребтами гофрированного рельефа как в подложке, так и в мишени в  $1.9 \times 1.9 = 3.61$  раза. Подчеркнём, что в данной оценке имеется в виду теплопередача по материалу подложки посредством механизма теплопроводности:

толщина теплопроводящего слоя становится меньше, а фактический путь для тепла – во столько же раз больше. В подложке на фоне низкой теплопроводности титана это приводит к сильному ослаблению перераспределения тепла в теле подложки (см. рис.1с). В мишени более высокая теплопроводность Mo63% заметно сглаживает отмеченную проблему с внутренним перераспределением тепла. В мишени Mo63% дополнительная площадь более эффективно участвует в теплопередаче, а в титановой подложке она фактически отстранена от этого из-за недостаточной теплопроводности титана. В результате критический ток в ДАМ с титановой подложкой формально должен быть даже ниже критического тока в СПМ на указанные выше 9%. Обращаем внимание на то, что приведенные данные относятся к титану с теплофизическими характеристиками из библиотеки программы ANSYS [10]. У этого варианта титана теплопроводность минимальна (см. табл.1). В табл.2 приведены аналогичные данные по максимальным значениям ТП в воду также для двух других вариантов подложек из титана с большей теплопроводностью [11, 12]. Эти данные не меняют общего вывода: переходить от СПМ к ДАМ ради символического повышения критического тока, достижимого только на мишенях с подложками из максимально чистого титана [12], с практической точки зрения явно нецелесообразно.

Этот результат побудил нас проанализировать «упрощенный» ПГМ-вариант модели с титановой подложкой, гофрированной вместе с мишенью со стороны контакта с гелием, но плоской со стороны контакта подложки с водой. В такой модели мы стремились устранить проблемы с водяным охлаждением гофрированного рельефа путём отказа от него, сохранив «локальную наклонность» только со стороны мишени.

Как и ожидалось, контуры ТП в ПГМ-модели оказались близкими по характеру к тому, что мы наблюдали на рис.1а для ТП в воду и на рис.1d для ТП в гелий. Сами контуры мы для краткости опускаем. Соответствующие числа в табл. 2 показывают, что максимальное значение ТП в воду для ПГМ при переходе от СПМ уменьшилось с  $1.28 \times 10^6$  до  $1.11 \times 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>, т.е. примерно на 13%. Неожиданным оказалось заметное увеличение максимального значения ТП в гелий с  $3.85 \times 10^5$  до  $4.86 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, т.е. на 26%. Одновременно при переходе от СПМ к ПГМ интегральный ТП в воду уменьшился с 129 до 108 Вт, т.е. на 21 Вт, а интегральный ТП в гелий при этом вырос на 18 Вт с 25 до 43 Вт т.е. почти на столько же. Баланс тепла при этом не нарушился: недостающие 3 Вт с воды по разным каналам «ушли» в наружное кольцо. Интересно, что дополнительные 18 Вт интегрального теплопритока в гелий (а это 72% от исходных 25 Вт) привели к росту температуры мишени всего лишь на 4°C (конкретные числа см. в табл. 2). Это следствие благоприятного сочетания относительно высокой теплопроводности материала мишени с гофрированием её поверхности.

Уменьшение на 13% максимального значения ТП в воду, а, следовательно, и формальное увеличение критического тока для ПГМ с титановой подложкой, происходящее на фоне практически неизменной температуры мишени, скорее всего не стоит потенциальных трудозатрат на переход от СПМ к ПГМ. Таким образом, ни один из исследованных вариантов ЛНМ с титановой подложкой – ни ДАМ, ни ПГМ, не даёт технологически значимого выигрыша в критическом токе по сравнению с СПМ.

На рис. 2 приведены аналогичные контуры ТП для ЛНМ с медными подложками: для СПМ при токе протонов 10 мкА и для ДАМ при токах 10 и 15.2 мкА. На рис. 2с и 2е отчётливо видно, что в медной подложке ДАМ большая часть новой поверхности участвует в интенсивном теплообмене с водой. В этом главное отличие от того, что наблюдалось на рис.1с для мишеней с титановой подложкой. Причём, наиболее интенсивно отдающие тепло участки поверхности медных гофров расположены как раз вблизи хребтов и на обращённых к центру склонах. Контуры с ТП в воду и гелий при токе протонов 15.2 мкА добавлены на рис.2 чтобы наглядно показать возможность увеличения максимального значения тока протонов в ДАМ с медной подложкой в 1.52 раза по сравнению с аналогичным значением для СПМ при токе 10 мкА. Действительно, при переходе от СПМ к ДАМ максимальное значение ТП в воду от медной подложки при токе

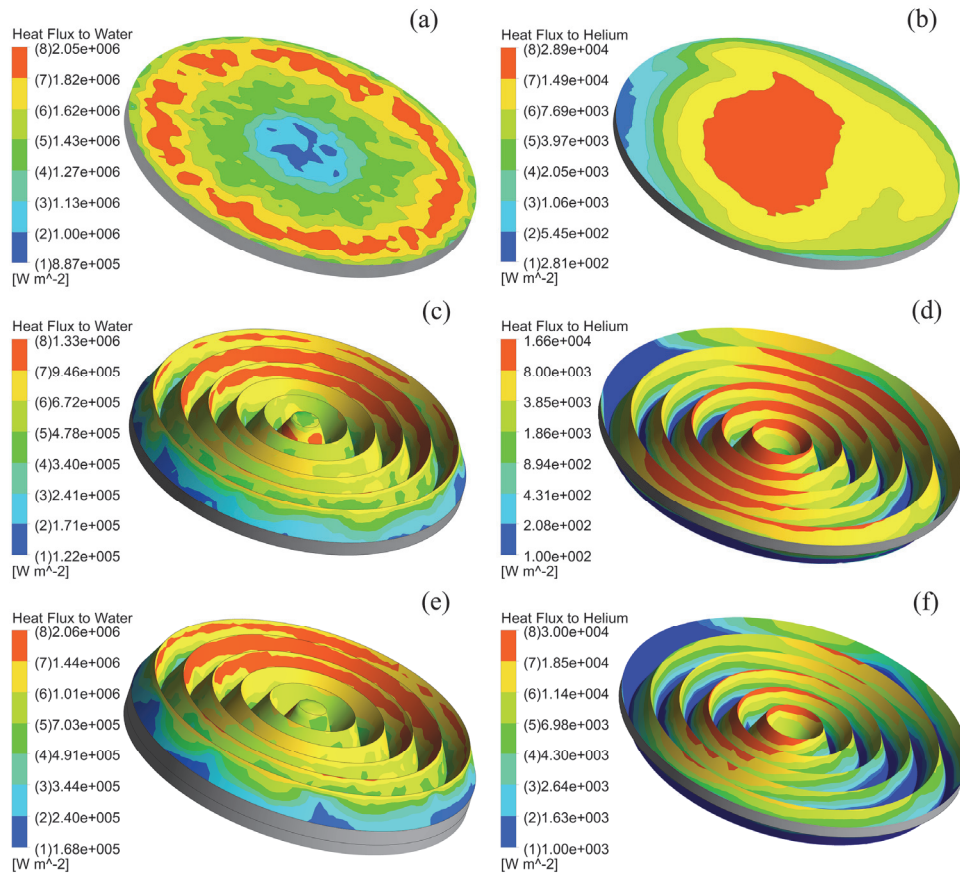


Рис.2. Контуры распределения тепловых потоков в воду и гелий для СПМ и ДАМ с медными подложками: а – ТП в воду из подложки для СПМ; б – ТП в гелий из мишени Мо63% для СПМ; с и е – ТП в воду для ДАМ; д и ф – ТП в гелий для ДАМ. Ток протонов на контурах от а до д равен 10 мкА. Ток протонов на контурах е и ф равен 15.2 мкА. На контурах с – ф отчетливо видно, что дополнительная площадь контакта медной подложки с водой и гелием, образовавшаяся при переходе от СПМ к ДАМ, практически полностью участвует в интенсивном теплообмене как с водой, так и с гелием.

протонов 10 мкА уменьшается в 1.52 раза с  $2.05 \times 10^6$  (2a) до  $1.33 \times 10^6$  Вт/м<sup>2</sup> (2c). Особенно важно, что характер теплопередачи в воду и гелий для ДАМ при увеличении тока с 10 до 15.2 мкА практически не изменяется. Таким образом, число 1.52 можно считать «тепловой» эффективностью ДАМ с медной подложкой.

Отметим, что при переходе от СПМ к ДАМ с медной подложкой происходит геометрический прирост площади в 2.4 раза (исходные числа см. в табл.1), что даже больше, чем прирост площади в 1.9 раза для мишеней с титановыми подложками. В случае с медной подложкой коэффициент снижения теплопередачи в материале гофра равен  $2.4 \times 2.4 = 5.76$ , вместо 3.61 для титановой подложки. То, что итоговая теплопередача поперёк гофров в данном случае всё же лучше, чем в случае с титановой подложкой, является следствием теплопроводности меди, которая более, чем в 50 раз превышает теплопроводность титана (точные значения см. в табл.1). В этом заключается главная причина того, что большая часть новой поверхности медной подложки ДАМ участвует в интенсивном теплообмене с водой. На локально-наклонных мишенях с медной подложкой проявилась ещё одна причина для снижения тепловой эффективности гофрированного рельефа – гидродинамическая. Для иллюстрации данного тезиса обратимся к анализу контуров 2с и 2е. На них отчетливо видно, что склоны гофров, обращённые к центру подложки, более интенсивно отдают тепло, чем склоны, обращенные наружу. Противоположные склоны гофров для потока воды оказываются, как бы в «тени» хребтов и хуже передают тепло в воду. Неравноценность поверхности гофров с точки зрения теплопередачи наблюдается и в гелии: лучше всего передают тепло в гелий те участки гофров, где поток гелия движется примерно вдоль них (см. на контуры 2d и 2f), хуже всего – фрагменты гофров в окрестности входа и выхода потока гелия.

Таким образом, снижение «тепловой» эффективности гофрированного рельефа, по сравнению с геометрическим приростом площади охлаждения для предложенных вариантов ЛНМ, неустранимо при существующей системе охлаждения и происходит одновременно по нескольким причинам.

Проведенный анализ проблем с ТП в воду и гелий в рассмотренных вариантах ЛНМ показал, что во всех вариантах ЛНМ с медной подложкой формально можно было бы отказаться от потока гелия в охлаждении мишени за счёт его байпасирования. Действительно, только 1 из 180 Вт рассеивается непосредственно в гелий (см. табл.2). Однако, мы не рекомендуем этого делать, поскольку в системе охлаждения мишенного модуля Nirta Solid Compact Model TS06 гелий является для мишени не только теплоносителем, а ещё и нейтральной газовой средой, причём этот же поток гелия используется также и для охлаждения выходного окна протонного пучка.

### *3.3. Распределение установившихся температур на мишенях и на подложках*

На рис.3 изображены контуры распределения температур мишеней и титановых подложек для СПМ и ДАМ при токе протонов 10 мкА. В СПМ (3b) и в ДАМ (3d) заметна утрата центральной симметрии температурных полей мишени Мо63%, обусловленная сравнительно сильной тепловой связью мишени с потоком гелия: из 45 Вт, выделяющихся в мишени, 25 Вт, т.е. больше половины, рассеивается непосредственно в гелий (см. табл.2). При переходе от СПМ к ДАМ

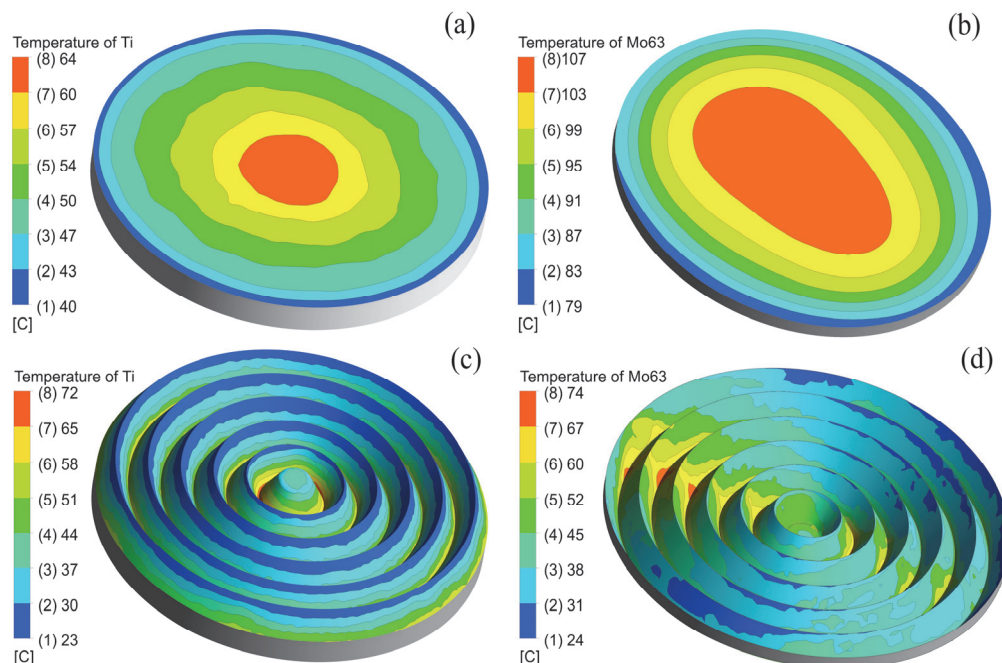


Рис.3. Контуры распределения температур титановых подложек и мишеней для СПМ и ДАМ при токе протонов 10 мкА: а – температура контактирующей с водой титановой подложки для СПМ, б – температура контактирующей с гелием мишени Мо63% для СПМ, с – температура титановой подложки для ДАМ и д – температура мишени Мо63% для ДАМ. Примечательно, что значительная часть поверхности титановой подложки в воде для ДАМ заметно холоднее, чем для СПМ, хотя небольшой участок с наиболее высокой температурой находится именно на ДАМ.

максимальное значение температуры титановой подложки со стороны воды слегка возрастает с 64 (3а) до 72°С (3с). Такое температурное поле на поверхности титановой подложки установилось из-за отмеченной в предыдущем разделе малой теплопроводности титана. Значение максимальной температуры мишени Мо63%, как и ожидалось, уменьшается при переходе от СПМ к ДАМ с 107 (3б) до 74°С (3д), т.е. на 33°С. Причина снижения максимальной температуры Мо63% в ДАМ кроется в совместном влиянии относительно большой теплопроводности материала мишени и дополнительной площади охлаждения в гелии за счёт гофрирования. Отмеченное снижение максимальной температуры мишени может представлять интерес и с технологической точки зрения. На рис.4 изображены контуры распределения температур мишеней и медных подложек для СПМ при токе 10 мкА и ДАМ при токах протонов 10 и 15 мкА. На мишени с медной подложкой специфической асимметрии температурных полей мишени Мо63%, вызванной потоком гелия не наблюдается. Это следствие того, что тепловой режим мишени в данном случае практически полностью определяется хорошо проводящей тепло симметричной медной подложкой: из 45 Вт, выделяющихся в мишени, только 1 Вт рассеивается непосредственно в гелий, остальное тепло идёт в подложку и её наружное кольцо (числа см. в табл.2), которые имеют аксиально-симметричное устройство и такое же охлаждение. При переходе от

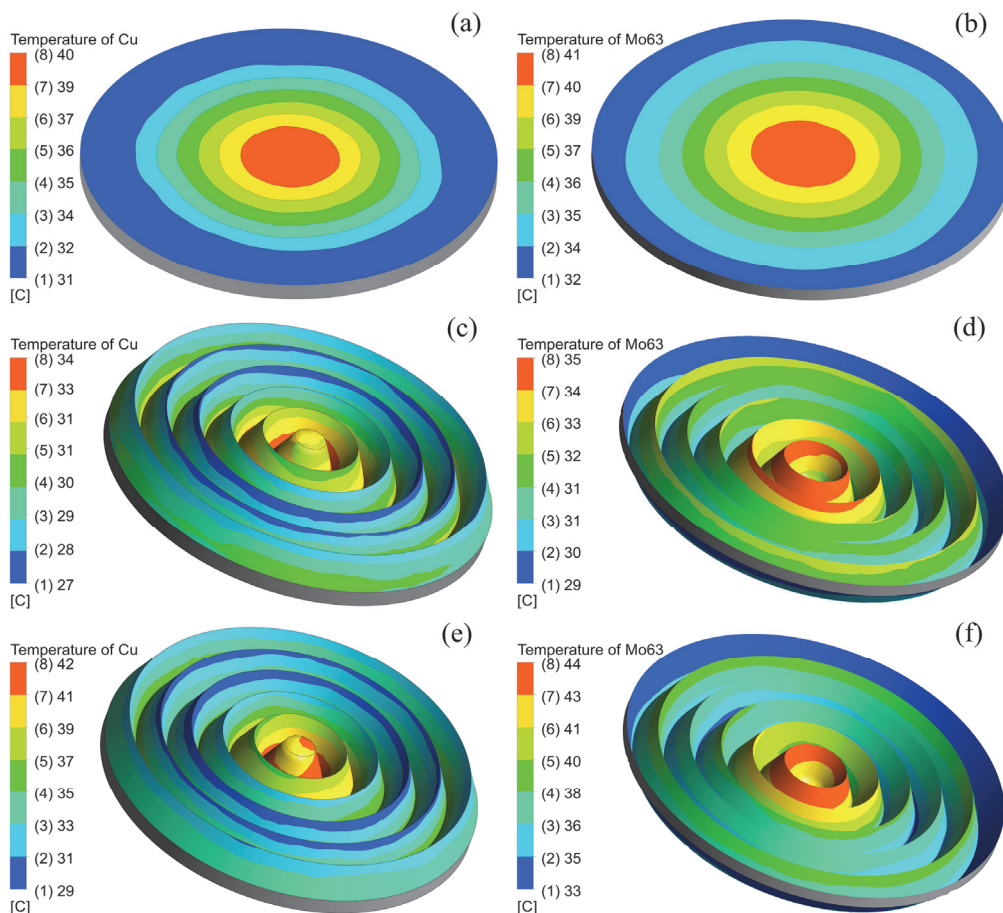


Рис.4. Контуры распределения температур медных подложек и мишеней для СПМ и ДАМ: а – температура контактирующей с водой медной подложки для СПМ; б – температура контактирующей с гелием мишени Мо63% для СПМ; с и е – температуры титановых подложек для ДАМ; д и ф – температуры мишеней Мо63% для ДАМ. Ток протонов на контурах от а – д равен 10 мкА. Ток протонов на контурах е и ф равен 15.2 мкА. Примечательно, что при токе 15.2 мкА температурные поля для ДАМ количественно практически сравниваются с соответствующими температурными полями для СПМ, но при токе 10 мкА. Специфической асимметрии температурных полей мишени Мо63%, вызванной потоком гелия не наблюдается.

СПМ к ДАМ максимальные значения температур медной подложки и мишени Мо63% уменьшаются на 6°C, что является положительным по характеру, но чисто символическим по величине результатом. С практической точки зрения более важно то, что в мишенях с медными подложками максимальные температуры изначально заметно ниже, чем максимальные температуры в любых мишенях с титановыми подложками (исходные числа см. в табл.2). Таким образом, если нет каких-то специфических ограничений на использование мишеней с медными подложками, то лучше использовать именно их – получится двойной выигрыш и по температуре мишени, и по возможности повысить предельный ток облучения.

#### 4. Заключение

Концепция эффективного перехода от стандартных плоских мишеней к локально-наклонным мишеням имеет многоаспектный характер и не ограничивается только коэффициентом геометрического увеличения площади охлаждения в результате такого перехода. Она также зависит от выбранной модели мишени, теплофизических свойств материалов и параметров системы охлаждения. В частности, при переходе от СПМ к ДАМ с медной подложкой происходит геометрический прирост площади в 2.4 раза, однако учёт остальных перечисленных выше факторов приводит к снижению этого «идеального» результата до значения 1.52, что составляет примерно 60% от него. Во всех вариантах ЛНМ с медной подложкой только 1 из 180 Вт рассеивается непосредственно в гелий (см. табл.2). Несмотря на столь малый вклад потока гелия в охлаждение мишени мы рекомендуем сохранить его и для ЛНМ с медной подложкой, поскольку в системе охлаждения мишенного модуля Nirta Solid Compact Model TS06 гелий является для мишени не только теплоносителем, а ещё и нейтральной газовой средой, причём этот же поток гелия используется также для охлаждения выходного окна протонного пучка.

Если говорить об эффективности перехода от стандартных плоских мишеней (СПМ) к локально-наклонным мишеням (ЛНМ) с точки зрения снижения температуры молибденовой мишени при равных условиях, то оба варианта ЛНМ с подложками из титана и меди можно формально признать эффективными. Однако, в мишенях с медными подложками максимальные температуры изначально заметно ниже. Поэтому, если нет специфических ограничений на использование мишеней с медными подложками, то предпочтительнее использовать именно их. Более того, если рассматривать только снижение температуры мишени, то с практической точки зрения переход от стандартных плоских мишеней к ЛНМ с медными подложками может быть необязательным, так как выигрыш в температуре мишени будет символическим – всего лишь 6°C.

Если под эффективностью перехода от СПМ к ЛНМ понимать возможность повышения допустимого значения тока облучения – критического тока, то мишени с медными подложками демонстрируют лучшие результаты. На таких мишенях возможно увеличение предельного тока облучения в 1.52 раза по сравнению со стандартными плоскими мишенями, что сопоставимо с результатами для мишеней с подложками из ниобия. Этот результат является техническим обоснованием для разработки ЛНМ с подложками из меди и ниобия. В то же время, на локально-наклонных мишенях с подложками из титана увеличения предельного тока облучения за счет гофрирования практически не происходит из-за низкой теплопроводности титана.

Приведены результаты для нескольких конкретных вариантов локально-наклонных мишеней. Они могут быть улучшены за счет дальнейшего совершенствования конструкции ЛНМ и более тщательного подбора материалов. Особый интерес представляет расширение предложенного подхода на мишени с неравносторонними гофрами, где будет максимально увеличена площадь поверхности обращённых к потоку воды склонов, а также на локально-наклонные мишени из никеля, нанесённого на гофрированную подложку из ниобия методом электрохимического осаждения или вакуумного напыления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке МОНКС РА в рамках научного проекта № 21Т-2G279.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **M.A. Rovais, K. Yousefi, K. Ardaneh, M. Mirzaii.** Nukleonika, **56**(4), 283 (2011).
2. **H. Khalafi, A.T. Khotbeh-Sara, F. Rahmani, M.M. Kejani, F. Ghasemi.** 29th Linear Accelerator Conf. LINAC2018, JACoW Publishing, Beijing China, p. 148, 2018.
3. **S.J.C. do Carmo, P.M. de Oliveira, F. Alves.** Appl. Sci., **11**, 10922, (2021).
4. **G. Asova, N. Goutev, D. Tonev, A. Artinyan.** Journal of Physics: Conf. Series, **1023**, 012008, (2018).
5. **S.C. Mun, G.C. Kang, C.M. Kang, J.Y. Kim, K.C. Lee, S. Y. Oh.** Nuclear Engineering and Technology, **56**, 3268 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2024.03.027>.
6. **R. Dallakyan, N. Dobrovolski, A. Melkonyan, I. Sinenko, A. Manukyan, A. Grigoryan.** 18th Workshop on Targetry and Target Chemistry, Abstracts, Whistler, BC, Canada, 54, 2022.
7. **А. Аветисян, Р. Даллакян, Н. Добровольский, А. Григорян, А. Манукян, А. Мелконян, И. Синенко.** Известия НАН Армении, Физика, **59**, 3 (2024).
8. Nirta Solid Compact Model TS06 Operating Manual, ELEX COMMERCE, Belgrade, Serbia, 2010.
9. **A. Avetisyan, R. Avagyan, I. Kerobyan, R. Dallakyan, G. Harutyunyan, A. Melkonyan.** EPJ Web of Conferences **93**, 08001 (2015), <https://isotope.yerphi.am/articles/epj-conferences.pdf>.
10. ANSYS Fluent, <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>.
11. **Y.A. Cengel.** Heat Transfer a Practical Approach. New York: McGraw–Hill, 1997.
12. **C.P. Kothandaraman, S. Subramanyan.** Heat and Mass Transfer Data Book. New Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers, 2007.

## INFLUENCE OF THE TARGET HOLDER MATERIAL ON THE COOLING PROCESSES OF LOCALLY INCLINED TARGETS IN THE NIRTA SOLID COMPACT TARGET MODULE

R. DALLAKYAN, N. DOBROVOLSKI, A. GRIGORYAN,  
A. MANUKYAN, I. SINENKO

The results of numerical modeling of thermal processes in locally inclined targets made of pressed molybdenum powder with holders of titanium and copper are presented. The simulation was conducted to determine the suitability of such targets for irradiation with high-intensity proton beams in the “Nirta Solid Compact Model TS06” target module for producing the medical radioisotope Tc-99m. Calculations were carried out using the Fluid Flow (Fluent) engineering package of the ANSYS Workbench 18.2 software platform on models of targets with axially symmetric corrugations in the irradiation zone. It is shown that the target temperature decreases on locally inclined targets with titanium and copper holders due to corrugation. On targets with copper holders, it is also possible to increase the maximum irradiation current by 1.5 times compared to standard flat targets, comparable with previously obtained results for targets with niobium holders. It has been established that on locally inclined targets with titanium holders, corrugation does not provide a practically significant increase in the maximum irradiation current due to the low thermal conductivity of titanium.

## **ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РАСЧЕТА ФЛЮЕНСА НЕЙТРОНОВ НА КОРПУС РЕАКТОРА ВВЭР-440 ИЗ-ЗА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ В СЕЧЕНИЯХ НЕЙТРОН-ЯДЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

С.А. БЗНУНИ, А.Г. УГУДЖЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: aniugujyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 15 апреля 2024 г.)

Проведена оценка неопределенности расчета флюенса быстрых нейтронов на корпус реактора ВВЭР-440 второго блока Армянской атомной электростанции (ААЭС), вызванной неопределенностями в сечениях нейтрон-ядерных взаимодействий. Применяя метод Монте-Карло, была выделена наиболее значимая область реактора к изменениям в полных сечениях взаимодействия нейтронов. Результаты показали, что основным источником неопределенности флюенса является сечение поглощения нейтронов в области быстрых нейтронов, особенно в водороде. Полученные данные имеют важное значение для оценки долгосрочной безопасности и продления срока эксплуатации реакторов данного типа.

### **1. Введение**

Одной из наиболее важных задач при обеспечении длительной и безопасной эксплуатации ядерных реакторов является оценка остаточного ресурса ключевых систем, конструкций и элементов, необходимых для обеспечения их надежности и безопасности. Среди таких компонентов корпус реактора является важнейшим незаменимым компонентом атомной электростанции, определяющим возможность ее длительной эксплуатации. Накопленный флюенс быстрых нейтронов (интеграл потока нейтронов по времени эксплуатации АЭС) в корпусе ядерного реактора представляет собой один из ключевых механизмов, способных вызвать деградацию механических свойств корпуса реактора. Под воздействием потока быстрых нейтронов корпус реактора подвергается процессу охрупчивания, что приводит к потере прочности [1]. В результате воздействия потока нейтронов атомы вырываются из кристаллической решетки корпуса, что ведет к ухудшению механических свойств его металла. Поэтому накопленный флюенс быстрых нейтронов в корпусе реактора в течение эксплуатации АЭС считается одним из ключевых механизмов, способных ухудшить надежность корпуса реактора. Этот фактор особенно важен для старых реакторов, поскольку в них накопленный флюенс быстрых нейтронов наибольший.

Точное знание накопленного флюенса быстрых нейтронов в корпусе реактора с сопутствующими неопределенностями может позволить повторно продлить уже продленную эксплуатацию реакторов ВВЭР-440. Следовательно, оценка неопределенностей, связанных с моделированием и количественной

оценкой накопленного флюенса нейтронов в корпусе реактора, является критически важной для поддержки принятия решений органами надзора в области ядерной энергетики.

В предыдущих исследованиях [2, 3], на основе эксплуатационных данных ААЭС и данных измерений флюенса нейтронов посредством активационных детекторов на внешней поверхности корпуса реактора ААЭС [4], нами были валидированы модель расчета флюенса на корпус реактора ВВЭР-440 2-ого блока ААЭС, разработанная программой MCNP6 (Monte Carlo N-Particle Transport Code) [5] и модель расчета источника нейтронов для последующего расчета флюенса быстрых нейтронов, разработанная программой PARCS-PATHS (Purdue Advanced Reactor Core Simulator) [6]. Измерения флюенса быстрых нейтронов на внешней поверхности корпуса реактора ААЭС были проведены непрерывным образом в течение одного года в рамках 30-го топливного цикла реактора ВВЭР-440 ААЭС.

Валидация разработанной нами модели расчета флюенса быстрых нейтронов на корпус реактора показала, что предсказанные значения находятся в рамках  $\pm 20\%$ , что является приемлемым для применения их в расчетах обоснования безопасности корпуса реактора [7]. В разных работах были изучены неопределённости в моделированных значениях флюенса быстрых нейтронов из-за неопределённостей в геометрии, материального состава и изотопного состава, источника нейтронов и распределения температуры и плотности в активной зоне, корзине, шахте и корпусе реактора [8–10]. Целью данной работы является оценка неопределённости в моделируемом значении флюенса из-за неопределённостей в сечениях нейтрон-ядерных взаимодействий.

## 2. Описание модели MCNP 6.2 реактора ВВЭР-440

Модель реактора ВВЭР-440 в MCNP 6.2 включает в себя активную зону реактора, выгородку активной зоны, корзину активной зоны, шахту реактора, опускную камеру, наплавку корпуса реактора, корпус реактора, теплоизоляцию реактора и сухую защиту. (см. рис.1). Выгородка активной зоны реактора, как расположенный по периметру активной зоны металлический граненный пояс,

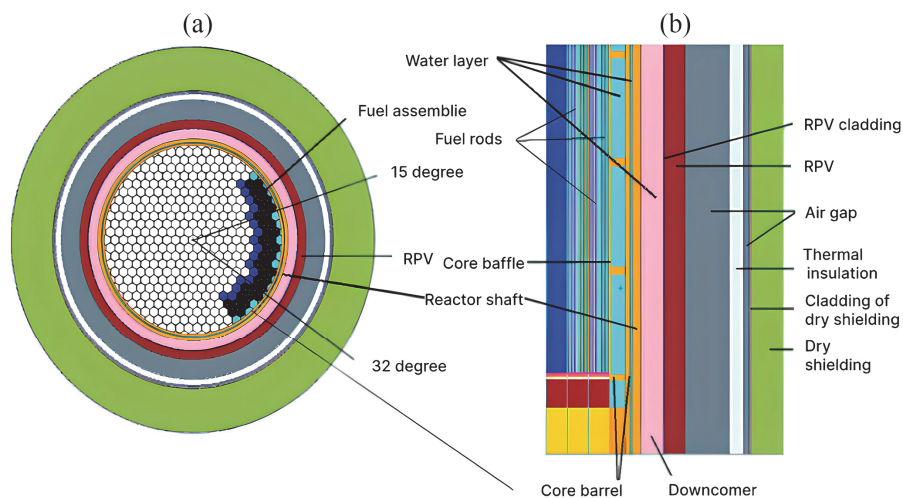


Рис.1. Азимутальное (а) и аксиальное (б) сечения модели расчета флюенса [3].

предназначена для уменьшения неравномерности энерговыделения периферийных тепловыделяющих элементов путем поглощения избыточной энергии.

Первоначальная полная модель активной зоны усечена по азимуту и радиально путем присвоения значений важности для моделирования тех сборок ядерного топлива, которые эффективно влияют на отклик детектора нейтронов. Азимутальное усечение определялось угловым расположением детекторов нейтронной активации. Аксиальные детекторы расположены под углами  $-15, 0$  и  $35^\circ$  (см. рис.1).

Модель радиального усечения основана на анализе зависимости флюенса нейтронов от геометрического расположения топливных кассет. Опыт показывает [3], что нейтроны, испущенные из ядерного топлива, загруженного в центральную часть активной зоны, не вносят существенного вклада в флюенс быстрых нейтронов на внешней поверхности корпуса реактора. На основе сравнения различных моделей активной зоны был сделан вывод, что модель, содержащая ядерное топливо как минимум в двух периферийных рядах для каждого азимутального направления является достаточно точной и вычислительно разумной.

Флюенс быстрых нейтронов на корпус реактора существенным образом зависит от плотности воды как с точки зрения замедления, так и с точки зрения утечки нейтронов из активной зоны реактора. Исходя из этого, ядерное топливо и окружающая его вода по высоте были разделены на 43 расчетные осевые узла, чтобы адекватным образом учитывать аксиальный градиент плотности воды. Вода до и после выгородки активной зоны была разделена на 10 осевых узлов, так как в этих областях градиент плотности воды слабый по сравнению с активной зоной.

Для расчета узловых плотностей/температур соответствующих материалов, которые использованы в модели MCNP6, был проведен нейтронно-физический анализ 30-го топливного цикла ААЭС [11] с помощью кода PARCS-PATHS. Модель реактора ВВЭР-440 ААЭС для анализа топливных циклов, разработанная PARCS-PATHS, была валидирована на основе эксплуатационных данных ААЭС [2].

Временная дискретизация для 30-го топливного цикла была синхронизирована с временными интервалами расчета флюенса нейтронов, чтобы правильно уловить изменения плотности воды в модели из-за изменений мощности реактора.

Сечение взаимодействия для каждого ядра дозиметра взято из Международного файла дозиметрии и термоядерного синтеза реакторов (IRDFF-II) [12].

### 3. Методика оценки и результаты

Для оценки неопределенности флюенса нейтронов на корпусе реактора ААЭС изначально были определены геометрические зоны модели, в которых изменения полного сечения взаимодействий приводит к наибольшему влиянию на расчет флюенса быстрых нейтронов на корпус реактора ВВЭР-440 ААЭС. Для этого отдельно в каждой геометрической части модели полное сечение взаимодействия (упругое и неупругое рассеяние, поглощение, деление и т.д.) было изменено в пределах  $\pm 10\%$ . Результаты расчетов с применением метода Монте-Карло в MCNP6 показали, что наиболее чувствительной частью модели,

имеющей наибольший вклад в неопределенность расчета флюенса быстрых нейтронов на корпус реактора ВВЭР-440 ААЭС, является водный слой в опускной камере реактора (см. рис.2 и 3).

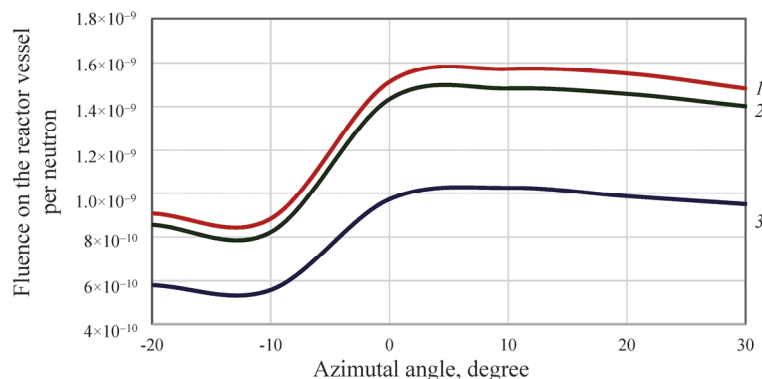


Рис.2. Изменение азимутального распределения флюенса быстрых нейтронов:  
1 – -10%, 2 – Water Downcame , 3 – +10%.

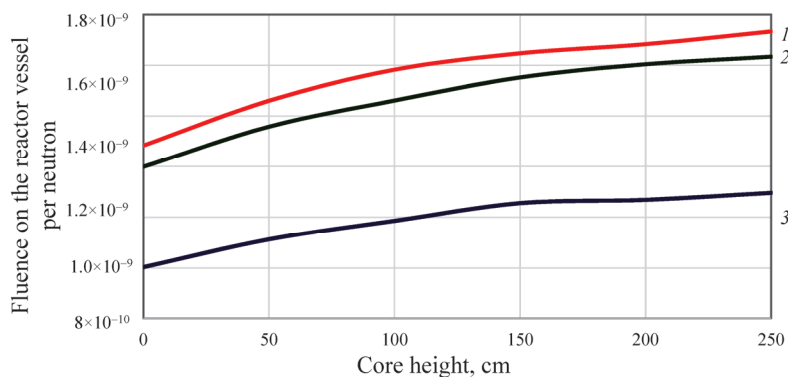


Рис.3. Изменение аксиального распределения флюенса быстрых нейтронов:  
1 – -10%, 2 – Water Downcame , 3 – +10%.

На рис.2 и 3 показаны изменения азимутального и аксиального распределения быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 ААЭС для слоя воды в опускной камере реактора. По сравнению с остальными частями в слое воды в опускной камере изменение полного сечения взаимодействия на -10% показывает весомое положительное изменение расчетного значения флюенса быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 ААЭС.

Это объясняется тем, что вода является хорошим замедлителем нейтронов и имеет наибольшую толщину в опускной камере. Следовательно, увеличение сечения упругого рассеяния нейтронов в расчетной модели приводит к существенному замедлению нейтронов и их выпадению из флюенса быстрых нейтронов. Результаты моделирования методом Монте-Карло с применением MCNP6 показывают, что увеличение сечения поглощения оказывает слабое влияние на результаты расчетов флюенса быстрых нейтронов, поскольку оно существенно меньше сечения рассеяния в области быстрых нейтронов как для водорода, так и для кислорода (см. рис.4).

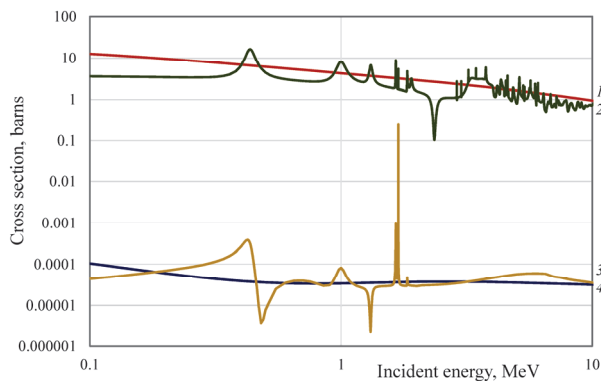


Рис.4. Сечения рассеяния и поглощения нейтронов в водороде и кислороде в области быстрых нейтронов: 1 – сечение рассеяния нейтронов для водорода, 2 – сечения рассеяния нейтронов для кислорода, 3 – сечение поглощения нейтронов для кислорода, 4 – сечение поглощения нейтронов для водорода [13].

Отрицательные вклады в неопределенность расчетов флюенса быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 ААЭС не учитывались, поскольку в анализах безопасности применялся консервативный подход [14]. Результаты анализа средней чувствительности флюенса быстрых нейтронов, рассчитанных на аксиальных и азимутальных активационных детекторах из  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  и  $^{58}\text{Ni}$ , показали, что

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_T} = 0.19\%,$$

где  $\Phi$  – флюенс быстрых нейтронов на корпусе реактора,  $\sigma_T$  – полное сечение взаимодействия нейтронов с водой.

Для проведения оценки средних неопределенностей в сечениях водорода и кислорода была использована актуальная библиотека сечений нейтрон–ядерных взаимодействий ENDF-B/VIII.0 [13]. Результаты оценки представлены на рис.5 и 6. Каждый из этих графиков иллюстрирует значения неопределенностей в сечениях водорода и кислорода в области энергий быстрых нейтронов.

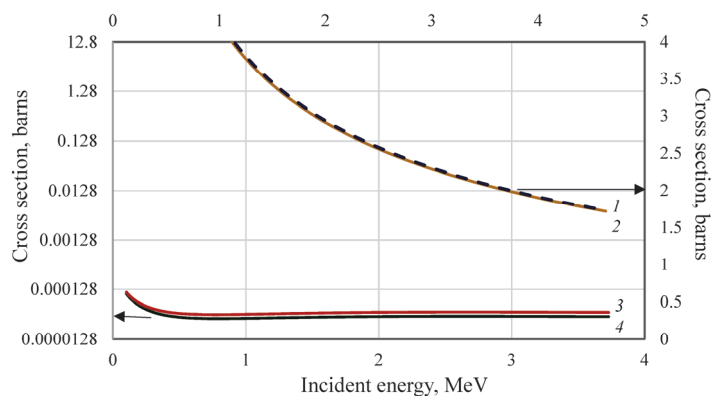


Рис.5. Сечения упругого рассеяния и поглощения нейтронов и их неопределённости в водороде в области быстрых нейтронов (0.1–5 МэВ): 1 (сплошная линия) – сечение поглощения нейтронов – sig, 2 (пунктирная линия) – sig + dsig, 3 – сечение упругого рассеяния нейтронов sig, 4 – sig + dsig.

Неопределенность расчетов флюенса быстрых нейтронов, обусловленная неопределённостями в полном сечении взаимодействия нейтронов с водой, была рассчитана следующим образом.

$$\Delta\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_T} \overline{\Delta\sigma_T} = 0.79\%,$$

где  $\overline{\Delta\sigma_T}$  – суммарная средняя неопределенность в полном сечении взаимодействия нейтронов с водой.

Как видно из рис.5 и 6, основным вкладом в неопределённость расчетов флюенса быстрых нейтронов является неопределённость в сечении поглощения нейтронов в области быстрых нейтронов. Ключевым фактором является сечение поглощения нейтронов в водороде.

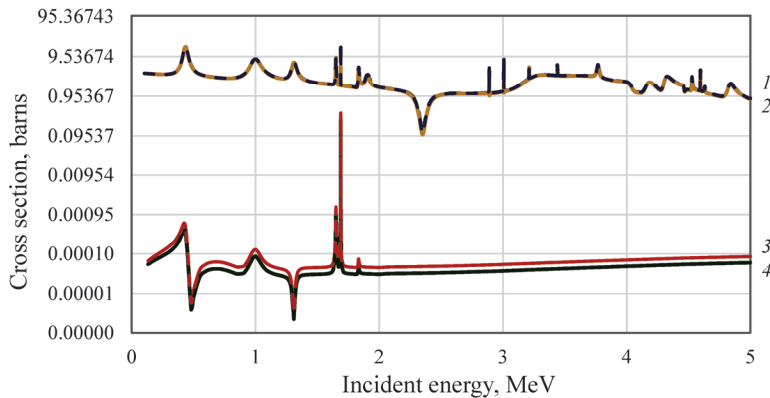


Рис.6. Сечения упругого рассеяния и поглощения нейтронов и их неопределенности в кислороде в области быстрых нейтронов (0.1–5 МэВ): 1 (сплошная линия) – сечение упругого рассеяния нейтронов sig, 2 (пунктирная линия) – sig + dsig, 3 – sig + dsig, 4 – сечение поглощения нейтронов sig.

#### 4. Заключение

С применением метода Монте-Карло была выявлена область реактора ВВЭР-440, в которой расчетный флюенс быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 ААЭС наиболее чувствителен к значениям полного сечения нейтрон–ядерных взаимодействий. На основе этого была оценена неопределенность расчета флюенса быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 ААЭС, обусловленная неопределённостями в полном сечении взаимодействия нейтронов. Она составляет 0.79%.

Неопределённость расчета флюенса быстрых нейтронов на корпусе реактора ВВЭР-440 в основном обусловлена неопределённостью в сечении поглощения нейтронов в области быстрых нейтронов, в частности, неопределённостью сечения поглощения нейтронов в водороде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G.R. Odette, G.E. Lucas. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, **53**, 18 (2001).
2. A. Ugujyan. Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), **58**, 205

- (2023).
3. **S. Bznuni, A. Ugujyan, A. Amirjanyan, P. Kohut.** Nuclear Science and Engineering, 2023.
  4. Измерение активности нейтронно-активационных индикаторов, облученных у внешней поверхности стенки корпуса реактора энергоблока №2 ААЭС, Отчет № 109.1-71BH-19, Национальный исследовательский центр Курчатовский Институт (2019).
  5. **J.T. Goorley et al.** MCNP6TM User's Manual, Los Alamos National Laboratory (2013).
  6. **T. Downar, A. Ward, V. Seker, N. Hudson.** PARCS, v3.4.2 (2023).
  7. Calculational and Dosimetry Methods for Determining Pressure Vessel Neutron Fluence, Regulatory Guide 1.190, U.S. Nuclear Regulatory Commission (2001).
  8. Расчет потоков нейтронов, 2-ой блок ААЭС, Отчет 270-P-009, Гидропресс (2016).
  9. **A. Haghighat, M. Mahgerefteh, B. Petrovic.** Nucl. Technol., **109**, 54 (1995).
  10. **M. Todosow, J. Carew, P. Kohut.** Evaluation of Selected Approximations Used in Pressure Vessel Calculations Trans. Am. Nucl. Soc., **46**, 658 (1984).
  11. ANPP 30th Fuel Cycle Neutronics Analysis Report, ANPP, Metsamor (2018).
  12. **A. Trkov, P.J. Griffin et al.** IRDFF-II: A New Neutron Metrology Library. Special Issue of Nuclear Data Sheets, **163**, 1-108, (2020).
  13. **D. Brown, M.B. Chadwick, R. Capote, et all.** ENDF/B-VIII.0: The Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO–project Cross-Sections, New Standards, and Thermal Scattering Data, Nuclear Data Sheets, **148**, 1-142 (2018).
  14. Deterministic Safety Analysis for Nuclear Power Plants, IAEA Safety Standards Series No. SSG-2 (Rev.1) (2019).

## ASSESSMENT OF UNCERTAINTY IN THE CALCULATION OF NEUTRON FLUENCE ON THE VVER-440 REACTOR VESSEL DUE TO UNCERTAINTIES IN NEUTRON–NUCLEAR INTERACTION CROSS–SECTIONS

S. BZNUNI, A. UGUJYAN

An assessment of the uncertainty in the calculation of fast neutron fluence on the reactor vessel of the second unit of the Armenian Nuclear Power Plant (ANPP) was conducted, considering uncertainties in neutron–nuclear interaction cross-sections. By employing the Monte Carlo method, the most sensitive region of the reactor to changes in neutron interaction cross-sections was identified. The results indicated that the primary source of fluence uncertainty lies in the neutron absorption cross-section in the fast neutron region, particularly in hydrogen. These findings hold significant importance for the long-term safety assessment and life extension of reactors of this type.

## СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ВЫТЯНУТОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ

М.В. АЙРАПЕТЯН\*, А.Ж. МУРАДЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: mhayrapetyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 9 апреля 2024 г.)

Рассмотрены стационарные состояния электрона в наноразмерной полупроводниковой квантовой точке сфероидальной формы глубокого задерживающего потенциала. Дискретный энергетический спектр и соответствующие волновые функции очень чувствительны к удлинению сфероида, особенно в области высоких значений эксцентриситета. Основное внимание в работе уделено выявлению закономерностей радиально-углового распределения волновых функций электронов, которые должны играть важную роль в угловом распределении фотонов, излучаемых квантовой точкой.

### 1. Введение

Квантовые точки (КТ) – это наноразмерные структуры в полупроводниковых гетероструктурах или коллоидных растворах, в которых движение носителей тока (электронов и дырок) пространственно ограничено [1–3]. Размеры КТ соизмеримы с длиной волны де Бройля внутреннего электрона или с боровским радиусом экситона. Поэтому в КТ возникает дискретный энергетический спектр частиц. Поскольку энергии состояний зависят от формы и размеров КТ и определенным образом управляемы, КТ широко используются в электронике и оптике, квантовых вычислениях, биосенсорах и других областях [4, 5]. Важно также использование КТ в качестве источников однофотонного света, что вызывает необходимость изучения энергетического спектра квантовой частицы в КТ и ее излучательных характеристик в условиях, близких к реальным [6, 7]. При изучении этих вопросов важным параметром, характеризующим КТ, помимо глубины ограничивающего потенциала (ширины запрещенной зоны окружающей среды), является ее форма.

В начальных исследованиях форма КТ предполагалась сферической, но в дальнейшем, в связи с развитием технологий синтеза и управления КТ в поле зрения появились также сфероидальная, линзовидная, пирамидальная и конусообразная формы [8–10]. Здесь, как правило, используются приближенные методы – вариационный метод, теория возмущений, адиабатическое приближение и др. [11–14]. Отметим, что сфероидальная форма КТ допускает, как минимум – в одночастичном приближении, точное аналитическое решение задачи [15].

В настоящей работе изучается пространственно-угловое распределение волновых функций электрона в вытянутой КТ, например, GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As. Уже при

линейных размерах 10–15 нм, представляющих основной интерес, нижние энергетические уровни находятся глубоко в потенциальной яме КТ, что дает возможность ограничиться моделью бесконечно глубокого потенциала. Выявлены и физически прокомментированы закономерности изменения энергетического спектра и пространственно-углового распределения волновой функции электрона в зависимости от параметров задачи. Некоторые характерные закономерности проиллюстрированы графически.

## 2. Вытянутая сфероидальная КТ и уравнение Шредингера

Рассмотрим задачу в вытянутых сфероидальных координатах  $(\xi, \eta, \phi)$  [16], что позволяет точно учесть граничные условия на поверхности КТ и тем самым определить энергетический спектр и волновые функции электрона в КТ. Их связь с декартовыми координатами задается формулами

$$x = f\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi, \quad y = f\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi, \quad z = f\xi\eta, \quad (1)$$

где  $2f$  – межфокусное расстояние,  $1 \leq \xi < \infty$ ,  $-1 \leq \eta \leq 1$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ . Переменную  $\xi$  называют радиальной переменной,  $\eta$  – угловой переменной, а  $\phi$  является азимутальным углом. Нетривиальный характер преобразований (1) можно увидеть уже в том, что при  $f=0$ , то есть при попытке перехода непосредственно от сфероида к сфере, все декартовы координаты тождественно обращаются в нуль.

Если потенциал внутри КТ считать постоянным (и независимым от спина электрона), то сфероидальные переменные в уравнении Шредингера разделяются, и его решение  $\Psi(\xi, \eta, \phi)$  можно искать в виде произведения функций по каждой из этих переменных:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = R(\xi)S(\eta)\Phi(\phi), \quad (2)$$

Азимутальная часть волновой функции имеет обычный для потенциалов с аксиальной симметрией вид  $\Phi(\phi) = (2\pi)^{-1} \exp(im\phi)$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Полярно-угловая часть  $S(\eta)$  характеризуется значением азимутального квантового числа  $m$  и целым числом  $l$ , нумерующим уровни центробежной энергии последовательностью  $l \geq |m|$ . То же относится и к радиальной сфероидальной функции  $R(\xi)$ .

Для представляющих интерес волновых функций  $R(\xi)$  и  $S(\eta)$  получаются уравнения одинокого вида:

$$\frac{d}{d\zeta} \left[ (\zeta^2 - 1) \frac{dF_{lm}}{d\zeta} \right] - \left[ \lambda_{lm} + \frac{m^2}{\zeta^2 - 1} + \gamma^2 (1 - \zeta^2) \right] F_{lm} = 0, \quad (3)$$

где (3) в случае радиальной переменной  $\zeta = \xi$  простирается в области  $[1, \infty)$ , а в случае полярной переменной  $\zeta = \eta$  – в области  $[-1, 1]$ .  $\lambda_{lm}$  – параметр разделения уравнения Шредингера по переменным  $\xi$  и  $\eta$ . Энергетический параметр задачи  $\gamma$  определен как  $\gamma = f\sqrt{2m_{\text{ef}} E} / \hbar$ , где  $m_{\text{ef}}$  – эффективная масса электрона.

Обозначим через  $R_s$  радиус сферы, эквивалентной по объему сфероиду, и на его основе введем энергетический масштабный параметр  $E_{\text{scale}} = \hbar^2 / 2m_{\text{ef}} R_s^2$ . Фокальное расстояние сфероидов  $f$  выражается через радиус  $R_s$  и эксцентриситет сфероидов  $\varepsilon$  соотношением  $f = \varepsilon R_s / \sqrt{1 - \varepsilon^2}$ . Значение переменной  $\xi$  для поверхности КТ обозначим через  $\xi_0$ . Оно связано с эксцентриситетом сфероидов по закону  $\varepsilon = 1 / \xi_0$ . В результате волновая функция задачи запишется в виде [15]:

$$\Psi(\xi, \eta, \phi) = \begin{cases} C S_{lm}^{(1)}(\gamma, \eta) R_{lm}^{(1)}(\gamma, \xi) e^{im\phi}, & 1 \leq \xi \leq \xi_0 \\ 0, & \xi > \xi_0 \end{cases}, \quad (4)$$

где  $C$  – нормировочная постоянная и использованы принятые в программе Wolfram Mathematica обозначения:  $S_{lm}^{(1)}$  – угловая вытянутая сфероидальная функция I рода,  $R_{lm}^{(1)}$  – радиальная вытянутая сфероидальная функция I рода. Тогда разрешенные значения энергии электрона при квантовом числе  $m$  и номера центробежного индекса  $l$  определяются из единственного трансцендентного уравнения

$$R_{lm}^{(1)}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \sqrt{\mu}, \xi_0\right) = 0,$$

где  $\mu = E / E_{\text{scale}}$  и параметр  $\gamma$  выражен через эксцентриситет  $\varepsilon$  и энергию  $E$ . Для каждого его решения, нумерованного индексом  $n (= 0, 1, 2, \dots)$ , соответствующая волновая функция определяется по формуле (4), завершая тем самым формальную математическую часть решения задачи.

### 3. Численные расчеты и обсуждение результатов

Прежде чем приступить к изложению численных результатов, отметим, что из физики образования стационарных состояний сразу следует, что с уменьшением объема квантования все уровни энергии повышаются. Поэтому при исследовании зависимости энергетических уровней от формы (эксцентриситета  $\varepsilon$ ) сфероидов объем последнего следует сохранить постоянным [17]. Поведение при этом не всегда оказывается монотонно возрастающим или монотонно убывающим (рис.1). Дело в том, что с увеличением  $\varepsilon$  продольные размеры (вдоль оси  $z$ ) растут, а поперечные (в плоскости  $xOy$ ) – уменьшаются. Первый из них содействует спусканию энергетических уровней, а второй – повышению. Следовательно, результирующее поведение зависит от конкретного радиально-углового распределения. Одно, однако, безусловно: при больших вытянутостях (значениях эксцентриситета) сфероидов уменьшение его поперечных размеров становится все более важным, чем увеличение продольных размеров, и обеспечивает монотонное увеличение всех энергетических уровней, как видно на рис.1. При этом увеличение скорости роста с увеличением главного квантового числа  $n$  объясняется тем, что соответствующие волновые функции электрона в среднем удаляются от центра сфероидов и все больше испытывают деформацию

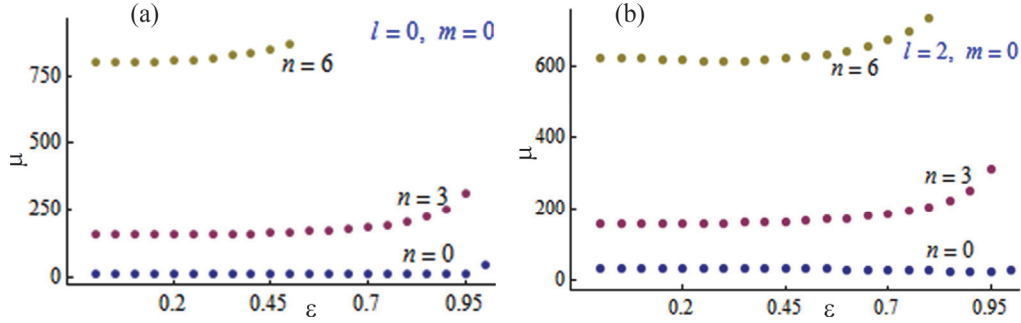


Рис.1. Зависимость энергетических уровней от эксцентриситета вытянутой эллипсоидальной КТ для некоторой последовательности  $n = 0, 3, 6$  энергетических уровней серий  $l = 0, m = 0$  (а) и  $l = 2, m = 0$  (б). В случае (а) уровни энергии монотонно возрастают, одновременно увеличивая скорость роста. В случае (б) при  $n = 0$  и  $n = 6$  закономерность иная: сначала происходит медленное снижение, которое лишь при относительно сильных удлинениях (больших значениях эксцентриситета) переходит в ускоряющийся рост. Прерывание последовательностей точек происходит из-за потери точности численных расчетов.

границы сфероида.

Радиальная волновая функция  $R_{lm}^{(l)}(\gamma, \xi)$  для произвольной степени вытянутости сфероида отлична от нуля на оси симметрии  $\xi = 1$  при отсутствии центробежной энергии с  $l = 0$  и обращается в нуль в случае  $l > 0$  (рис.2). При увеличении азимутального квантового числа  $m$  распределение перемещается к стенкам КТ.

Для физических процессов с участием КТ, помимо характера энергетического спектра и радиального распределения волновой функции по переменной  $\xi$ , важное значение имеет также полярное распределение по переменной  $\eta$ . Это особенно относится к эффективности и угловому распределению излучательных переходов, поскольку накладываются

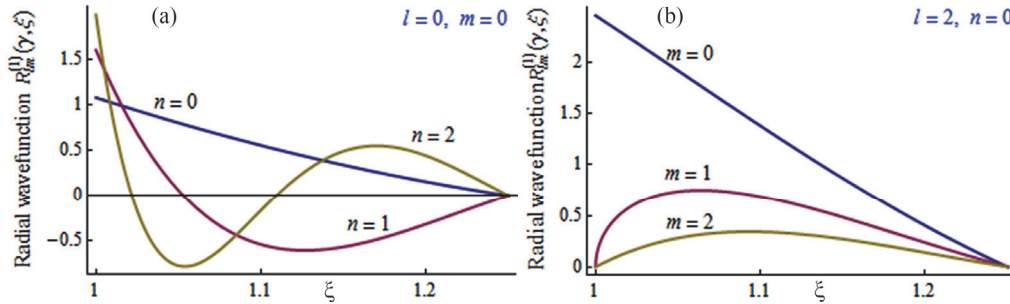


Рис.2. Распределение волновой функции электрона в КТ по переменной  $\xi$ , заменяющей радиальную переменную  $r$  сферической системы координат. Во избежание недоразумений следует отметить, что поскольку элемент объема в системе координат вытянутого сфероида не представляется произведением переменных  $\xi$  и  $\eta$  (а именно:  $dv = f^3(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$ ), то и нормировка волновых функций не происходит в пространствах отдельных переменных  $\xi$  (как и в случае данных графиков) и  $\eta$ , а в их общем пространстве.

распределения волновых функций разных энергетических уровней. В этом случае мы также остаемся в сфероидальных координатах и будем рассматривать угловое распределение на поверхности  $\xi = \text{const}$ .

Как и в случае сферического потенциала, в угловом распределении имеются определенные закономерности, а именно: для азимутального квантового числа  $m$  произвольного  $l$  оно имеет  $l - |m|$  узлов (нулей), как показано на рис.3а,b для граничных значений  $m = 0$  и  $m = 2$  случая  $l = 2$ . Качественно новой является зависимость от главного квантового числа  $n$ : по мере его увеличения угловое распределение сжимается вдоль оси симметрии сфероида, как видно из последовательностей  $n = 0, 3$  и  $6$  на рисунках.

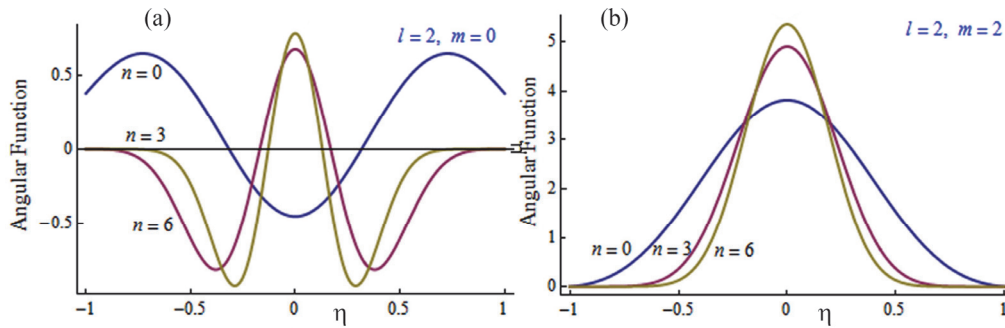


Рис.3. Угловые распределения волновой функции электрона в сфероидальной КТ для сериала  $l = 2$ . Случай (а) соответствует нижней границе  $m = 0$ , случай (б) – верхней границе  $m = 2$ . Для обоих случаев  $\xi_0 = 1.25$  (в единицах фокального расстояния  $f$ ), что соответствует значению эксцентриситета эллипсоида  $\varepsilon = 0.8$

#### 4. Заключение

В настоящей работе исследованы энергетический спектр и радиально-угловое распределение волновой функции электрона в сфероидальной КТ. Качественно новым в этом случае является то, что радиальные и угловые характеристики электронного состояния не являются независимыми, как в случае сферической КТ. В частности, зависимость энергетических уровней от эксцентриситета сфероида при постоянном объеме последнего не всегда монотонно возрастает. Постоянно растущий характер становится обязательным в области относительно больших значений эксцентриситета, поскольку уменьшение поперечных размеров становится более важным для пространственного ограничения волновой функции, чем увеличение продольных размеров для ее высвобождения. С увеличением главного квантового числа радиальное распределение в среднем отдалается к краям КТ, а угловое распределение сжимается вдоль оси симметрии от выпуклых краев к центру сфероида. Также дано качественное объяснение этим закономерностям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета образования и науки МОНКС РА в Лаборатории исследования и моделирования квантовых явлений ЕГУ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs.** Quantum Dots: NanoScience and Technology, Springer Science & Business Media, 2013.
2. **W. Zhoua, J.J. Coleman.** Current Opinion in Solid State and Materials Science, **20**, 352 (2016).
3. Quantum Dots: Emerging Materials for Versatile Applications. N.T. Kalyani, S.J. Dhoble, M.M. Domanska, B. Vengadaesvaran, H. Nagabhushana, A.K. Arof (Ed.), Elsevier Ltd., Woodhead Publishing, Paperback ISBN: 9780323852784, 2023.
4. **V. Chugh, A. Basu, N.K. Kaushik, A. Kaushik, Y.K. Mishra, A.K. Basu.** Materials Today Electronics, **6**, 100067 (2023).
5. **K.E. Sapsford, T. Pons, I.L. Medintz, H. Mattoussi.** Sensors, **6**, 925 (2006).
6. **A. Kress, F. Hofbauer, N. Reinelt, M. Kaniber, H.J. Krenner, R. Meyer, G. Böhm, J.J. Finley.** Phys. Rev. B, **71**, 241304 (2005).
7. **D. Najer, I. Söllner, P. Sekatski, V. Dolique, M.C. Löbl, D. Riedel, R. Schott, S. Starosielec, S.R. Valentin, A.D. Wieck, N. Sangouard, A. Ludwig, R.J. Warburton.** Nature, **575**, 622 (2019).
8. **C.Y. Ngo, S.F. Yoon, W.J. Fan, S.J. Chua.** Phys. Rev. B, **74**, 245331 (2006).
9. **M. Sabaeian, A. Khaledi-Nasab.** Applied Optics, **51**, 4176 (2012).
10. **K. Kadam, S. L. Patil, H. Patil, P. Waifalkar, K. More, R. Kamat, T.D. Dongale.** J. Nano- Electron. Phys., **11**, 01013 (2019).
11. **D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, H.A. Sarkisyan.** J. Contemp. Phys., **48**, 32 (2013).
12. **P. Harrison, A. Valavanis.** Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures, John Wiley @ Sons, Ltd., Chichester, UK, 2016.
13. **M. Alijabbari, A. Mehramiz, A. Mafi.** Superlattices and Microstructures, **133**, 106180 (2019).
14. **J.A. Vinasco, A. Radu, A. Tiutiunnyk, R.L. Restrepo, D. Laroze, E. Feddi, M.E. Mora-Ramos, A.L. Morales, C.A. Duque.** Superlattices and Microstructures, **138**, 106384 (2020).
15. **D.B. Hodge.** J. Math. Phys., **11**, 2308 (1970).
16. Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. M. Abramowitz, I.A. Stegun (Ed.), Dower Publications, Inc., New York, 1970.
17. **A. Bagga, S. Ghosh, P.K. Chattopadhyay.** Nanotechnology, **16**, 2726 (2005).

## STATIONARY STATES OF AN ELECTRON IN A PROLATE SPHEROIDAL QUANTUM DOT

M.V. HAYRAPETYAN, A.Zh. MURADYAN

The stationary states of an electron in a nanosized semiconductor quantum dot of spheroidal shape with a deep confining potential are considered. The discrete energy spectrum and corresponding wave functions are very sensitive to the elongation especially in the region of high eccentricity values. The main attention in the work is paid to identifying the patterns of the radial-angular distribution of electron wave functions, which should play an important role in the angular distribution of photons emitted by a quantum dot.

## **ВЛИЯНИЕ ШУМОВЫХ ИСКАЖЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ФАЗЫ НА ПРОФИЛЬ УЛЬТРАКОРОТКОГО ИМПУЛЬСА**

В. АВЕТИСЯН<sup>1</sup>, М. СУКИАСЯН<sup>1,2\*</sup>, А. АВЕТИСЯН<sup>1</sup>,  
А. КИРАКОСЯН<sup>1</sup>, А. КУТУЗЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт синхротронных исследований CANDLER, Ереван, Армения

\*e-mail: minas.suqiasyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 22 мая 2024 г.)

На основе численных и экспериментальных исследований проведен анализ влияния шумовой составляющей в определении спектральной фазы ультракороткого импульса в задачах восстановления профиля импульса. Рассматривался аддитивный белый шум и было показано, что погрешность восстановления поля становится пропорциональной произведению спектральной амплитуды и погрешности определения спектральной фазы при малых значениях последней. Полученные результаты применены в технике определения спектральной фазы на основе дисперсионного преобразования Фурье. Обсуждались высокая точность метода и возможность его применения как эффективной методики. Экспериментально определены спектральные фазы двухпиковых импульсов, сформированных из лазерного импульса длительностью 120 фс с известной спектральной фазой, и проведена оценка погрешности определения спектральной фазы и восстановления поля импульса.

### **1. Введение**

С продолжающимся ускоренным развитием сверхбыстрой оптики необходимость измерения ультракоротких лазерных импульсов становится все важнее с каждым днем. Существующие методы в некоторых случаях успешно решают задачу определения мгновенной фазы и поля импульса. Однако многочисленные применения ультракоротких импульсов в настоящее время приводят к потребности в разработке более простой, работающей в реальном времени техники определения длительности и частотного чирпа импульса.

Известно, что чирп можно измерять, используя традиционные интерферометрические автокорреляционные измерения второго и третьего порядков. Для обеспечения высокой чувствительности и с целью более точных измерений в работе [1] предложили модифицированную спектральную автоинтерферометрическую технику. Конечно, данная техника более проста в применении по сравнению с итерационными методами определения фазы и не требует дополнительного оборудования, однако профиль импульса очень чувствителен к частотному чирпу и его измерение требует более тонкой техники. С момента генерации ультракоротких импульсов (около 30 лет) предлагалось и демонстрировалось множество методов, однако самой результативной, работающей на сегодняшний

день остается предложенная в 1991 г. группой ученых под руководством Р. Требино FROG-техника в различных современных переработанных и модифицированных вариантах [2]. В частности, эта техника позволяет однозначно определять изменения от импульса к импульсу в пучке: наличие нестабильности профиля и длительности импульсов. Примечательна также продемонстрированная в работе [3] простая волноводная техника, основанная только лишь на численной обработке двух спектров: начального импульса и подвергнувшегося самомодуляции в световоде. Однако отмеченные техники являются непрямыми и требуют итерационных вычислений, что и является их основным недостатком. Прямой техникой определения спектральной фазы считаются SPIDER [4], MIPPS [5], SRSI [6, 7] и др., каждая из которых имеет свою область применения, и вследствие этого они не могут считаться универсальными.

Нами предложена техника измерения спектральной фазы, основанная на дисперсионном преобразовании Фурье (ДПФ) с растяжением по времени [8], которое при дальнейшем применении самореферентным способом дало результаты, находящиеся в хорошем согласии с результатами численного моделирования [9]. В настоящей работе обсуждается точность предложенной нами техники, а также вклад ошибки при определении спектральной фазы в комплексное поле импульса.

## 2. Математическая модель

Для количественной оценки ошибки восстановления профиля импульса применялась следующая формула расчета среднейквadraticной ошибки разницы между реальным полем и восстановленным:

$$\varepsilon = \|E_0(t) - E(t)\| = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} |E_0(t) - E(t)|^2 dt \right]^{1/2}. \quad (1)$$

Согласно теореме Парсеваля (теорема Планшереля) для выявления вклада спектральной фазы, последняя представлена для Фурье-образов полей в следующем виде:

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{2\pi} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{E}_0(\omega) - \tilde{E}(\omega)|^2 d\omega \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Представив здесь шум спектральной фазы в виде  $\varphi(\omega) = \varphi_0(\omega) + \delta\varphi(\omega)$  вариации (ошибки) фазы малыми отклонениями  $\delta\varphi(\omega)$  с учетом первой степени приближения анализа ряда, для  $\varepsilon$  получаем

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{E}_0(\omega) \delta\varphi(\omega)|^2 d\omega \right]^{1/2}, \quad (3)$$

или, что тождественно,  $\varepsilon = 1/2\pi \|\tilde{E}_0(\omega) \delta\varphi(\omega)\|$ . То есть малое  $\delta\varphi(\omega)$  ошибки фазы входит в погрешности характеристики поля в виде произведения с комплексной амплитудой. Это означает ее более весомый вклад в энергонесущую часть поля.

## 3. Численные исследования

В численных исследованиях рассматривались двухпиковые импульсы, имеющие гауссовское распределение. Электрическое поле представлено в виде  $E(t) = A_1 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{t+\tau_1}{\Delta t} \right)^2 \right] + A_2 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{t+\tau_2}{\Delta t} \right)^2 \right]$ , где  $A$  комплексная амплитуда,

$t$  – временная координата,  $\Delta$  – временная характеристика импульса которая на полувысоте связана с длительностью  $T$  импульса выражением  $\Delta t \approx T/1.76$  [1],  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – соответственно временные сдвиги.

Для определения влияния погрешности измерения спектральной фазы лазерного импульса на профиль восстановленного импульса были проведены следующие численные расчеты: формировались двухпиковые импульсы с различными параметрами, вычислялись Фурье-образы этих импульсов, после чего к спектральной фазе прибавлялся некоррелированный белый шум по следующей формуле:  $\varphi(\omega) = \varphi_0(\omega) + \delta\varphi(\omega) = \varphi_0(\omega) + \sigma N$ . Спектральный фазовый шум изменялся в пределах  $(0 - \pi/8)$  значений  $\sigma$ , а  $N$  – принимало случайные значения, лежащие в пределах  $(0-1)$ . Рассматривались различные соотношения вершин (пиков) двухпиковых импульсов. Для сравнения с результатами экспериментальных исследований на рис.1 приведены результаты для соотношений 1:6 при значениях  $\sigma = \pi/8$  и  $\sigma = \pi/16$ .

На рис.1. кривая 1 изображает спектральные фазы двухпиковых импульсов в отсутствие шума, а кривая 2 – содержащие шум. Рисунки отображают полученные результаты для соотношения пиков двухпикового импульса 1:6 при значениях спектральной фазы  $\pi/16$  (рис.1а) и  $\pi/8$  (рис.1б), соответственно.

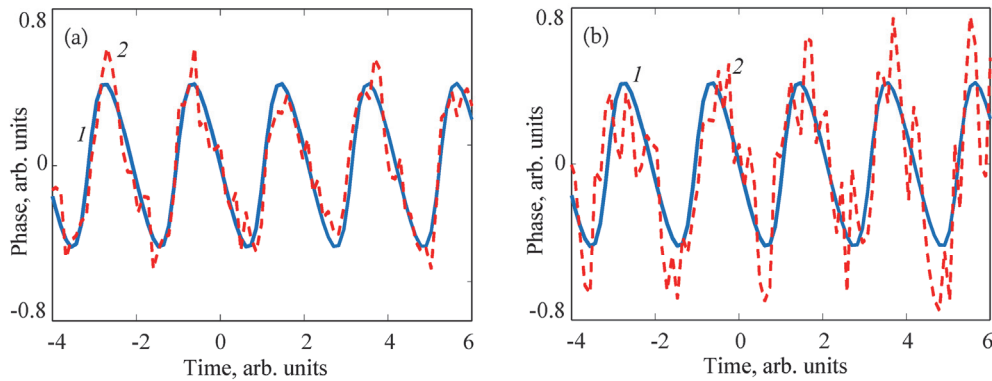


Рис.1. Сравнение спектральных фаз двухпиковых импульсов в отсутствие (кривая 1) и при наличии (кривая 2) шума при соотношении пиков 1:6 для значений (а)  $\sigma = \pi/16$  и (б)  $\sigma = \pi/8$ .

Выполнено также восстановление импульса, имеющего шумовую составляющую в спектральной фазе (рис.2), и для количественного анализа численно определены среднеквадратичные отклонения с применением формулы (3).

Как и ожидалось, отличия в профиле импульсов, несущих в спектральной фазе шумовую составляющую, и без ее наличия растут параллельно увеличению шума. В изображенных на рис.2 результатах при амплитудных значениях шумовых составляющих  $\sigma = \pi/16$  и  $\sigma = \pi/8$  для данных  $\delta\varphi(\omega)$  спектральных фаз двухпиковых импульсов отклонение восстановленного импульса от начального заметно в энергонесущей части импульса, а среднеквадратичные отклонения – значения  $\varepsilon$  – равны 0.04 и 0.09, соответственно.

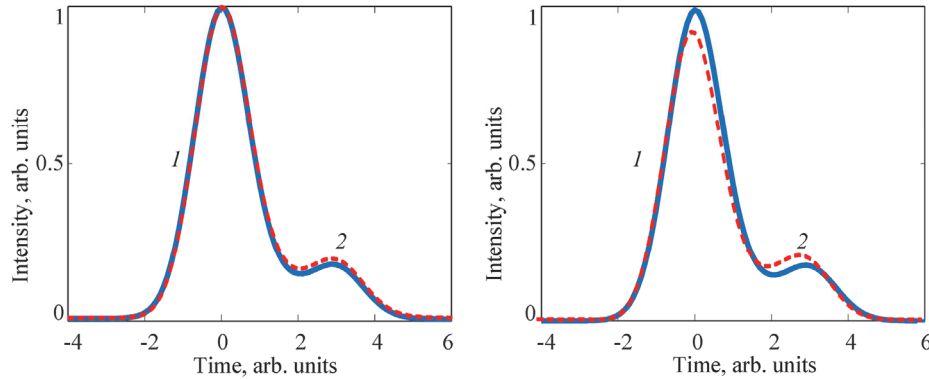


Рис.2. Сравнение начальных (кривая 1) и восстановленных (кривая 2) импульсов при соотношениях пиков 1:6 для значений шума спектральной фазы (a)  $\sigma = \pi/16$  и (b)  $\sigma = \pi/8$ .

#### 4. Метод определения спектральной фазы на основе ДПФ

В технике определения спектральной фазы, основанной на ДПФ, спектральная фаза ультракороткого импульса измеряется на основе подобия спектральной фазы исследуемого импульса и временной фазы спектра, сформированного из исследуемого импульса в дальнем поле дисперсии. Известно, что в дальнем поле дисперсии, когда удлинение импульса имеет большое значение  $-\Delta t/\Delta t_0 \gg 1$ , импульс повторяет форму своего спектра. В наших предыдущих работах, где изучались начальные импульсы с различными амплитудными и фазовыми профилями (колоколообразные, многопиковые, синусоидально-модулированные, со спектрорасширением вследствие фазовой самомодуляции), было показано, что в процессе формирования спектра имеет место воспроизводство спектрального поля импульса во временной области, или ДПФ для всего комплексного поля, и временная фаза спектра воспроизводит первоначальную спектральную фазу с дополнительной параболической составляющей [8, 9].

Нами приводятся результаты экспериментальной реализации этого принципа при изучении процесса формирования спектра для двухпиковых и трехпиковых импульсов, особенно интересных из-за сложного функционального вида их спектральной фазы. Предложенная нами техника измерения спектральной фазы импульса, опираясь на отмеченную особенность формирования спектра, измеряет последнюю с помощью неколлинеарной генерации суммарной частоты (ГСЧ). В частности, лазерным импульсом сканируется сформированный спектр, при этом между ними создаётся временная задержка, и записывается спектр ГСЧ-сигнала в позициях последовательных временных задержек. Зависимость длины центральной волны ГСЧ-спектра от временной задержки представляет собой временной чирп спектра, который состоит из двух частей: первичного неизвестного чирпа и линейного чирпа, который приобретает из-за дисперсии групповых скоростей. В численных расчетах, удаляя эту линейную составляющую записанного чирпа, получаем «спектральный чирп» импульса и, используя всего одно действие интегрирования, имеем спектральную фазу импульса. Эта методика измерения спектральной фазы, будучи основанной на

спектральных записях, свободна от итерационных расчетов и, следовательно, ошибочность метода связана только с записью ГСЧ-спектра и определением длины его центральной волны. Погрешность измерения больше в слабых энергетических областях – на крыльях импульса. А в пиковых областях связана только лишь с разрешением записи спектрометра. В проведенных нами исследованиях разрешение равно 0.05 нм. При спектральной ширине в 10 нм относительная ошибка составляет 0.005 (использовался оптический спектральный анализатор Optical Spectrum Analyzer OSA Ando AQ 6315). Следовательно, можно утверждать, что в энергонесущей части относительная погрешность метода близка к полпроцента. В крыльях импульса, согласно формуле (3) теоретического анализа, ошибка ( $\epsilon$ ) записи входит как произведение амплитуды и  $\delta\varphi(\omega)$ , что предполагает, что в крыльях, вследствие малости энергии, вклад ошибки также будет мал. Показ данного утверждения результатами численного моделирования, приведенными выше, обосновал точность наших экспериментальных результатов, которые были получены при тех же условиях, что и для численного моделирования.

## 5. Эксперимент

Экспериментальная установка состоит из фемтосекундного титан-сапфирового лазера (Coherent Verdi10-Mira 900F) с центральной длиной волны 800 нм, длительностью импульса 120 фс, средней мощностью 1.2 Вт и частотой повторения импульсов 76 МГц; дисперсионной линии задержки (ДЛЗ); автокоррелятора, оптического спектроанализатора (Ando AQ6315), формирователя импульса и микрометрического столика [8, 9]. ДЛЗ состоит из пары дифракционных решеток и отражающего зеркала. Сначала лазерный импульс с помощью полупрозрачного зеркала разделяется на две составляющие. Из одной составляющей формируется исследуемый импульс, который, проходя затем через ДЛЗ, преобразуется в спектр, а другая составляющая проходит через пару находящихся на микрометрическом столике зеркал и используется в качестве сканирующего сигнала. Затем оба пучка фокусируются на кристалл Beta Barium Borate (BBO) толщиной 0.2 мм с целью получения генерации суммарной частоты. Записи спектров сигнала с суммарной частотой для случаев различных временных задержек между сигналами дают зависимость текущей частоты спектра от этих временных задержек. Полученная зависимость представляет собой сумму двух чирпов: начального исследуемого импульса и приобретенного в ДЛЗ. Удаляя линейную составляющую, получаем спектральный чирп исследуемого импульса, при интегрировании которого получим спектральную фазу. На рис.3 представлено сравнение результатов экспериментальных исследований с полученными при численных расчетах.

Сравнение спектральных фаз, определяемых из записанного в эксперименте чирпа, с соответствующими расчетными кривыми показывает, что в центральной, энергонесущей части импульса записи достаточно точны и совпадают с расчетными кривыми. Отклонения, в основном, проявляются в крыльях импульса, что соответствует ранее сделанным выводам.

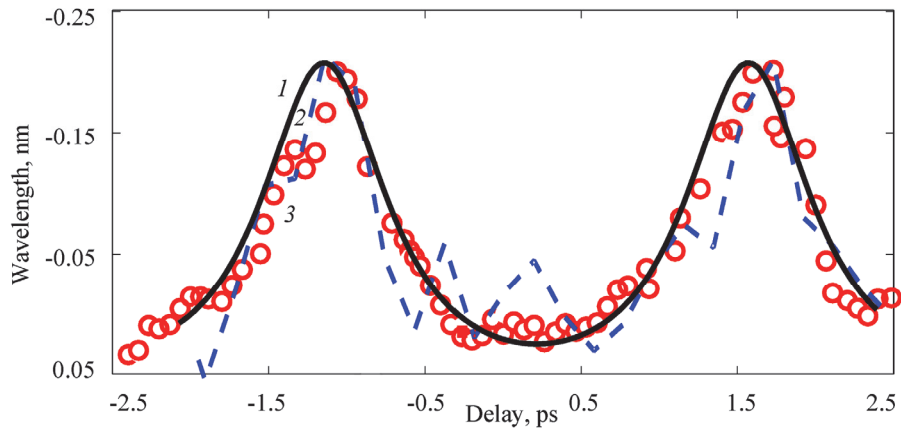


Рис.3. Сравнение расчетных кривых спектральных фаз двухпикового импульса без учета (кривая 1) и с учетом шума (кривая 2) с экспериментальными результатами (кривая 3) при соотношении пиков импульса 1:6.

## 6. Заключение

На основе теоретического анализа и численного моделирования проанализировано влияние шумовой составляющей в спектральной фазе ультракороткого импульса на восстановление профиля импульса. С применением аддитивного белого шума получена погрешность для восстановленного поля 4 и 9% при 3 и 6% спектрального фазового шума, соответственно. Показано также, что ошибки спектрального поля и временного поля равны, следовательно, расчет ошибок спектральных и временных полей равнозначен расчету ошибок интенсивности и фазы. А также показано, что погрешность восстановления поля становится пропорциональна произведению ошибок амплитуды и фазы при малых значениях последней. Полученные результаты применены для оценки погрешности восстановления импульса в технике определения спектральной фазы, основанной на дисперсионном Фурье-преобразовании. Показано, что ошибка измерения chirp при применении этой техники может быть значительной лишь в областях низких интенсивностей, т.е. в крыльях импульса вследствие большого соотношения поле – шум. Эффективность метода доказана исследованием известных импульсов. Экспериментально определены спектральные фазы двухпиковых импульсов с различными соотношениями пиков, сформированных из спектрально-ограниченных импульсов с длительностью 120 фс, и проведена оценка погрешности предлагаемого метода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D.A. Bender, M.P. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae. Opt. Lett., **31**, 1 (2006).
2. R. Trebino, R. Jafari, S.A. Akturk, P. Bowlan, Z. Guang, P. Zhu, E. Escoto, G. Steinmeyer. Appl. Phys., **128**, 171103 (2020).
3. E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, M.Y. Koptev, A.V. Kim. Reports on Progress in Physics, **78**, 113901 (2015).
4. C. Iaconis, I.A. Walmsey. Opt. Lett., **23**, 10 (1998).

5. V.V. Lozovoy, I. Pastirk, M. Dantus. Opt. Lett., **29**, 7 (2004).
6. T. Oksenhendler, S. Coudreau, N. Forget, V. Crozatier, S. Grabielle, R. Herzog, O. Gobert, D. Kaplan. Appl. Phys. B, **99**, 7 (2010).
7. J. Zhu, X. Shen, L. Lin, Z. Si, J. Liu. Rev. Sci. Instrum., **89**, 083109 (2018).
8. M. Sukiasyan, N. Karapetyan, H. Toneyan, A. Kutuzyan, L. Mouradian. Appl. Opt., **58**, 2817 (2019).
9. M. Sukiasyan, A. Kutuzyan. Frontiers in Optics + Laser Science, Technical Digest, LW7G.1, USA, (2020).

## ԱՂՄՈՒԿԱՅԻՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՓՈԽԼԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԵՐԿԱՐՃ ԻՄՊՈՒԼՍԻ ՏԵՍՔԻ ՎՐԱ

Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Մ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,  
Ա. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. ԿՈՒՏՈՒԶՅԱՆ

Հիմնվելով թվային և էքսպերիմենտալ հետազոտությունների վրա, վերլուծվել է գերկարճ իմպուլսի սպեկտրալ փուլի որոշման մեջ աղմուկային բաղադրիչի ազդեցությունը իմպուլսի տեսքի վերականգնման խնդիրներում: Դիտարկվել է աղիտիվ, սպիտակ աղմուկ, ցույց է տրվել, որ դաշտի վերականգնման սխալանքը համեմատական է դառնում սպեկտրալ ամպլիտուդի և փուլի սխալի արտադրյալին, երբ այն փոքր մեծություն է: Ստացված արդյունքները կիրառվել են դիսպերսիոն ֆուրիե փոխակերպման վրա հիմնված սպեկտրալ փուլի որոշման տեխնիկայում: Քննարկվել են մեթոդի բարձր ճշգրտության և որպես արդյունավետ տեխնիկա կիրառելու հնարավորությունը: Էքսպերիմենտալ որոշվել է 120 ֆվ սևողությամբ լազերային իմպուլսից ձևավորված, հայտնի սպեկտրալ փուլ ունեցող, երկգագաթ իմպուլսների սպեկտրալ փուլերը և կատարվել սխալանքի գնահատում:

## IMPACT OF SPECTRAL PHASE NOISE DISTORTIONS ON THE ULTRASHORT PULSE PROFILE

V. AVETISYAN, M. SUKIASYAN, A. AVETISYAN,  
A. KIRAKOSYAN, A. KUTUZYAN

An analysis of the influence of the noise component on determining the spectral phase of an ultrashort pulse in pulse profile reconstruction task was conducted based on numerical and experimental studies. Additive and white noises were considered, and it was shown that the reconstruction error of the field becomes proportional to the product of the spectral amplitude and the error in determining the spectral phase at small values of the latter. The obtained results were applied in the technique of determining the spectral phase based on Fourier dispersion transformation. The high accuracy of the method and the possibility of its application as an effective technique were discussed. The spectral phases of two-peak pulses formed from a laser pulse with a duration of 120 fs with a known spectral phase were experimentally determined, and an assessment of the error in determining the spectral phase and the reconstruction of the pulse field was conducted.

## INFLUENCE OF SELF-FOCUSED ELLIPTICAL LASER BEAM ON SECOND HARMONIC GENERATION IN COLD QUANTUM PLASMA <sup>†</sup>

K. SINGH, K. WALIA \*

Department of Physics, DAV University Jalandhar, India

\*e-mail: keshavwalia86@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.)

The present work investigates influence of self-focused elliptical laser beam on second harmonic generation (SHG) in cold quantum plasma (CQP). There is establishment of transverse intensity gradients on account of self-focused elliptical laser beam in relativistic plasma. These intensity gradients cause excitation of electron plasma wave (EPW) at pump beam's frequency. Excited EPW interacts nonlinearly with pump wave thereby producing 2nd harmonics. The nonlinear differential equations representing beam waist's behavior against normalized distance is derived through Wentzel, Kramers and Brillouin (WKB), approach and paraxial theory. Non-linear Ordinary differential equation (ODE) is solved numerically in order to explore effect of distinct laser-plasma parameters and quantum contribution on beam waist of pump wave and 2nd harmonics efficiency. The present outcome is compared with classical relativistic plasma (CRP) case.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **P. Sprangle, E. Esarey, J. Krall.** Phys. Plasmas, **3**, 2183 (1996).
2. **W.F. Utlaug, R. Cohen.** Science, **174**, 245 (1971).
3. **A. Singh, K. Walia.** J. Fusion Energ., **32**, 355 (2013).
4. **A. Singh, K. Walia.** J. Fusion Energ., **31**, 531 (2012).
5. **K.A. Brueckner, S. Jorna.** Rev. Mod. Phys., **46**, 325 (1974).
6. **J. Faure, Y. Glinec, A. Pukhov, S. Kiselev, S. Gordienko, E. Lefebvre, J.P. Rousseau, F. Burgy, V. Malka.** Nature, **431**, 541 (2004).
7. **S.C. Wilks, J.M. Dawson, W.B. Mori, T. Katsouleas, M.E. Jones.** Phys. Rev. Lett., **62**, 2600 (1989).
8. **P.B. Corkum, C. Rolland, T. Rao.** Phys. Rev. Lett., **57**, 2268(1986).
9. **A. Singh, K. Walia,** J. Fusion Energ., **32**, 422 (2013).
10. **K. Walia.** Optik, **225**, 165889 (2021).
11. **K. Walia.** Optik, **221**, 165365 (2020).
12. **K. Walia.** Optik, **225**, 165592 (2020).
13. **K. Walia.** Optik, **219**, 165040 (2020).
14. **K. Walia, A. Singh.** J. Fusion Energ., **33**(1), 83–87 (2014).
15. **K. Walia, D. Tripathi, Y. Tyagi.** Commun. Theor. Phys., **68**, 245 (2017).
16. **K. Walia, S. Kaur.** Commun. Theor. Phys., **65**, 78 (2016).

---

<sup>†</sup> Полная версия статьи публикуется в английской версии журнала  
(Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 2024, Vol. 59, No. 2).

17. **K. Walia, Y. Tyagi, D. Tripathi, A.M. Alshehri, N. Ahmad.** Optik, **195**, 163166 (2019).
18. **K. Walia, D. Tripathi.** Optik, **186**, 46 (2019).
19. **K. Walia.** J. Fusion Energ, **35**, 446 (2016).
20. **A. Bers, I.P. Shkarofsky, M. Shoucri.** Phys. Plasmas, **16**, 022104 (2009).
21. **B.E. Lemoff, G.Y. Yin, C.L. GordonIII, C.P.J. Barty, S.E. Harris.** Phys. Rev. Lett., **74**, 1574 (1995).
22. **G.A. Askaryan.** JETP, **15**, 1088 (1962).
23. **R.L. Carman, D.W. Forslund, J.M. Kindel.** Phys. Rev. Lett., **46**, 29 (1981).
24. **P. Jha, E. Agrawal.** Phys. Plasmas, **21**, 053107 (2014).
25. **N.H. Burnett, H.A. Baldis, M.C. Richardson, G.D. Enright.** Appl. Phys. Lett., **31**, 172 (1977).
26. **K. Walia.** Optik, **127**, 6618 (2016).
27. **K. Walia, V. Kakkar, D. Tripathi.** Optik, **204**, 164150 (2020).
28. **N. Kant, A.K. Sharma.** J. Phys. D Appl. Phys., **37**, 998 (2004).
29. **R.N. Agarwal, B.K. Pandey, A.K. Sharma.** Phys. Scr., **63**, 243 (2001).
30. **K. Walia, R.K. Verma, A. Singh.** Optik, **255**, 165745 (2021).
31. **H. Hora, A.K. Ghatak.** Phys. Rev. A (Coll Park), **31**, 3473 (1985).
32. **A. Bhatia, K. Walia, A. Singh.** Optik, **245**, 167747 (2021).
33. **K. Walia, P. Sharma, A. Singh.** Optik, **245**, 167627 (2021).
34. **F. Brunel.** J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 521 (1990).
35. **J. Parashar, H.D. Pandey.** I.E.E.E. Trans, Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc., **20**, 996 (1992).
36. **M.S. Sodha, J.K. Sharma, D.P. Tewari, R.P. Sharma, S.C. Kaushik.** Plasma Phys., **20**, 825 (1978).
37. **N. Erokhin, V.E. Zakharov, S.S. Moiseev.** Sov. Phys. JETP, **29**, 101 (1969).
38. **U. Teubner, P. Gibbon.** Rev. Mod. Phys., **81**, 445 (2009).
39. **J.A. Stamper, R.H. Lehmberg, A. Schmitt, M.J. Herbst, F.C. Young, J.H. Gardner, S.P. Obenschain.** Phys. Rev. E Stat. Phys. Plas. Fluids Relat. Interdiscip. **28**(8), 2563 (1985).
40. **M.S. Sodha, P.K. Kaw.** Harmonics in Plasmas in Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 27, edited by L. Marton (Academic, New York), p. 187293 (1969).
41. **M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn.** Phys. Rev. Lett., **87**, 025501 (2001).
42. **C. Winterfeldt, C. Spielmann, G. Gerber.** Rev. Mod. Phys., **80**, 117 (2008).
43. **R.I. Tobey, M.E. Siemens, O. Cohen, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, K.A. Nelson.** Opt. Lett., **87**, 286 (2007).
44. **G. Fibich.** Phys. Rev. Lett., **76**, 4356 (1996).
45. **E. Ozbay.** Science, **31**, 189 (2006).
46. **L. Wei, Y. Wang.** Phys. Rev. B, **75**, 193407(2007).
47. **G. Shpatakovskaya.** J. Exp, Theor. Phys., **102**, 466 (2006).
48. **Z. Chunyang, L. Zhanjun, Z. Shao-ping, H. Xiantu.** J. Plasma Fusion Res., **6**, 333 (2004).
49. **A.V. Andreev.** J. Exp, Theor. Phys. Lett., **72**, 238 (2000).
50. **D. Lai.** Rev. Mod. Phys., **73**, 629 (2001).
51. **M.S. Sodha, A.K. Ghatak, V.K. Tripathi.** Progress in Optics, North Holland, Amsterdam, 1976.
52. **M.S. Sodha, A.K. Ghatak, V.K. Tripathi.** Self Focusing of Laser Beams in Dielectrics, Semiconductors and Plasmas, Tata-McGraw-Hill, Delhi, 1974.
53. **Y. Jung, I. Murakami.** Phys. Lett. A, **373**, 969 (2009).
54. **S.A. Akhmanov, A. Sukhorukov, R. Khokhlov.** Sov.Phys.Uspekhi., **10**, 609 (1968).

## ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ $1S-2P_x$ МЕЖДУ УРОВНЯМИ МЕЛКОЙ ПРИМЕСИ В МОНОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

А.П. ДЖОТЯН\*, А.А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: adjotyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 20 апреля 2024 г.)

Вариационным методом исследована энергия связи основного и первого возбужденного уровней водородоподобной примеси в монослойном графене. Показано, что энергия связи примеси перестраивается изменением щели и эффективной постоянной тонкой структуры. Найдено аналитическое выражение для дипольного матричного элемента перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене.

### 1. Введение

Благодаря необычным физическим и электронным свойствам, графен, со дня своего открытия, вызвал появление огромного числа работ, посвященных как практическому применению, так и исследованию его фундаментальных свойств. Графен представляет собой монослой графита, в котором атомы углерода собраны в идеальную гексагональную кристаллическую структуру. Последняя образована двумя эквивалентными подрешетками с атомами типа  $A$  в одной, и типа  $B$  – в другой, которые по сути являются атомами углерода (символы  $A$  и  $B$  используются для обозначения их принадлежности определенной подрешетке). Открытие графена установило глубокую аналогию между физикой твердого тела и квантовой электродинамикой (КЭД). Аналогом скорости света в графене является скорость Ферми  $v_F$ , которая примерно в 300 раз меньше скорости света [1]. Энергетические масштабы в графене на несколько порядков меньше, чем в КЭД, что делает возможным экспериментальное наблюдение в графене эффектов КЭД, труднодоступных ранее из-за необходимости высоких энергий.

С экспериментальной точки зрения, графеновые системы, состоящие из нескольких слоев атомов углерода, включая монослойный графен, очень перспективны для потенциальных применений в различных технологических областях, например, в нано- и оптоэлектронике. Как известно, использование исходного монослойного графена для создания транзисторов затруднено из-за отсутствия энергетической щели между его зоной проводимости и валентной зоной. Чтобы применить графен в двухпозиционных устройствах, необходимо создать энергетическую щель в его спектре. Один из способов создания щели состоит в помещении монослоя на полярную подложку. При взаимодействии с такой подложкой две подрешетки графена становятся неэквивалентными, что приводит к образованию конечной щели  $U$  между зоной проводимости и валентной зоной.

Ширина образовавшейся запрещенной зоны составляет примерно 106 и 260 мэВ соответственно для подложек h-BN [2, 3] и SiC [4].

Помимо многочисленных применений в гибкой электронике, графен интересен для нахождения новых источников терагерцового излучения, широко используемого в различных областях науки и техники. Один из перспективных механизмов генерации терагерцового излучения в дальней инфракрасной области основан на оптических переходах между энергетическими уровнями мелких примесных центров в полупроводниковых наноструктурах [5]. Интересно исследовать аналогичные явления в двумерных графеновых системах, где связанные состояния для электрона возникают при любом значении примесного потенциала.

Кулоновская задача в графене с открытой щелью рассматривалась в [6, 7]. В приближении сильной связи в работе [8] была исследована энергия связи экситонов, создаваемых электромагнитным полем в графене с открытой энергетической щелью.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию структуры, методам получения и электронных свойствам нового класса 2D соединений – дихалькогенидов переходных металлов [9], и различным методам расчета кулоновских связанных состояний в таких квазидвумерных системах. Экситонные эффекты в оптических свойствах дихалькогенидов переходных металлов исследовались в работе [10]. Использование вариационных методов в исследовании межслоевых экситонов в дихалькогенидах переходных металлов обсуждается в работе [11], где потенциал взаимодействия электрона и дырки в квазидвумерной системе моделируется как сглаженный кулоновский потенциал, не имеющий сингулярности в начале координат. Следует отметить, что полученные на основе вариационных методов аналитические решения обычно дают большее интуитивное понимание полученных физических результатов, чем численные решения [11].

В предыдущей работе, с помощью вариационного подхода, мы исследовали электронные состояния донора, расположенного вблизи плоской границы раздела полупроводник-изолятор-металл. Было получено хорошее согласие с точным численным расчетом на основе метода конечных элементов (finite element model) [12].

Точечные дефекты в графене возникают преимущественно в виде примесных атомов или вакансий решетки [13]. Примесный атом не обязательно должен быть внедрен в структуру графена, он может быть адсорбирован на его поверхности.

Хорошо известно, что в КЭД, для гипотетического сверхкритического атома с  $Z_C = 1/\alpha = 137$  имеет место релятивистское падение электрона на ядро [14, 15] и для такого атома следует учитывать конечный радиус ядра. Аналогичное явление в графене имеет место при значении критического заряда  $Z_C = 1/2\alpha$ , значительно меньшем, чем в релятивистской механике, из-за большого значения эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ , где  $\chi$  – диэлектрическая проницаемость графена: при  $v_F = 10^6$  м/с имеем  $\alpha \approx 2.5/\chi$ . Для монослоя графена с  $\chi = 5$ , значение критического заряда  $Z_C = 1$ . В таком случае одновалентные примеси, обычно используемые в графене, такие как K, Na, NH<sub>3</sub>, уже находятся в критическом режиме и примесные уровни становятся глубокими.

Для наблюдения мелких примесных уровней требуются большие значения  $\chi$ . Эффективная диэлектрическая проницаемость монослоя графена на подложке  $\text{SiO}_2$  может возрасти от исходного значения  $\chi_0 = (1 + \chi_{\text{SiO}_2})/2 \approx 2.5$  до значения  $\chi = 6$  при учете поляризационных эффектов [16]. Значения  $\chi \geq 8$ , требуемые для наблюдения мелких примесных состояний в графене [17], могут быть достигнуты с использованием подложек с большими значениями диэлектрической проницаемости или за счет нанесения тонких слоев глицерина, этанола или воды на поверхность диэлектрического слоя [18]. Такие значения  $\chi$  позволят наблюдать мелкие водородоподобные состояния в однослойном графене с энергией связанного состояния выше середины щели.

В данной работе вариационным методом исследуются энергетические уровни изолированной водородоподобной мелкой примеси в однослойном графене с открытой энергетической щелью в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры и величины щели.

## 2. Вариационный подход для вычисления примесных состояний

Гамильтониан для однослойного графена, при наличии асимметрии между двумя подрешетками, приводящей к возникновению щели  $U$ , имеет вид:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -U/2 & v_F(p_x - ip_y) \\ v_F(p_x + ip_y) & U/2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где скорость Ферми определяется как  $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a_0 / 2\hbar \approx 10^6$  м/сек, а параметр сильной связи  $\gamma_0 \approx 3.1$  эВ описывает взаимодействие между атомами  $A$  и  $B$  в одной плоскости,  $a_0$  – постоянная решетки.

Уравнение для спинорной компоненты  $\phi$  монослойного графена с гамильтонианом (1) в присутствии примеси имеет вид:

$$\left[ \frac{U^2}{4} + (v_F \hat{p})^2 \right] \phi = \left( E + \frac{Ze^2}{\chi \rho} \right)^2 \phi. \quad (2)$$

В дальнейшем будем рассматривать одновалентные примеси, обычно используемые в графене. Уравнение для определения спектра водородоподобной примеси в графене в реальном пространстве, при использовании безразмерных единиц для энергии примесного электрона  $\tilde{E} = E / R^*$ , величины щели  $\tilde{U} = U / R^*$  (в эффективных Ридбергах  $R^* = me^4 / 2\chi^2 \hbar^2$ ) и длины (в эффективных радиусах Бора  $a_B^* = \hbar^2 \chi / me^2$ ) можно представить в виде:

$$\left( \frac{4}{\alpha^2} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{4\tilde{E}}{\rho} - \frac{4}{\rho^2} \right) \phi = \left( \tilde{E}^2 - \frac{\tilde{U}^2}{4} \right) \phi, \quad (3)$$

где  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$  – эффективная постоянная тонкой структуры графена; масса электрона определяется соотношением  $U = 2m v_F^2$  и, следовательно  $\tilde{U} = 4/\alpha^2$ .

Рассматривая графен как двумерную систему, выберем функцию пробные функции основного и первого возбужденных состояний примесного электрона как решения для квантового гармонического осциллятора. Для основного

состояния примесного электрона вариационная функция имеет вид:

$$\phi_{1S} = N_1 \exp(-\lambda \rho^2) , \quad (4)$$

где нормировочная константа  $N_1 = 1/\sqrt{2\pi A_1}$ ,  $A_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho d\rho = 1/4\lambda$ , а вариационный параметр  $\lambda$  определяется процедурой минимизации энергии. Используя пробную функцию (4), с учетом соотношения  $\hat{\mathbf{p}}^2 \phi_{1S} = -4(\lambda^2 \rho^2 - \lambda) \phi_{1S}$ , получаем следующее уравнение для определения энергии примесного электрона в состоянии  $1S$ :

$$\tilde{E}_{1S}^2 + 4\tilde{E}_{1S} \frac{J_1}{A_1} - \frac{\tilde{U}^2}{4} + C_1 = 0, \quad C_1 = \frac{4J_2}{A_1} - \frac{16}{\alpha^2} \left( \lambda - \frac{\lambda^2 J_3}{A_1} \right), \quad (5)$$

где

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} d\rho = \sqrt{\frac{\pi}{8\lambda}}, \quad J_2 = \int_0^\infty \frac{e^{-2\lambda \rho^2} \rho}{\rho^2} d\rho, \quad J_3 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^3 d\rho = \frac{1}{8\lambda^2}. \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), интеграл  $J_2$  расходится, т.к. «релятивистский» кулоновский потенциал  $V_2(\rho) = -4/\rho^2$  имеет особенность, когда  $\rho$  стремится к нулю. Чтобы избежать ее, учтем конечное внеплоскостное расширение волновой функции и введем параметр «толщины»  $b$  (порядка сотых долей  $a_B^*$ ) в эффективный кулоновский потенциал  $V_1(\rho) = -4/\rho$  :  $V_1(\rho) \rightarrow -4/(\rho + b)$  и заменим  $V_2(\rho) = -4/\rho^2$  на обрезанный  $V_2(\rho) = -4/(\rho + b)^2$  [11]. Следует отметить, что величина  $b$  может быть обусловлена также легированием графена [16].

Полную энергию  $\tilde{E}_{1S}$  находим после процедуры минимизации энергии для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры и параметра  $b$ . Энергия связи определяется как  $\tilde{E}_b^{1S} = \tilde{U}/2 - \tilde{E}_{1S}$ . Для состояния  $2P_x$  выбираем пробную функцию в виде:

$$\phi_{2P_x} = N_2 \exp(-\lambda \rho^2) \rho \cos \varphi, \quad (7)$$

с нормировочной постоянной  $N_2 = \sqrt{1/\pi A_2}$ ,  $A_2 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^3 d\rho = 1/8\lambda^2$ . Учитывая соотношение

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \phi_{2P_x} = -4(\lambda^2 \rho^2 - 2\lambda) \phi_{2P_x} \quad (8)$$

для определения энергии примесного электрона в состоянии  $2P_x$ , с учетом параметра толщины, получаем уравнение

$$E_{2P_x} = -\frac{2J'_1}{A_2} + \sqrt{\frac{4J_1'^2}{A_2^2} + \frac{\tilde{U}^2}{4}} - C_2, \quad C_2 = \frac{4J'_2}{A_2} - \frac{16}{\alpha^2} \left( 2\lambda - \frac{\lambda^2 J'_3}{A_2} \right), \quad (9)$$

где

$$J'_1 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \frac{\rho^3}{(\rho + b)} d\rho, \quad J'_2 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \frac{\rho^3}{(\rho + b)^2} d\rho, \quad J'_3 = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^5 d\rho = \frac{1}{8\lambda^3}. \quad (10)$$

### 3. Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене

Пусть электромагнитная волна распространяется в направлении, перпендикулярном слою графена, а электрическое поле импульса, с вектором круговой поляризации  $\mathbf{e}$ , лежит в плоскости графена. Рассмотрим поглощение циркулярно поляризованного света с двумя возможными круговыми поляризациями. Для двух проекций  $\mathbf{e}_x$  и  $\mathbf{e}_y$  вектора поляризации имеем:

$$(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \cdot \mathbf{p} = x \pm iy = \rho e^{\pm i\varphi}. \quad (11)$$

Для дипольного матричного элемента перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене имеем:

$$(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_{s,p} = \langle \psi_s | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_p \rangle = d_{s,p}. \quad (12)$$

Используя выражения для волновых функций (4) и (7), уравнение (11) и уравнение (12), для дипольного матричного элемента перехода после интегрирования по азимутальному углу  $\varphi$ , получаем:

$$d_{1S \rightarrow 2P_x}(U, \gamma_1, b) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\int_0^\infty \exp(-\lambda_1 \rho^2) \exp(-\lambda_2 \rho^2) \rho^3 d\rho}{\sqrt{A_1(\lambda_1) A_2(\lambda_2)}}, \quad (13)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – вариационные параметры, полученные после минимизации для состояний  $1S$  и  $2P_x$  соответственно. С учетом выражений для  $A_1(\lambda_1)$  и  $A_2(\lambda_2)$ , выражение (13) легко приводится к виду:

$$d_{1S \rightarrow 2P_x} = \frac{2\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2}. \quad (14)$$

### 4. Обсуждение результатов

На рис.1, 2 представлены зависимости энергии связи основного и первого возбужденного состояний примесного электрона в графене:  $E_b^{1S/2P_x} = U/2 - E^{1S/2P_x}$  (в единицах  $R^* = me^4/2\chi^2 \hbar^2$ ) от эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ , полученные численно для различных значений параметра “толщины”  $b$ . Энергии рассчитаны на основе уравнений (5) и (9) при минимизирующих энергию значениях вариационных параметров  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , определяемых для каждого значения  $\alpha$  и параметра  $b$ .

Естественно, что при меньшем значении параметра  $b = 0.01a_B^*$ , наблюдается существенно более быстрый рост энергии связи основного состояния  $E_b^{1S}(\alpha)$  (рис.1). В отличие от основного состояния, скорость роста энергии первого возбужденного состояния с ростом  $\alpha$  менее чувствительна к выбору параметра  $b$ , что связано с обращением в ноль волновой функции в начале координат.

Таким образом, положение примесных уровней в графене можно менять, варьируя значение эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ , зависящей как от диэлектрической проницаемости, так и от скорости Ферми  $v_F$ , ключевого понятия графена, несущего информацию о разнообразии его

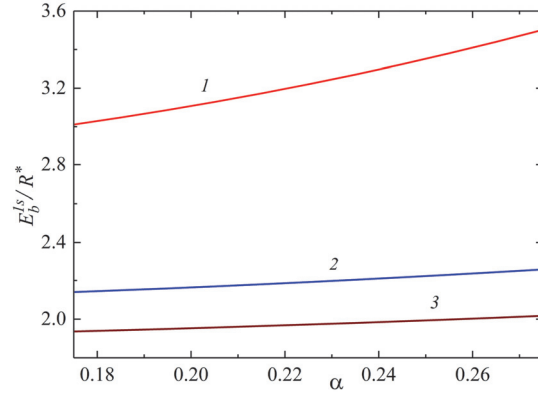


Рис.1. Энергия связи основного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$  для различных значений параметра  $b$  : на кривой 1  $b = 0.01 a_B^*$ ; на кривой 2  $b = 0.05 a_B^*$ ; на кривой 3  $b = 0.07 a_B^*$ .

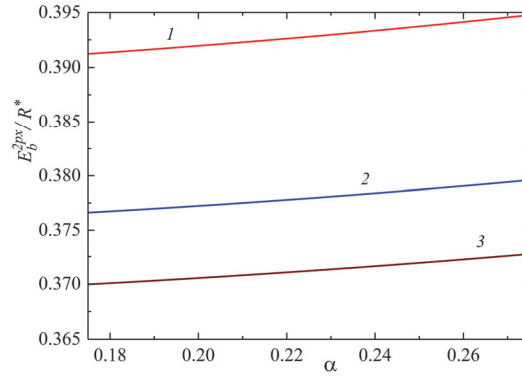


Рис.2. Энергия связи первого возбужденного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$  для различных значений параметра  $b$  : на кривой 1  $b = 0.01 a_B^*$ ; на кривой 2  $b = 0.05 a_B^*$ ; на кривой 3  $b = 0.07 a_B^*$ .

фундаментальных свойств. О возможности модификации  $v_F$ , вплоть до значения  $v_F = 2.53106$  м/с, самого высокого для графена, сообщается в работе [19]. Метод, продемонстрированный в [19], открывает новый путь к инженерии скорости Ферми в различных 2D системах, включая топологические изоляторы.

Зависимость энергии связи первого возбужденного состояния примесного электрона (в единицах  $R^*$ ) от параметра  $b$  для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры представлена на рис.3: для кривой 1)  $\alpha = 0.175$ , для кривой 2)  $\alpha = 0.275$ . Значению  $\alpha = 0.175$ , при фиксированном значении  $v_F = 10^6$  см/с, соответствует диэлектрическая проницаемость  $\chi = 12.5$ , а для  $\alpha = 0.275$  имеем  $\chi = 8$ . Энергия связи основного состояния достигает значения  $\approx 4R^*$  при  $\alpha \approx 0.3$  (при  $b = 0.01 a_B^*$ ). Для  $\alpha = 0.3$  и  $U = 200$  meV, учитывая соотношение  $R^* = m v_F^2 e^4 / 2 \hbar^2 v_F^2 = U \alpha^2 / 4$ , имеем  $E_{1S} = U \alpha^2 \approx 18$  мэВ.

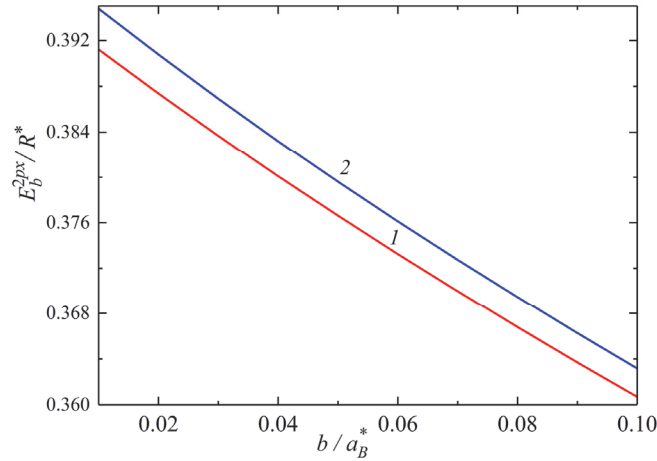


Рис.3. Энергия связи первого возбужденного состояния водородоподобной примеси в графене в зависимости от параметра  $b$  для различных значений эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$ : на кривой (1)  $\alpha = 0.175$  2) на кривой (2)  $\alpha = 0.275$ .

Таким образом, энергии примесных состояний, регулируемые величинами эффективной постоянной тонкой структуры и щели, лежат в области энергий порядка десятков мэВ.

Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене представлен на рис.4. Убывающий ход матричного элемента перехода при росте  $\alpha$  и его спад при уменьшении параметра  $b$  объясняется лучшей локализацией волновых функций.

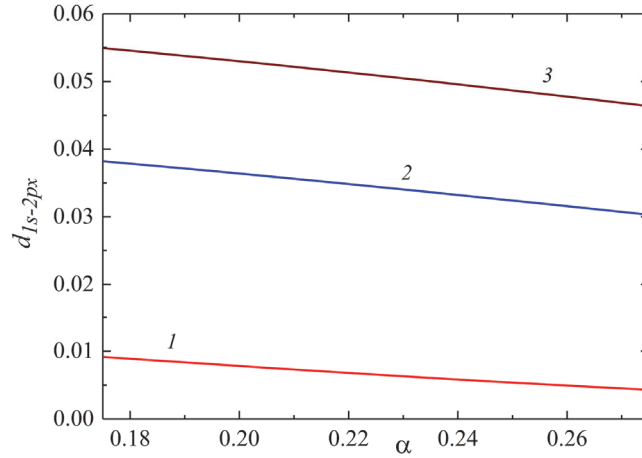


Рис.4. Дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене в зависимости от эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F$  для различных значений параметра  $b$ : на кривой (1)  $b = 0.01 a_B^*$ ; на кривой (2)  $b = 0.05 a_B^*$ ; 3)  $b = 0.07 a_B^*$ .

## 5. Заключение

В этой работе мы использовали вариационный подход для определения низших энергетических уровней мелкой водородоподобной примеси в монослое графена. Показано, что положение уровней можно регулировать в области энергий порядка десяти мэВ, изменяя величину энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной, а также варьируя значение эффективной постоянной тонкой структуры. На основе полученных данных для волновых функций рассчитан дипольный матричный элемент перехода электрона с основного на первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в однослойном графене.

Работа выполнена при поддержке Комитета Науки РА в рамках научно-исследовательского проекта № 21AG-1C048.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S.V. Morozov, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Physics-Uspekhi*, **51**, 744 (2008).
2. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim. *Nature Nanotech*, **5**, 722 (2010).
3. B. Sachs, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B*, **84**, 195414 (2011).
4. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D.H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. *Nature Mater*, **6**, 770 (2007).
5. A.V. Andrianov, A.O. Zakhar'in, Yu.L. Ivanov, M.S. Kipa. *JETP Letters*, **91**, 96 (2010).
6. T.G. Pedersen, A-P. Jauho, K. Pedersen. *Phys. Rev. B*, **79**, 113406 (2009).
7. V.M. Kuleshov, V.D. Mur, N.B. Narozhny, Y. E. Lozovik. *JETP Letters*, **101**, 264 (2015).
8. A.A. Avetisyan, A.P. Djotyan, K. Moulopoulos. *Physics of Atomic Nuclei*, **80**, 307 (2017).
9. Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. *Успехи физических наук*, **188**, 3 (2018).
10. A.J. Chaves, R.M. Ribeiro, T. Frederico, N.M.R. Peres. *2D Materials*, **4**, 025086 (2017).
11. M.F. Martins Quintela, N.M. Peres. *The European Physical Journal B*, **93**, 1 (2020).
12. Y. Hao, A.P. Djotyan, A.A. Avetisyan, et al., *Phys. Rev. B*, **80**, 035329 (2009).
13. Y. Miyauchi, S. Maruyama. *Phys Rev B*, **74**, 035415 (2006).
14. V.M. Pereira, J. Nilsson, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 166802 (2007).
15. A.V. Shytov, M.I. Katsnelson, L.S. Levitov. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 236801 (2007).
16. E. H. Hwang, S. Das Sarma. *Phys. Rev. B*, **75**, 205418 (2007).
17. B. Skinner, B.I. Shklovskii, M.B. Voloshin. *Phys. Rev. B*, **89**, 041405(R) (2014).
18. L.A. Ponomarenko, R. Yang, T.M. Mohiuddin, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, A.A. Zhukov, F. Schedin, E.W. Hill, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 206603 (2009).
19. C. Hwang, D.A. Siegel, S.K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Lanzara. *Scientific Reports*, **2**, 590 (2012).

ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐ՝ ՄԻԱՇԵՐՏ ԳՐԱՖԵՆԻ ԾԱՆԾԱՂ ԽԱՌՆՈՒԿԻ  
ՄԱԿԱՐԴԱԿՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Ա.Պ. ԶՈԹՅԱՆ, Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Վարիացիոն մեթոդով՝ միաշերտ գրաֆենում ուսումնասիրվել են ջրածնանման խառնուկի էլեկտրոնի հիմնական և առաջին զրգրված մակարդակների կապի էներգիաները: Ցույց է տրվել, որ խառնուկային վիճակների կապի էներգիան կարելի է կառավարվել ճեղքի և արդյունաբար նուրբ կառուցվածքի հաստատունի մեծության փոփոխությամբ: Ստացվել է վերլուծական արտահայտություն խառնուկային էլեկտրոնի՝ հիմնական վիճակից դեպի առաջին զրգրված վիճակ անցման դիպոլային մատրիցական տարրի համար:

OPTICAL TRANSITIONS BETWEEN LOWEST LEVELS OF  
A SHALLOW IMPURITY IN GRAPHENE MONOLAYER

A.P. DJOTYAN, A.A. AVETISYAN

The binding energy of the ground and first excited levels of a hydrogen-like impurity electron in monolayer graphene was studied by the variational method. It is shown that the binding energy of the impurity electron can be tailored by changing the value of the gap and the effective fine structure constant. An analytical expression for the dipole matrix element of the electron transition from the ground to the first excited state of a hydrogen-like impurity in graphene has been found.

## ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА, ЛОКАЛИЗОВАННОГО В ТОНКОМ СФЕРИЧЕСКОМ НАНОСЛОЕ CdSe

Л.А. ТАДЕВОСЯН<sup>2\*</sup>, В.А. СТЕПАНЯН<sup>1</sup>, А.Т. КАЛТАХЧЯН<sup>2</sup>,  
Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ<sup>1,2,3</sup>, А.А. САРКИСЯН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: mrvosyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 5 июня 2024 г.)

Исследованы термодинамические характеристики электронного газа, локализованного в тонком сферическом нанослое CdSe. Размеры CdTe/CdSe квантовой точки типа ядро–оболочка считаются большими, что позволяет считать газ идеальным. Вследствие малой толщины структуры спектр частиц имеет подзонный характер, когда с каждым уровнем размерного квантования связано семейство уровней сферического ротатора. В рамках больцмановской статистики определена статистическая сумма для исследуемого газа, и определены средняя энергия, энтропия и теплоемкость такого газа. Изучены зависимости термодинамических характеристик указанного электронного газа от геометрических параметров квантовой точки CdTe/CdSe.

### 1. Введение

Исследование физических характеристик слоистых наноструктур продолжает вызывать интерес у специалистов как с точки зрения фундаментальной науки, так и приложения полученных результатов в приборостроении [1]. Существенным преимуществом слоистых ядро–оболочка (core/shell) наноструктур является наличие как минимум двух геометрических параметров, даже в случае простейшей – сферической симметрии, внутреннего и внешнего радиусов  $R_1$  и  $R_2$ . Ясно, что благодаря этому можно осуществлять гибкую манипуляцию энергетическими уровнями носителей заряда, а, следовательно, и физическими характеристиками изучаемых образцов.

Физические свойства квантовых точек (КТ) ядро–оболочка изучены во многих как теоретических, так и экспериментальных работах [2–11]. При этом, для описания подобных структур необходимо учесть, что ограничивавший потенциал КТ должен учитывать как наличие внутренней, так и внешней границ. Для решения этой проблемы были предложены различные модели ограничивающих потенциалов: прямоугольная яма бесконечной высоты, потенциал Винтерница–Смординского, потенциал Кратцера и т.д. [12–14].

В последние годы вырос интерес к изучению термодинамических и

магнитных характеристик электронного газа, локализованного в КТ различных геометрических форм и размеров [15–17]. В работе [15], исследованы термодинамические и магнитные свойства модели слабовазаимодействующего электронного газа, локализованного в цилиндрической КТ, ядро/оболочка в присутствии аксиального магнитного поля. В работе [16], рассмотрены одноэлектронные состояния в тороидальной КТ также при наличии внешнего магнитного поля. Уравнение Шредингера рассматривалось в тороидальных координатах. Была изучена зависимость одноэлектронного энергетического спектра от величины магнитного поля и показывалось, что газ обладает диамагнетизмом. В работе [17] были изучены газы свободных электронов в тороидальных оболочках. Были рассчитаны термодинамические функции состояния и изучены их зависимости от геометрических параметров оболочек.

Наряду с КТ ядро–оболочка с аксиальной симметрией вызывает интерес исследование поведения электронного газа, локализованного внутри сферического нанослоя, при этом заметим, что в случае малой толщины этого слоя, задача становится к проблеме аналогичной поведению электронов на поверхности фуллерена. С математической точки зрения задача сводится к исследованию поведения электронного газа, локализованного на поверхности сферы. Подобный класс задач рассмотрен в работах [18–21]. Так в работе [18] авторы изучали химический потенциал, потенциал ионизации и электрическую поляризуемость невзаимодействующего электронного газа, локализованного на поверхности сферы, и обсуждали зависимости этих параметров от числа электронов. В [19], для определения поляризуемости фуллеренов, рассматривалась задача поведения свободного электронного газа, находящегося в сферическом нанослое. Авторы [20, 21] рассматривали проблему поведения электронного газа на сферических поверхностях повышенной размерности с применением расчётов Монте-Карло и Хартри–Фока.

В простейшем приближении описание поведения квантовой частицы на поверхности сферы можно реализовать в рамках модели сферического ротатора [22], волновые функции и энергетический спектр которого хорошо известны. Наличие аналитических выражений для спектра частицы позволяет провести детальный анализ термодинамических свойств идеального газа частиц, локализованных на поверхности вышеуказанной сферы.

Целью настоящей работы является выявление термодинамических характеристик электронного газа, локализованного внутри тонкого сферического нанослоя из CdSe слоистой КТ типа ядро–оболочка CdTe/CdSe. При этом следует отметить, что нами будут изучены КТ больших размеров, содержащие сравнительно небольшое количество электронов, когда взаимодействие между ними можно не учитывать. Отметим также, что вычисления будем проводить для сравнительно высоких температур, когда верно больцмановское приближение.

## 2. Теория

Рассмотрим тонкий сферический нанослой CdSe с внутренним радиусом  $R_1$  и внешним радиусом  $R_2$  (рис.1). Условия тонкости нанослоя запишем в следующей форме:

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} \ll 1. \quad (1)$$

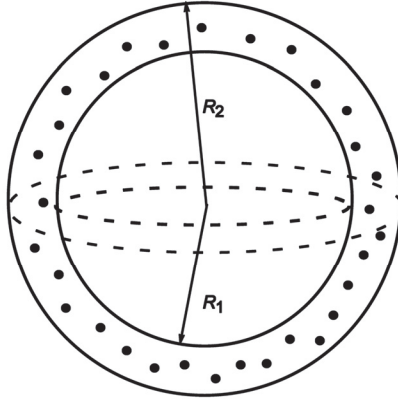


Рис. 1. Схема сферической КТ типа ядро–оболочка, содержащей электронный газ.

Для сравнительно низких уровней энергии электрона ограничивающий потенциал наносля будем считать непроницаемым и аппроксимируем прямоугольной бесконечно высокой ямой:

$$V_{\text{conf}}(r) = \begin{cases} 0, R_1 < r < R_2 \\ \infty, r < R_1, r > R_2 \end{cases} \quad (2)$$

Благодаря условию тонкости наносля радиальное квантование уровней энергии частицы будет значительно сильнее углового:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu(R_2 - R_1)^2} \gg \frac{\hbar^2}{2\mu R_1^2} \quad (3)$$

Вследствие этого структура энергетических уровней электрона будут иметь подзонный характер, когда с каждым уровнем радиального квантования будет связано семейство близко расположенных уровней углового квантования. Если предположить, что электрон находится на основном уровне радиального квантования, то для волновой функции радиального движения  $f_0(r)$  приходим к следующему уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2 f_0}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_0}{dr} \right] + V_{\text{conf}}(r) f_0(r) = E_0^{\text{rad}} f_0(r), \quad (4)$$

где  $E_0^{\text{rad}}$  – энергия основного состояния радиального движения (радиальное квантовое число  $n_r = 1$ ). Учет ограничивающего потенциала наносля производится путем введения граничных условий, налагаемых на функцию  $f_0(r)$  в точках  $R_1$  и  $R_2$ :

$$\begin{cases} f_0(R_1) = 0 \\ f_0(R_2) = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Вводя обозначения  $k_0 = \sqrt{2\mu E_0^{\text{rad}}/\hbar^2}$ , решение уравнения (4) представим в следующей форме:

$$f_0(r) = C_1 j_0(k_0 r) + C_2 h_0(k_0 r), \quad (6)$$

где  $j_0(x)$  – сферическая функция Бесселя и  $h_0(x)$  – функция Ханкеля [23]. Учет граничных условий приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} C_1 j_0(k_0 R_1) + C_2 h_0(k_0 R_1) = 0 \\ C_1 j_0(k_0 R_2) + C_2 h_0(k_0 R_2) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Для того, чтобы  $C_1$  и  $C_2$  не были равны нулю, необходимо равенство нулю детерминанта

$$\det \mathbf{J} = \begin{vmatrix} j_0(k_0 R_1) & h_0(k_0 R_1) \\ j_0(k_0 R_2) & h_0(k_0 R_2) \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Для основного радиального уровня можно показать, что волновая функция  $f_0(r)$  имеет вид

$$\left. \begin{aligned} f_0^{n_r=1, l=0}(r) &= \sqrt{\frac{2}{R_2 - R_1}} \frac{\sin \frac{\pi}{R_2 - R_1} (r - R_1)}{r} \\ E_{n_r=1}^{l=0} &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu(R_2 - R_1)^2} \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Ясно, что с ростом  $R_2$ , область локализации электрона увеличивается и энергия падает. При этом  $R_2$  меняется в разумных пределах, когда выполняется условие (1). Максимум функции  $|f_0^{n_r=1, l=0}(r)|^2$  соответствует середине нанослоя, когда  $r$  принимает значение (рис.2):

$$R_{\text{eff}} = \frac{R_1 + R_2}{2}. \quad (10)$$

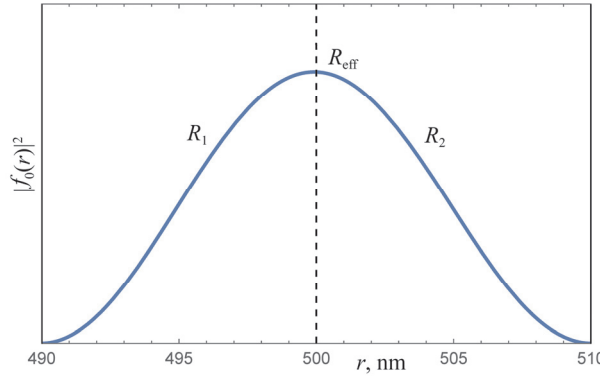


Рис.2. Зависимость плотности вероятности радиального распределения электрона, находящегося в основном состоянии радиального квантования.

С каждым уровнем радиального квантования связано семейство угловых состояний электрона, описываемых в рамках модели сферического ротатора с эффективным радиусом  $R_{\text{eff}}$ . Для основного радиального уровня эффективный радиус такого ротатора определяется согласно уравнению (10) и, для угловых состояний получаем следующее уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R_{\text{eff}}^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_l^{\text{rot}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (11)$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число, а  $m$  – магнитное квантовое число. Для  $E_l^{\text{rot}}$  окончательно имеем:

$$E_l^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{\text{eff}}^2}. \quad (12)$$

Схематическая диаграмма энергетических уровней основного подуровня размерного квантования будет иметь вид, представленный на рис.3.

Таким образом, для полной энергии электрона в первой подзоне можем записать

$$E_{n_r=1, l} = E_0^{\text{rad}} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{\text{eff}}^2}. \quad (13)$$

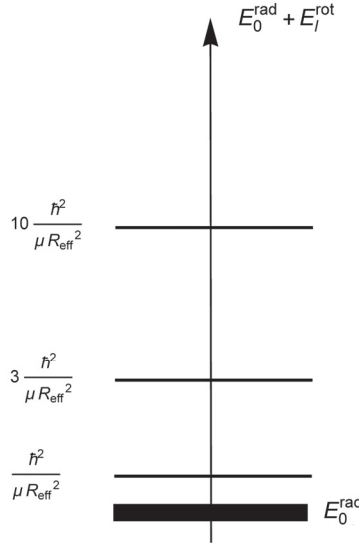


Рис.3. Диаграмма основного подуровня радиального квантования, с которым связаны уровни сферического ротатора.

Теперь рассмотрим несколько-частичный электронный газ, локализованный внутри описанного тонкого слоя. Так как число электронов небольшое, и мы предполагаем, что благодаря отталкиванию они находятся на большом расстоянии друг от друга, а также учитывая большие размеры КТ, будем считать данный газ идеальным. Определим основные термодинамические характеристики этого газа, считая, что он описывается в рамках статистики Больцмана. Задача сводится к вычислению статистической суммы вида:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{l_1, m_1} \dots \sum_{l_N, m_N} e^{-\beta E_{l_1, \dots, l_N}^{\text{rot}}}, \quad (14)$$

где  $\beta = 1/(k_B T)$  – обратная температура. Принимая за начало отчета энергии электрона значение основного уровня радиального квантования  $E_0^{\text{rad}}$  и предполагая, что у всех электронов оно одинаково и равно  $E_0^{\text{rad}}$ , тогда для угловой энергии системы можем записать

$$E_{l_1, \dots, l_N}^{\text{rot}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 l_i(l_i+1)}{2\mu R_{eff}^2}, \quad (15)$$

где  $l_i$  – орбитальное квантовое число  $i$ -ого электрона. В (14) суммирование проводится по всем состояниям электронов, характеризующимся как орбитальными, так и магнитными квантовыми числами.

С другой стороны, хорошо известно [24], что в центрально-симметричном поле для фиксированного значения  $l$  имеется  $G(l) = 2l + 1$  состояний с различными значениями  $m$ , которым соответствует одна и та же энергия  $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu R_{eff}^2)$ . Следовательно, формула (14) для статистической суммы запишется как

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left\{ \sum_{l_i=0}^{\infty} (2l_i + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l_i(l_i+1)}{2\mu R_{eff}^2}} \right\} = \frac{1}{N!} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{eff}^2}} \right\}^N. \quad (16)$$

Таким образом, возникает необходимость вычисления следующей суммы  $Z_0$ :

$$Z_0 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\gamma l(l+1)}, \quad (17)$$

где  $\gamma = \beta \hbar^2 / (2\mu R_{\text{eff}}^2)$ . Отметим, что для вычисления суммы  $Z_0$  можно воспользоваться формулой Эйлера–Маклорена [25]:

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(x) dx + \frac{f(a)+f(b)}{2} + \int_a^b f'(x) B_1(\{x\}) dx, \quad (18)$$

где  $B_1$  – полином Бернулли первого порядка, а  $\{x\}$  есть дробная часть  $x$  [25]. В нашем случае имеем:

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\gamma l(l+1)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\gamma} + \int_0^{\infty} (2 - \gamma(2x+1)^2) e^{-\gamma x(x+1)} \left(\{x\} - \frac{1}{2}\right) dx. \quad (19)$$

Численные расчеты показывают, что последний интеграл имеет характер малой поправки (при  $R_{\text{eff}} = 50$  nm относительная ошибка составляет 4%).

На основе полученных результатов перейдем к определению термодинамических параметров рассматриваемого электронного газа. Для этого заметим, что через статистическую сумму  $Z$  можно определить среднюю энергию, энтропию и теплоемкость бoльцмановского идеального газа согласно формулам:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z(N))}{\partial \beta}, \quad S = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z(N)), \quad C_v = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 Z(N)}{\partial (kT)^{-2}}. \quad (20)$$

### 3. Обсуждение результатов

Вычисление будем производить для структуры CdSe, где  $\mu = 0.1m_e$ ,  $\varepsilon \approx 10$ , а  $R_{\text{eff}}$  меняется в пределах 400 – 700 Å.

На рис. 4 представлены зависимости средней энергии рассматриваемого электронного газа от  $R_{\text{eff}}$  при разных температурах ( $T_1 = 100, T_2 = 200, T_3 = 300$  K). Как и следовало ожидать, с ростом  $R_{\text{eff}}$  средняя энергия системы падает, при этом для более высоких температур убывание энергии имеет более существенный характер. Примечательно, что кривые, соответствующие  $T_2 = 200$  K и  $T_3 = 300$  K быстрее приближаются друг к другу. При этом более высокой температуре соответствует выше расположенная кривая зависимости  $\langle E(T, R_{\text{eff}}) \rangle$ .

На рис. 5 представлены зависимости энтропии рассматриваемого газа от  $R_{\text{eff}}$ , при  $T_1 = 100$  K,  $T_2 = 200$  K,  $T_3 = 300$  K. С ростом  $R_{\text{eff}}$  энтропия увеличивается.

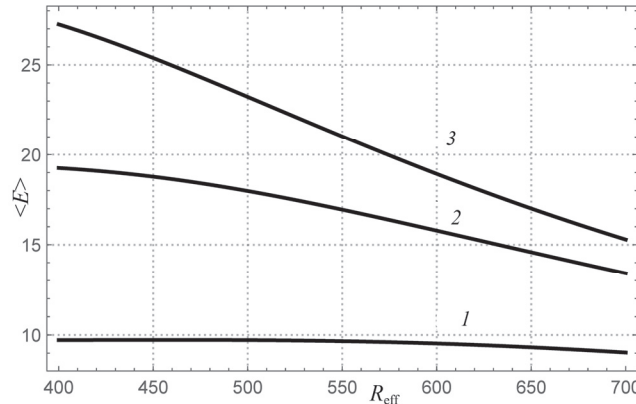


Рис.4. Зависимости средней энергии газа от  $R_{\text{eff}}$  при температурах  $T_1 = 100$  (кривая 1),  $T_2 = 200$  (кривая 2) и  $T_3 = 300$  K (кривая 3).

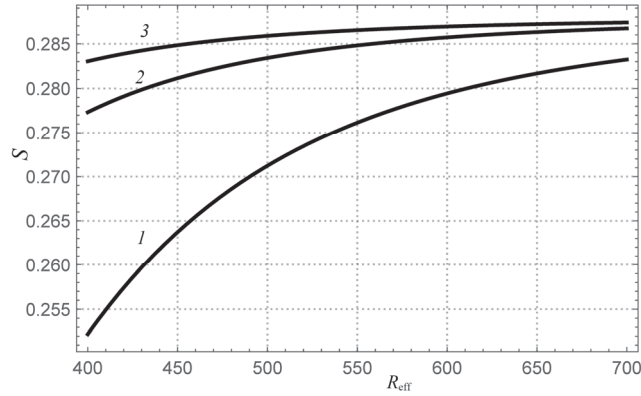


Рис.5. Зависимости энтропии газа от  $R_{\text{eff}}$  при температурах  $T_1 = 100$  (кривая 1),  $T_2 = 200$  (кривая 2) и  $T_3 = 300\text{K}$  (кривая 3).

Это связано с тем обстоятельством, что межузровые расстояния в модели сферического ротатора обратно пропорциональны квадрату  $R_{\text{eff}}$ . Поэтому с ростом  $R_{\text{eff}}$  число состояний на единичном энергетическом отрезке увеличивается, соответственно увеличивается число состояний. В результате этого и происходит рост энтропии.

Наконец, на рис. 6 представлены зависимости теплоёмкости от  $R_{\text{eff}}$ . Заметим, что для более высоких температур теплоёмкость имеет более низкие значения, так как благодаря высокой температуре передаваемое тепло эффективнее поднимает систему с полностью квантованным спектром на более высокие уровни. С другой стороны, с ростом  $R_{\text{eff}}$  расстояние между энергетическими уровнями, как уже отмечалось уменьшается, в результате чего газ будет легче нагреваться.

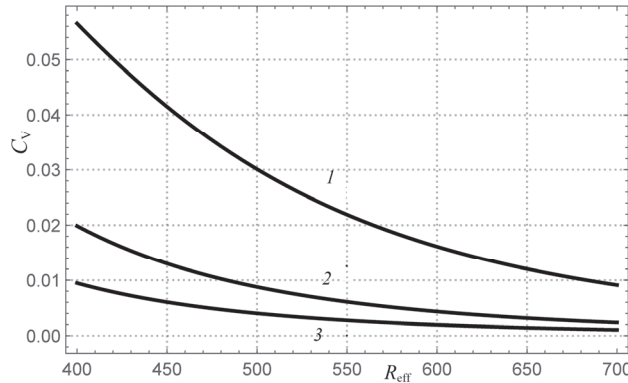


Рис.6. Зависимости теплоёмкости от  $R_{\text{eff}}$  при температурах  $T_1 = 100$  (кривая 1),  $T_2 = 200$  (кривая 2) и  $T_3 = 300\text{K}$  (кривая 3).

#### 4. Заключение

Таким образом, исследование термодинамических свойства невзаимодействующего электронного газа в тонком сферическом нанослое CdSe сводится к описанию поведения идеального газа на сферической поверхности, эффективный радиус которой определяется полусуммой внешнего и внутреннего радиусов.

Вычисления показывают, что с ростом эффективного радиуса средняя энергия системы падает, что является следствием ослабления углового квантования. С другой стороны, энтропия исследуемого газа с ростом эффективного радиуса увеличивается, что связано с увеличением числа состояний на единичном энергетическом отрезке. Наконец, с ростом температуры и эффективного радиуса теплоемкость системы падает.

Работа выполнена в рамках программы «Поддержка передовых научных исследований 21-AG-1C022» Комитета по высшему образованию и науке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. Tong, Z.M. Wang. Core/Shell Quantum Dots, **28**, 123 (2020).
2. Y. Zhang, W. Xiang, R. Wang, J. Zhang, G. Conibeer. Nanoscale Advances, **5**, 5594 (2023).
3. F. Cai, H. Zhang, H. Zhang, B. Huang, H. Yang. Applied Physics Letters, **124**, 101110 (2024).
4. X. Shen, A. Kamath, P. Guyot-Sionnest. Nature Photonics, **17**, 1042 (2023).
5. R. Duan, Y. T. Thung, Z. Zhang, E.G. Durmusoglu, Y. He, L. Xiao, C.X. Lee, W.S. Lew, L. Zhang, H. Li, J. Yang, H.V. Demir, H. Sun. Laser & Photonics Reviews, **18**, 2300745 (2023).
6. C. Liao, Z. Peng, L. Tang, W. Shi, J. Tao, S. Sun, N. Yao. Laser Physics Letters, **20**, 055401 (2023).
7. K.C. Handique, P.K. Kalita, B. Barman, H. Das. Optical and Quantum Electronics, **56**, 357 (2023).
8. A. Sabah, I. Shafaqat, A. Naifar, H. Albalawi, M.S. Alqahtani, M.G.B. Ashiq, S.A. Shabbir. Optical Materials, **142**, 114065 (2023).
9. V.A. Harutyunyan, K.S. Aramyan, H.Sh. Petrosyan, G.H. Demirjian. Physics E, **24**, 173 (2004).
10. V.A. Harutyunyan. Physics of the Solid State, **54**, 1096 (2012).
11. V.A. Harutyunyan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan. J. Cont. Phys., **53**, 48 (2018).
12. S. Flügge. Practical Quantum Mechanics, **1**, 52 (Springer, 1971).
13. P. Winternitz, Ya.A. Smorodinsky, M. Uhler, I. Fris. Sov. J. Nucl. Phys., **4**, 444 (1967).
14. D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, L.S. Petrosyan, H.A. Sarkisyan. Physica E, **66**, 7 (2015).
15. H.T. Ghaltaghchyan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, H.A. Sarkisyan. Micro and Nanostructures, **174**, 207471 (2023).
16. D.A. Baghdasaryan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, H.A. Sarkisyan. Physica E, **101**, 1 (2018).
17. M. Encinosa, J. Williamson. Physica E, **146**, 115558 (2023).
18. D. Cricchio, E. Fiordilino, F. Persico. Phys. Rev. A, **86**, 013201 (2012).
19. R.J. Knize. Optics Communications, **106**, 95 (1994).
20. D. Agboola, A.L. Knol, P.M.W. Gill, P. Loos. J. Chem. Phys., **143**, 084114 (2015).
21. P. Loos, P.M.W. Gill. J. Chem. Phys., **135**, 214111 (2011).
22. E.M. Kazaryan, A.A. Kostanyan, H.A. Sarkisyan. J. Contemp. Phys., **42**, 218 (2007).
23. G.B. Arfken, H.J. Weber. Mathematical Methods for Physicists. Oxford: Academic,

Oxford, 2012.

24. **L.D. Landau, E.M. Lifshitz.** Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Elsevier, Amsterdam, 2013.
25. **M. De Zotti, D. De Marco, C. Mariconda.** Australian J. Math. Analysis and App., **15**, 1 (2018).

**ԲԱՐԱԿ ԳՆԴՈԼՈՐՏԱՅԻՆ CdSe ՆԱՆՈԹԻԹԵՂՈՒՄ ՏԵՂԱՅՆԱՑՎԱԾ  
ԻՆՎԵՍՏՄԵՆՏԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱՆ**

Լ.Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Վ.Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Հ.Տ. ԴԱԼԹԱԴՅԱՆ,  
Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Հ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են CdTe/CdSe միջուկ-թաղանթ քվանտային կետի բարակ գնդաձև տիպի CdSe նանոթիթեղում տեղայնացված էլեկտրոնային գազի թերմոդինամիկական պարամետրերը: Քվանտային կետի չափերը համարվում են մեծ, ինչը թույլ է տալիս գազը դիտարկել իդեալական: Նանոթիթեղի փոքր հաստության շնորհիվ մասնիկների սպեկտրն ունի ենթագոտիական բնույթ, երբ սֆերիկ ռոտատորի մակարդակների ընտանիքը կապված է շառավիղային քվանտացման յուրաքանչյուր մակարդակի հետ: Բոլցմանի բաշխման շրջանակներում որոշվել են ուսումնասիրվող գազի վիճակագրական գումարը, ինչպես նաև միջին էներգիան, էնտրոպիան և ջերմունակությունը: Ուսումնասիրվել են վերոնշյալ էլեկտրոնային գազի թերմոդինամիկական բնութագրերի կախվածությունը CdTe/CdSe քվանտային կետի երկրաչափական չափերից:

**THERMODYNAMICS OF AN IDEAL ELECTRON GAS LOCALIZED  
IN A THIN SPHERICAL CdSe NANOLAYER**

L.A. TADEVOSYAN, V.A. STEPANYAN, H.T. GHALTAGHCHYAN,  
E.S. MAMASAKHLISOV, H.A. SARKISYAN

The thermodynamic characteristics of an electron gas localized in a thin spherical CdSe nanolayer have been studied. The dimensions of the CdTe/CdSe core-shell type quantum dot are considered large, which allows the gas to be considered ideal. Due to the small thickness, the particle spectrum has a subband character, when a family of levels of the spherical rotator is associated with each radial quantization level. Within the framework of Boltzmann statistics, the statistical sum for the gas under study was determined, as well as the mean energy, entropy, and heat capacity. The dependences of the thermodynamic characteristics of the electron gas on the geometric parameters of a CdTe/CdSe quantum dot have been studied.

## **КИНЕТИКА СВЯЗЫВАНИЯ ЛИГАНДОВ С РЕЦЕПТОРАМИ ПРИ НАЛИЧИИ МУЛЬТИПЛИКАТИВНОГО ШУМА**

В.Б. АРАКЕЛЯН<sup>1,2</sup>, С.В. АРУТЮНЯН<sup>3</sup>, С.П. КОЧАРЯН<sup>3</sup>,  
И.В. ВАРДАНЯН<sup>1\*</sup>, С.Г. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>, Н.С. АНАНИКЯН<sup>4,2</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт синхротронных исследований КЕНДЛ, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Ереванский государственный медицинский университет имени Мхитара Гераци,  
Ереван, Армения

<sup>4</sup>Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

\*e-mail: ishkhan@ysu.am

(Поступила в редакцию 1 марта 2024 г.)

Теоретически исследовано связывание лигандов с рецепторами в случае, когда под воздействием флуктуаций внешней среды флуктуирует число лигандов в растворе. Получено мультипликативное стохастическое дифференциальное уравнение, которое описывает изменение во времени числа лиганд-рецепторных комплексов. Вычислены среднее число лиганд-рецепторных комплексов и его дисперсия. Получена изотерма связывания лигандов с рецепторами. Показано, что наличие мультипликативного шума приводит к тому, что процесс связывания лигандов с рецепторами становится пороговым – в области малых концентраций лигандов при некотором соотношении между параметрами связывания и интенсивностью мультипликативного шума не происходит образование лиганд-рецепторного комплекса. Показано, что с ростом концентрации лигандов время релаксации среднего числа лиганд-рецепторных комплексов уменьшается, а с ростом интенсивности шума – увеличивается. Показано также, что при малых значениях интенсивности внешнего шума дисперсия пропорциональна интенсивности внешнего шума и линейно растет с увеличением интенсивности шума.

### **1. Введение**

Известно, что необходимым условием существования организмов и клеток является их взаимодействие с внешней средой и друг с другом. Информацию (сигналы) организм получает, как правило с помощью рецепторов, а затем использует эту информацию для координации своей деятельности. Имеется большое разнообразие клеточных рецепторов, но мы рассмотрим работу лишь мембранных рецепторов, которые в большинстве случаев представляют собой трансмембранные белковые молекулы, способные обратимо связывать различные “сигнальные” молекулы (лиганды) [1–3]. Образование лиганд-рецепторного комплекса является важным звеном и началом запуска сложного механизма клеточного ответа на сигнал. Величина клеточного ответа, согласно классической теории молекулярной рецепции, пропорциональна числу лиганд-рецепторных комплексов [4]. Хотя исследования показали, что часто клеточный ответ может

возникнуть после многостадийной трансформации лиганд-рецепторного комплекса [4, 5], но все же одним из наиболее важных задач теории молекулярной рецепции является расчет числа лиганд-рецепторных комплексов и его зависимость от различных параметров внешней среды. Процесс образования лиганд-рецепторного комплекса описывается на основе закона действующих масс [4]. При этом следует учесть, что среда, в которой формируется лиганд-рецепторный комплекс, не является строго детерминированной, и на процесс формирования комплекса практически всегда действуют флуктуации среды, т.е. внешний шум. Несмотря на это обстоятельство, проблема влияния внешнего шума на рецепцию сигнала практически не исследована. Именно этой проблеме и посвящено данное исследование. Хорошо известно, что действие внешнего шума на физико-химическую систему может быть значительным и весьма необычным [6–9]. По этой причине становится важным и актуальным исследовать влияние внешнего шума на работу мембранных рецепторов. Исследования, проведенные в данной работе, могут представлять интерес и в том смысле, что здесь рассматривается рецепторный процесс в среде, которая по своим свойствам ближе к реальной, т.е. в среде, параметры которой меняются случайным образом. Следует отметить, что влияние внешнего шума на физико-химическую систему проявляется в виде или ланжевенковского шума, или в виде мультипликативного шума. Проблема влияния ланжевенковского шума на рецепторную систему была исследована нами в работе [10]. Данная работа посвящена теоретическому исследованию влияния интенсивности мультипликативного шума на кинетику связывания лигандов с рецепторами. Результат воздействия ланжевенковского и мультипликативного шумов на физико-химические системы разный [8, 11, 12]. Важно отметить, что в случае действия внешнего шума, уровень флуктуаций числа лиганд-рецепторных комплексов не зависит от размеров системы и контролируется внешними случайными силами [12]. В случае же действия внутреннего шума, который связан с случайным характером взаимодействия лигандов с рецепторами, уровень относительных флуктуаций числа комплексов с увеличением размеров системы становится пренебрежимо малым, в согласии с известным результатом из статистической физики [13].

## 2. Теоретическая часть

Следуя работе [10], вначале приведем результаты детерминистического описания связывания лигандов с рецепторами при фиксированных значениях параметров внешней среды, а затем учтем, что под воздействием случайных флуктуаций среды начнут флуктуировать параметры связывания. Флуктуация параметров приводит к тому, что дифференциальное уравнение, описывающее связывание лиганда с рецептором, из класса обыкновенных дифференциальных уравнений переходит в класс стохастических дифференциальных уравнений (СДУ). Как и в [10], рассматриваем пространственно-однородный случай, когда связывание лиганда ( $L$ ) с рецептором ( $R$ ) по сравнению с переносом вещества является медленным процессом. На поверхности клетки, которая находится в растворе, имеется  $N$  рецепторов, и с одним рецептором связывается одна молекула лиганда. Начальное количество лигандов  $c_0$  много больше начального количества рецепторов  $N$ . Стандартная схема описания процесса связывания

лигандов с рецепторами в указанных условиях представляется в следующем виде [10, 11]

$$\begin{array}{c} k_1 \\ L + R = (LR), \\ k_{-1} \end{array} \quad (1)$$

где  $(LR)$  – комплекс лиганда с рецептором,  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скоростей образования и распада лиганд-рецепторного комплекса. При указанных выше условиях, детерминистическое уравнение, описывающее изменение во времени числа лиганд-рецепторных комплексов  $x(t)$  хорошо известно и имеет вид [10]

$$\frac{dx}{dt} = -(k_{-1} + k_1 c_0)x + Nk_1 c_0, \quad (2)$$

где  $c_0$  – число лигандов в растворе (принимая, что клетка находится в единичном объеме, так что число лигандов в растворе совпадает с его концентрацией). При начальном условии  $x(0) = 0$  (в начальный момент времени на поверхности клетки нет лиганд-рецепторных комплексов) решение уравнения (2) имеет вид [10]

$$x(t) = \frac{k_1 c_0 N}{k_{-1} + k_1 c_0} (1 - \exp(-(k_{-1} + k_1 c_0)t)). \quad (3)$$

Из формулы (3) легко определить время релаксации

$$\tau = \frac{1}{k_{-1} + k_1 c_0} \quad (4)$$

и стационарное значение числа лиганд-рецепторных комплексов  $x_{st}$

$$x_{st} = \frac{k_1 c_0 N}{k_{-1} + k_1 c_0}. \quad (5)$$

Под воздействием внешней случайной среды начнут флуктуировать параметры  $N, c_0, k_1, k_{-1}$ , входящие в уравнение (2). Чтобы излишне не загромождать работу вычислениями, а результаты исследования сделать более наглядными, представляется целесообразным рассмотреть последовательно влияние флуктуаций внешней среды на каждый из указанных выше параметров по отдельности, оставляя другие на уровне их средних значений. Из вида уравнения (2) следует, что флуктуации параметров переводят уравнение (2) в класс стохастических дифференциальных уравнений (СДУ), причем в зависимости от того, какой параметр флуктуирует, СДУ будет ланжевеновским, когда случайная функция прибавляется к правой части уравнения (2), или же мультипликативным, когда случайная функция умножается на переменную  $x$ . В работе [10] был рассмотрен случай, когда флуктуирует число рецепторов  $N$  и это привело к тому, что внешний шум оказался ланжевеновским. Было показано [10], что анализ экспериментальных данных с использованием полученных формул, позволяет получить новую информацию о процессе образования лиганд-рецепторного комплекса, а именно, константы скоростей образования и распада лиганд-рецепторного комплекса. В данной работе рассмотрим другой случай, когда под воздействие флуктуаций

внешней среды флуктуирует число свободных лигандов в растворе  $c_0$ . В работе [10, 12, 14] приводятся аргументы в пользу того, что  $c_0(t)$  можно представить в виде суммы среднего  $\bar{c}_0$  и гауссовского белого шума  $\xi(t)$ , с характеристиками  $\overline{\xi(t)} = 0$ ,  $\overline{\xi(0) \cdot \xi(t)} = \delta(t)$ , где  $\delta(t)$  – дельта функция. Выбор гауссовского белого шума может быть оправдан тем, что с одной стороны причиной флуктуации числа лиганд-рецепторных комплексов является действие не одного выделенного фактора, а действие множества независимых факторов, и если вклад каждого из них мал, то их суммарное воздействие, согласно центральной предельной теореме, имеет гауссовское распределение. С другой стороны, в подавляющем большинстве случаев время корреляции флуктуаций внешней среды много меньше характерного времени изменения переменной в системе, так что часто «быстрые» флуктуации среды заменяют шумом без «памяти», т. е. переходят к пределу белого шума. Таким образом  $c_0(t)$  можно представить в виде

$$c_0(t) = \bar{c}_0 + \sigma_c \xi(t), \quad (6)$$

где  $\sigma_c^2$  – интенсивность шума. Примем, что интенсивность шума не зависит от  $t$ , т. е. имеем стационарный шум. Подставив (6) в (2) получим СДУ:

$$\begin{aligned} \frac{dX_t}{dt} &= f_c(X_t) + \sigma_c g(X_t) \xi(t), \\ f_c(X_t) &= -k_{-1} X_t + k_1 \bar{c}_0 (N - X_t), \\ g(X_t) &= k_1 (N - X_t). \end{aligned} \quad (7)$$

Чтобы не вводить новые обозначения в (7) и далее, знак черты усреднения над параметрами опущен, оставлен лишь у параметра, флуктуирующего под воздействием внешнего шума. Поскольку, как это видно из вида уравнения (7), случайная функция умножается на некоторую функцию от  $x$ , то уравнение (7) относят к классу мультипликативных СДУ. Определим среднее число лиганд-рецепторных комплексов и его дисперсию, которые являются наиболее важными характеристиками случайного числа лиганд-рецепторного комплекса. Процедура их определения следующая. Вначале для уравнения (7) выписывается соответствующее уравнение Фоккера–Планка, а затем, используя уравнение Фоккера–Планка получают уравнение для первого и второго моментов  $\bar{x}$  и  $\overline{x^2}$ . Поскольку в качестве исходного уравнения берется феноменологическое уравнение (2) и в нем флуктуирующая часть параметра  $c_0(t)$  аппроксимируется гауссовским белым шумом, то согласно [15, 16] полученное СДУ интерпретируется в смысле предложенного Стратоновичем, и соответствующее уравнение Фоккера–Планка, как показано в [12], имеет вид:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \left[ f_c(x) + \frac{\sigma_c^2}{2} g(x)g'(x) \right] P(x,t) \right) + \frac{\sigma_c^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [g^2(x)P(x,t)] \quad (8)$$

где  $P(x,t)$  – вероятность того, что в системе в момент времени  $t$  имеется ровно  $x$  число лиганд-рецепторных комплексов. Для получения уравнения для моментов перепишем уравнение (8) в виде

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(A(x)P(x,t)) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(B(x)P(x,t)),$$

$$A(x) = f_c(x) + \frac{\sigma_c^2}{2}g(x)g'(x), \quad (9)$$

$$B(x) = \sigma_c^2 g^2(x).$$

В работе [15] приводится подробный вывод уравнений для моментов произвольного порядка. Следуя [15], умножим обе части уравнения (9) на  $x$  и  $x^2$  и, усреднив их согласно определению моментов, можно получить уравнения для  $\bar{x}$  и  $\bar{x^2}$ , которые имеют вид:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \overline{A(x)}, \quad (10)$$

$$\frac{d\bar{x^2}}{dt} = 2\overline{A(x)x} + \overline{B(x)}. \quad (11)$$

Подставив в (10) значение  $A(x)$  из (9) с учетом явных выражений для  $f_c(x)$  и  $g(x)$  из (7), получим следующее окончательное уравнение, описывающее изменение во времени среднего числа лиганд-рецепторных комплексов  $\bar{x}$  в виде

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -\alpha\bar{x} + \beta, \quad \alpha = \left(k_{-1} + k_1\bar{c}_0 - \frac{\sigma_c^2}{2}k_1^2\right), \quad \beta = k_1\bar{c}_0N - \frac{\sigma_c^2}{2}k_1^2N. \quad (12)$$

Принимая, что в начальный момент на поверхности клетки не было лиганд-рецепторных комплексов, т.е. при начальном условии  $\bar{x}(0) = 0$ , из решения уравнения (12) получим следующее выражение для среднего числа лиганд-рецепторных комплексов

$$\bar{x}(t) = \frac{\beta}{\alpha}(1 - \exp(-\alpha t)). \quad (13)$$

Для случая малого шума, когда  $\alpha$  больше нуля, из (13), получим время релаксации среднего числа лиганд-рецепторных комплексов в виде

$$\tau_{\bar{x}} = \left(k_{-1} + k_1\bar{c}_0 - \frac{\sigma_c^2}{2}k_1^2\right)^{-1}. \quad (14)$$

Устремив время к бесконечности из формулы (13), определим стационарное значение среднего числа лиганд-рецепторных комплексов  $(\bar{x})_{st}$  в виде

$$(\bar{x})_{st} = \frac{k_1\bar{c}_0N - \frac{\sigma_c^2}{2}k_1^2N}{k_{-1} + k_1\bar{c}_0 - \frac{\sigma_c^2}{2}k_1^2}. \quad (15)$$

Используем уравнение (10) и (11) для определения дисперсии  $\overline{\Delta x^2} = \bar{x^2} - (\bar{x})^2$ . Продифференцируем дисперсию по времени, получим

$$\frac{d\overline{\Delta x^2}}{dt} = \frac{d\overline{x^2}}{dt} - 2\overline{x} \frac{d\overline{x}}{dt}. \quad (16)$$

Подставив в (16) значения производных для первого и второго моментов из (10) и (11), получим

$$\frac{d\overline{\Delta x^2}}{dt} = 2\overline{A(x)x} + \overline{B(x)} + 2\alpha(\overline{x})^2 - 2\beta\overline{x}. \quad (17)$$

Подставив в (17) соответствующие выражения для  $A(x)$  и  $B(x)$  из (9) с учетом явных выражений для  $f_c(x)$  и  $g(x)$  из (7) получим следующее окончательное уравнение, описывающее изменение во времени дисперсии числа лиганд-рецепторных комплексов в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{\Delta x^2}}{dt} &= -2\alpha_1 \overline{\Delta x^2} + \delta \left( 1 - \frac{\beta_1}{\alpha} (1 - \exp(-\alpha t)) \right), \\ \alpha_1 &= \alpha - \sigma_c^2 k_1^2 / 2, \quad \beta_1 = k_1 \overline{c_0} - \sigma_c^2 k_1^2 / 2, \\ \delta &= \sigma_c^2 k_1^2 N^2. \end{aligned} \quad (18)$$

При решении уравнения (18) следует учесть начальное условие  $\overline{\Delta x^2}(0) = 0$ . После несложных, но громоздких вычислений получим следующее окончательное выражение для нестационарной дисперсии числа лиганд-рецепторных комплексов

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \frac{\delta k_{-1}^2}{2\alpha^2 \alpha_1} (1 - \exp(-2\alpha_1 t)) + \frac{2\delta k_{-1} \beta_1}{\alpha^2 (2\alpha_1 - \alpha)} (\exp(-\alpha t) - \exp(-2\alpha_1 t)) + \\ &+ \frac{\delta \beta_1^2}{2\alpha^2 (\alpha_1 - \alpha)} (\exp(-2\alpha t) - \exp(-2\alpha_1 t)). \end{aligned} \quad (19)$$

Уравнение (19) описывает изменение дисперсии во времени. Из (19) следует что имеет место трехвременная релаксация. Более подробное объяснение приводится в разделе 3.

Из (19) для случая малого шума, когда  $\alpha$  и  $\alpha_1$  больше нуля, можно получить следующее выражение для стационарной дисперсии  $\overline{\Delta x_{st}^2}$

$$\overline{\Delta x_{st}^2} = \frac{\sigma_c^2 k_1^2 N^2}{2k_{-1} \left( 1 + K \overline{c_0} - \frac{\sigma_c^2 k_1^2}{2k_{-1}} \right)^2 \left( 1 + K \overline{c_0} - \frac{\sigma_c^2 k_1^2}{k_{-1}} \right)}. \quad (20)$$

где  $K = k_1 / k_{-1}$  константа равновесия квазихимической реакции (1).

### 3. Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, при отсутствии внешнего шума, т.е. при условии  $\sigma_c = 0$ , решение стохастического уравнения (7) в точности переходит в решение соответствующего детерминированного уравнения (2). Из сопоставления (3) и (13) следует, что кинетика увеличения числа лиганд-рецепторных комплексов в случае детерминистического описания и увеличения среднего числа лиганд-рецепторных комплексов, и при наличии мультипликативного шума является

экспоненциальной (рис.1).

Анализ формул (3) и (13), а также рис.1 показывает, что при наличии мультипликативного шума кинетика заполнения рецепторных центров замедляется. Более полное представление о замедлении кинетики заполнения рецепторных

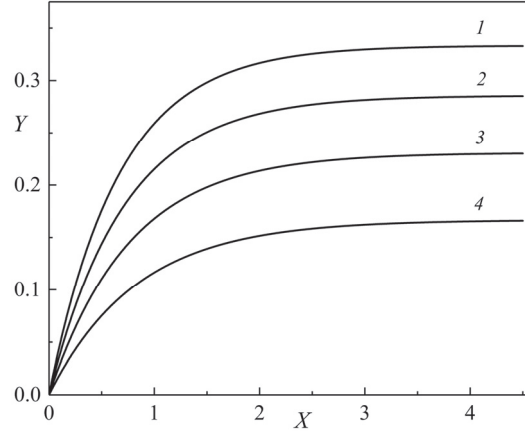


Рис.1. Зависимость доли занятых рецепторных центров  $Y = x / N$  от безразмерного времени  $X = \tau k_1$  при  $\overline{Kc_0} = 0.5$  (при других значениях  $\overline{Kc_0}$  кривые качественно не изменяются). Кривая 1 построена по формуле (3) и описывает детерминистическую кинетику заполнения рецепторных центров. Кривые 2, 3 и 4 построены по формуле (13) при различных значениях безразмерного мультипликативного шума  $\sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$ , равного соответственно 0.1, 0.2 и 0.3.

центров можно получить из анализа времен релаксации (4) и (14). Из (4) и (14) следует, что с увеличением концентрации лигандов в растворе время релаксации как при детерминистическом описании, так и при наличии мультипликативного шума уменьшается (рис.2). Из сопоставления (4) и (14) следует также, что наличие мультипликативного шума приводит к увеличению времени релаксации и, с ростом интенсивности флуктуаций ( $\sigma_c^2$ ), увеличивается и время релаксации  $\tau_x^-$ . Указанные характерные особенности времени релаксации продемонстрированы на рис.2.

Как видно из (15), стационарное значение числа лиганд-рецепторных комплексов  $\overline{x_{st}}$  зависит от интенсивности внешнего шума  $\sigma_c^2$ , что является следствием мультипликативности шума. Заметим, что в случае ланжевеновского шума среднее значение числа лиганд-рецепторных комплексов не зависит от интенсивности внешнего шума [10]. Для более детального анализа и построения соответствующих графиков перепишем (15) в виде

$$r = \left( \overline{Kc_0} - \frac{\sigma_c^2 k_1^2}{2k_{-1}} \right) / \left( 1 + \overline{Kc_0} - \frac{\sigma_c^2 k_1^2}{2k_{-1}} \right), \quad (21)$$

$$r = \overline{x_{st}} / N.$$

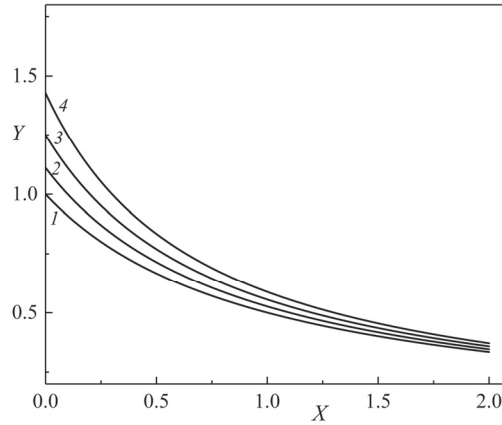


Рис.2. Зависимость безразмерного времени релаксации  $Y = \tau k_{-1}$  от безразмерной концентрации лигандов в растворе  $X = K \bar{c}_0$ . Кривая 1, которая соответствует детерминированному случаю, построена по формуле (4). Кривые 2, 3, 4 построены по формуле (14) при различных значениях безразмерного мультипликативного шума  $\sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$ , равного соответственно 0.1, 0.2 и 0.3.

Поскольку число лиганд-рецепторных комплексов не может быть меньше нуля, то из (21) следует, что при заданном уровне интенсивности внешнего шума, среднее число лиганд-рецепторных комплексов должно быть больше некоторого критического значения, которое определяется из условия равенства нулю числителя в выражении (21). Это значение равно

$$\bar{c}_0^* = \sigma_c^2 k_1 / 2. \quad (22)$$

График зависимости (21) представлен на рис.3. При построении графика учтено, что  $\bar{c}_0 \geq \bar{c}_0^*$ . Из рис.3 видно, что если интенсивность внешнего шума отлична от

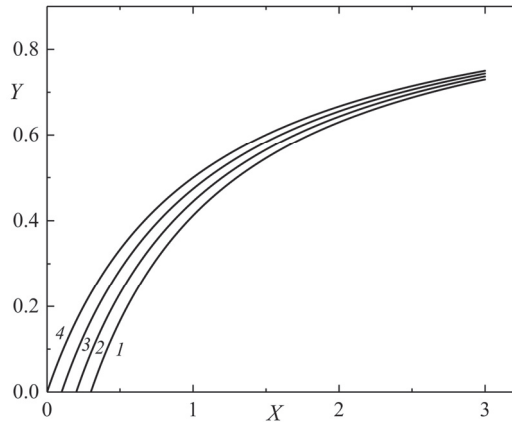


Рис.3. Зависимости среднего числа доли лиганд-рецепторных комплексов  $Y = \bar{x}_{st} / N$  от безразмерной концентрации лигандов в растворе  $X = K \bar{c}_0$ . Кривая 4, построена по формуле (5) и соответствует детерминированному случаю. Кривые 3, 2, 1 построены по формуле (21) при различных значениях безразмерного мультипликативного шума  $\sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$ , равного соответственно 0.1, 0.2 и 0.3.

нуля, то существует область малых концентраций лигандов в растворе, при которых среднее число лиганд-рецепторных комплексов равно нулю. Из (22) следует, что с увеличением как интенсивности внешнего шума, так и  $k_1$  эта область расширяется. Из рис.3 видно также, что при наличии внешнего шума число лиганд-рецепторных комплексов всегда меньше, чем при отсутствии шума. Эти результаты отличаются как от влияния на адсорбцию ланжевеновского шума, так и адсорбции в среде без шума.

Анализ выражений (19) и (20) показывает, что при переходе к детерминированному пределу, т.е. при  $\sigma_c = 0$ , дисперсия становится равной нулю. Из формулы (20) для стационарного значения дисперсии числа лиганд-рецепторных комплексов следует, что при малых значениях интенсивности внешнего шума дисперсия линейно зависит от интенсивности внешнего шума. Однако дальнейший рост интенсивности шума приводит к нелинейному росту дисперсии, причем более сильный рост дисперсии наблюдается при низких значениях концентрации лигандов в растворе. Эти особенности роста дисперсии продемонстрированы на рис.4.

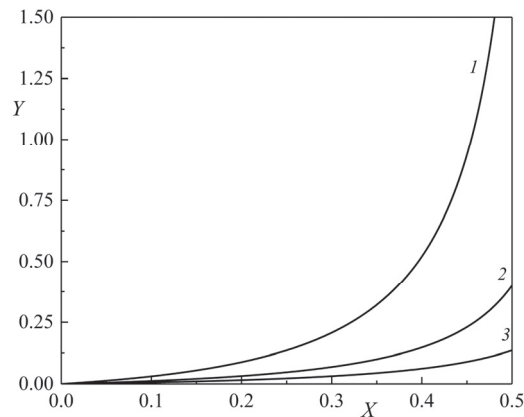


Рис.4. Зависимости стационарной дисперсии  $Y = \overline{\Delta x_{st}^2} / N^2$  от безразмерной интенсивности шума  $X = \sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$  (построенные по формулам (19–20)) при различных значениях безразмерной концентрации лигандов в растворе  $Kc_0$ , равной соответственно 0.3, 0.2, 0.1.

Следует отметить, что в случае ланжевеновского шума, как следует из результатов работы [10], стационарное значение дисперсии пропорционально интенсивности внешнего шума и линейно растет с увеличением интенсивности шума.

Из формулы (20) следует также, что стационарная дисперсия лиганд-рецепторных комплексов уменьшается с ростом концентрации лигандов в растворе. Зависимость стационарной дисперсии лиганд-рецепторных комплексов от безразмерной концентрации (20) представлена на рис.5. На рис.5 параметром кривых является безразмерная интенсивность внешнего шума. Из рис.5 видно, что с ростом интенсивности внешнего шума растет и дисперсия (см. также рис.4).

Представляет интерес кинетика изменения зависимости нестационарной дисперсии от времени по формуле (19), которая изображена на рис.6. Из рис.6

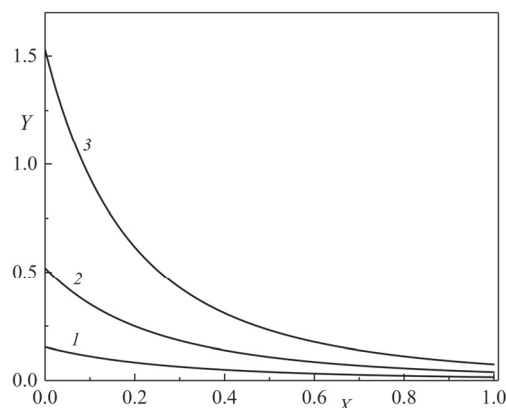


Рис.5. Зависимость стационарной дисперсии  $Y = \overline{\Delta x_{st}^2} / N^2$  от безразмерной концентрации лигандов в растворе  $X = Kc_0$  (построенная по формуле (20)) при различных значениях безразмерной интенсивности внешнего шума  $\sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$ , равной соответственно 0.1, 0.2 и 0.3.

видно, что при изменении времени от нуля до очень больших значений дисперсия растет от нуля до своего стационарного значения. Легко заметить, как и ожидали, стационарные значения дисперсий на кривых на рис. 6 в точности совпадают с их значениями на кривых на рис.5 (значения ординат на кривых, соответствующие абсциссе  $X = 0.1$ ). Из формулы (19) можно показать, что на малых временах дисперсия линейно зависит от времени и это видно также на рис.6.

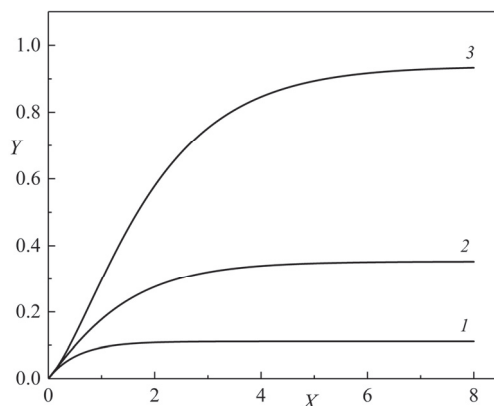


Рис.6. Зависимость дисперсии  $Y = \overline{\Delta x_{st}^2} / N^2$  от безразмерного времени  $X = tk_{-1}$  (построенная по формуле (19)) при безразмерной концентрации лигандов в растворе  $Kc_0 = 0.1$  и при различных значениях безразмерной интенсивности внешнего шума  $\sigma_c^2 k_1^2 / (2k_{-1})$ , равной соответственно 0.1, 0.2 и 0.3.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе впервые теоретически исследовано влияние мультипликативного шума на кинетику связывания лигандов с рецепторами, получен целый ряд новых и важных результатов. В отличие от детерминистического подхода, стохастический подход позволяет вычислить не только среднее число лиганд-рецепторных комплексов, но и его дисперсию, а также зависимость этих

величин от интенсивности шума. Исследованы влияние концентрации лигандов и интенсивности шума на время релаксации как среднего числа лиганд-рецепторных комплексов, так и дисперсии. Эти новые теоретические результаты будут полезны при анализе передачи сигналов в рецепторных системах. Так, из кривых, представленных на рис.2, следует что выход рецепторного сигнала на стационарный уровень происходит тем быстрее, чем больше концентрация лигандов и константа связывания лиганда с рецептором. Важным представляется также результат, который следует из анализа кривых на рис.5. Из рис.5 видно, что дисперсию рецепторного сигнала можно уменьшить, если увеличить концентрацию лигандов в растворе и константу связывания лиганда с рецептором. Показано, что при наличии мультипликативного шума, изотерма связывания лигандов с рецепторами имеет пороговый характер, т.е. процесс связывания лигандов с рецепторами в области малых концентраций лигандов в растворе начинается с некоторого порогового значения, которое зависит от соотношения между интенсивностью мультипликативного шума, концентрации лигандов в растворе и константы скорости образования лиганд-рецепторного комплекса. Это весьма важный результат, который показывает, что рецепторный сигнал в флуктуирующей среде возникает не при сколь угодно малых концентрациях лигандов, а тогда, когда концентрация лигандов будет превышать некоторое пороговое значение.

Н.С. Ананикян выражает благодарность исследовательским проектам No. SCS 21AG-1C006 and No. SCS 23SC-CNR-1C006.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **A. Chattopadhyay.** *Advances in Biology*, **2014**, 143023 (2014).
2. **E.S. Severin, M.V. Savvateeva.** *Acta Naturae*, **3**, 20 (2011).
3. **P.L. Yeagle.** *The Membranes of Cells. Chapter 15 – Membrane Receptors*, 401, Academic Press, 2016.
4. **S.D. Varfolomeev, K.G. Gurevich.** *Biokinetics. Practical Course*, FAIR-PRESS, Moscow, 1999.
5. *Cell Signaling Reactions: Single-Molecular Kinetic Analysis.* Y. Sako, M. Ueda (Eds.), Springer, 2011.
6. **J. De la Rubia, M.G. Velarde.** *Phys. Lett. A*, **69**, 304 (1978).
7. **K. Kitahara, W. Horsthemke, R. Lefever, Yu. Inaba.** *Prog. Theor. Phys.*, **64**, 1233 (1980).
8. **A. Fulinski, P.F. Gora.** *Phys. Rev. E*, **64**, 011905 (2001).
9. **J.B. Lalanne, P. François.** *PNAS*, **112**, 1898 (2015).
10. **V.B. Arakelyan, V.P. Danko, R.P. Grigoryan.** *J. Contemp. Phys.*, **52**, 70 (2017).
11. **Д.В. Борисов, А.В. Веселовский.** *Биомедицинская химия*, **66**, 42 (2020).
12. **W. Horsthemke, R. Lefever.** *Noise-Induced Transitions.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y.–Tokyo, 1984.
13. **Р. Кубо.** *Статистическая механика.* Москва, Мир, 1967.
14. **V.B. Arakelyan, S.G. Haroutiunian, H.V. Arakelyan, T.S. Haroutunyan.** *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **20**, 125 (2002).
15. **С.А. Ахманов, Ю.Е. Дьяков, А.С. Чиркин.** *Введение в статистическую радиофизику и оптику.* Москва, Наука, 1981.
16. **С.М. Рытов.** *Введение в статистическую радиофизику.* Москва, Наука, 1976.

ՌԵՑԵՊՏՈՐԻՆԵՐԻ ՀԵՏ ԼԻԳԱՆԴԻՆԵՐԻ ԿԱՊՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  
ՄՈԴԵԼՏԻՊԼԻԿԱՏԻՎ ԱՂՄՈՒԿԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Վ.Բ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս.Պ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ,  
Ս.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն.Ս. ԱՆԱՆԻԿՅԱՆ

Տեսականորեն ուսումնասիրվել է լիգանդների կապումը ռեցեպտորների հետ, այն դեպքում, երբ արտաքին միջավայրի ֆլուկտուացիաների ազդեցության տակ ֆլուտկուացիայի է ենթարկվում լիգանդների թիվը լուծույթում: Ստացվել է մոլտիպլիկատիվ ստոխաստիկ դիֆերենցիալ հավասարում, որը նկարագրում է լիգանդ-ռեցեպտորային կոմպլեքսների թվի փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում: Հաշվարկվել են լիգանդ-ռեցեպտորային կոմպլեքսների միջին թիվը և դրա դիսպերսիան: Ստացվել է ռեցեպտորների հետ լիգանդների կապման իզոթերմը: Ցույց է տրվել, որ մոլտիպլիկատիվ աղմուկի առկայությունը բերում է նրան, որ ռեցեպտորների հետ լիգանդների կապման պրոցեսը դառնում է շեմային՝ լիգանդի ցածր կոնցենտրացիաների տիրույթում կապման պարամետրերի և մոլտիպլիկատիվ աղմուկի որոշ հարաբերակցության դեպքում լիգանդ-ռեցեպտորային կոմպլեքսներ չեն առաջանում: Ցույց է տրվել, որ լիգանդների կոնցենտրացիայի աճի հետ լիգանդ-ռեցեպտորային կոմպլեքսների միջին թվի ռելաքսացիայի ժամանակը նվազում է, իսկ աղմուկի ինտենսիվության աճի հետ՝ մեծանում: Նաև ցույց է տրվել, որ արտաքին աղմուկի ինտենսիվության փոքր արժեքների դեպքում դիսպերսիան ուղիղ համեմատական է արտաքին աղմուկի ինտենսիվությանը և զծային աճում է աղմուկի ինտենսիվության աճի հետ:

KINETICS OF LIGAND BINDING TO RECEPTORS  
IN THE PRESENCE OF MULTIPLICATE NOISE

V.B. ARAKELYAN, S.V. HARUTYUNYAN, S.P. KOCHARYAN,  
I.V. VARDANYAN, S.G. HAROUTIUNIAN, N.S. ANANIKIAN

The binding of ligands with receptors was theoretically studied in the case when the number of ligands in solution fluctuates under the influence of fluctuations of the external environment. A multiplicative stochastic differential equation has been obtained that describes the time change in the number of ligand-receptor complexes. The average number of ligand-receptor complexes and its variance were calculated. An isotherm of binding of ligands to receptors was obtained. It has been shown that the presence of multiplicative noise leads to the fact that the process of binding of ligands to receptors becomes threshold - in the region of low concentrations of ligands at a certain ratio between the binding parameters and the intensity of the multiplicative noise, the formation of a ligand-receptor complex does not occur. It has been shown that with increasing ligand concentration, the relaxation time of the average number of ligand-receptor complexes decreases, and with increasing noise intensity it increases. It is also shown that at low values of the external noise intensity, the dispersion is proportional to the external noise intensity and increases linearly with increasing noise intensity.

## **ОТРАЖАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ В ШИРОКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ**

Г.Е. АЙВАЗЯН

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 16 апреля 2024 г.)

Изучены структурные и отражающие свойства (полное отражение и рассеяние) слоев черного кремния, сформированных методом реактивного ионного травления. Определены спектры отражения в видимом, ближних инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах длин волн излучения. Исследовано влияние продолжительности травления на оптическое поведение слоев черного кремния и обсуждены возможности их применения в солнечных элементах и фотодетекторах.

### **1. Введение**

Черный кремний (black silicon, BSi) представляет собой приповерхностный слой кристаллического Si, состоящий из массива плотно упакованных конусообразных наноразмерных выступов (наноигл) [1]. Этот материал обладает уникальными оптическими и электронными свойствами, что делает его перспективным для применения в различных областях, включая интегральные схемы, фотодиоды и газовые сенсоры [2–4]. В настоящее время BSi активно используется в качестве фронтальных антиотражающих слоев для однопереходных [5, 6] и tandemных [7] солнечных элементов из-за чрезвычайно низкой отражательной способности поверхности. Это связано как с многократным отражением солнечного излучения от боковых поверхностей наноигл, так и с образованием наноиглами эффективной среды с непрерывно изменяющимся показателем преломления. Исходя из этого, для моделирования отражающих свойств BSi применяются метод трассировки лучей (ray-tracing) на основе геометрической оптики [8, 9] или методы на основе электромагнитной теории, такие как приближение эффективной среды (effective medium approximation, EMA), метод матриц переноса (transfer matrix method, TMM) и метод конечных разностей во временной области (finite-difference time-domain, FDTD) [7, 10–12].

Во многих работах экспериментально исследованы отражающие свойства слоев BSi в зависимости от различных структурных параметров и технологических режимов их формирования [5, 12, 13]. При этом, как правило, измерения проводятся в видимом диапазоне длин волн излучения, охватывающем основную часть спектра солнечного излучения и являющемся областью сильного поглощения кристаллического Si. Между тем определенный интерес представляют оптические свойства слоев BSi в более широком спектральном

диапазоне длин волн излучения для оценки возможностей их применения в фотодетекторах ближнего инфракрасного и ультрафиолетового зондирования. Кроме того, в имеющихся работах практически не рассматривается вклад рассеяния в полном отражении слоев BSi. Такой анализ позволит более детально изучить оптическое поведение BSi, а также определить условия применения того или иного метода моделирования в отношении его способности предсказывать отражение этих слоев.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование отражения и рассеяния слоев BSi в широком спектральном диапазоне длин волн солнечного излучения.

## 2. Экспериментальная часть

Несмотря на то, что существует множество различных методов изготовления BSi, включая металл-стимулированное химическое травление (metal-assisted chemical etching, MACE) и лазерно-индуцированное травление (laser-induced etching, LIE) [1], в этом исследовании мы сосредоточились на слоях BSi, изготовленных с помощью наиболее широко применяемого метода – реактивного ионного травления (reactive ion etching, RIE) в газовой смеси гексафторида серы ( $\text{SF}_6$ ) и кислорода ( $\text{O}_2$ ). Слой BSi был сформирован на поверхности подложек монокристаллического Si(100). В экспериментах варьировалась только продолжительность травления – 3, 6 и 10 мин, а остальные технологические параметры поддерживались фиксированными. Детали параметров процесса и описание RIE камеры приведены в работе [14].

Морфологию слоя BSi исследовали с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (Atomic-Force Microscope, AFM) SolverPro 47 и сканирующего электронного микроскопа (Scanning Electron Microscope, SEM) SEMXL 40 Philips. Анализ полученных данных был выполнен при помощи специализированного программного комплекса Gwyddion, позволяющего рассчитать среднеквадратичную (root mean square, RMS) шероховатость, а также геометрические параметры BSi.

Спектры отражения измеряли на спектрофотометре UV-3101PC с интегрирующей сферой в спектральном диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{--}1400$  нм. Установка имела два режима работы: один – диффузный режим, при котором измеряется только рассеянный свет из-за плазменной текстуры поверхности, а другой – режим полного отражения, при котором измеряется полное отражение (сумма диффузного и зеркального отражения). Схема измерения отражения излучения приведена на рис. 1, где вышеуказанные режимы отличаются с учетом или устранением в ловушке (trap) зеркального отражения. Из-за геометрии интегрирующей сферы образец, помещенный в порт отражения, устанавливается под углом  $8^\circ$  относительно падающего излучения. Наличие перегородки (baffle) между образцом и детектором предотвращает немедленный сбор излучения и способствует многократному отражению внутри сферы. Оптические измерения проводили при комнатной температуре на воздухе.

Эффективность рассеяния отраженного излучения характеризовали коэффициентом диффузного отражения  $H(\lambda)$  (Haze-factor), который определяется как

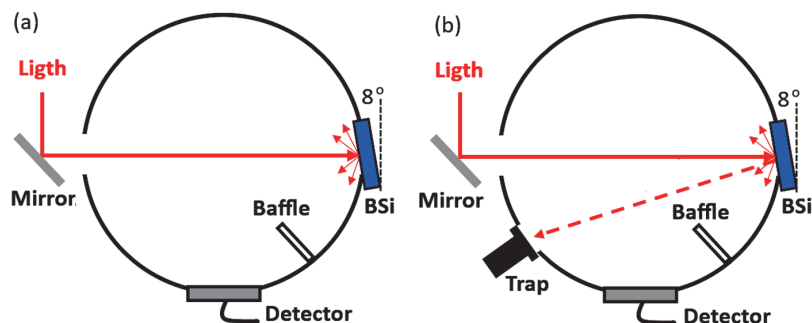


Рис.1. Схема измерения (a) полного и (b) диффузного отражения.

$$H(\lambda) = \frac{R_D(\lambda)}{R_F(\lambda)} 100\%,$$

где  $R_D(\lambda)$  – диффузное отражение,  $R_F(\lambda)$  – полное отражение.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены SEM микрофотография и трехмерное изображение реконструкции AFM топографии слоя BSi, сформированного при продолжительности травления 10 мин. Видно, что слой BSi состоит из четко выраженных конусообразных наномасштабных выступов, имеющих резко выраженную границу с Si подложкой. Боковые поверхности наноиگل гладкие, без нанокластеров и наносуигов, характерных для слоев, изготовленных методами MACE и LIE [1]. Наноиғлы расположены неупорядоченно с небольшими зазорами между ними (меньше 100 нм), диаметр их основания находится в диапазоне от 170 до 200 нм, а среднее значение высоты составляет 670 нм. Расчетное значение RMS шероховатости составляло 58 нм. Морфологические параметры слоев BSi были однородны по всей площади подложек Si, за исключением краев, где они механически прижимаются к держателю RIE камеры.

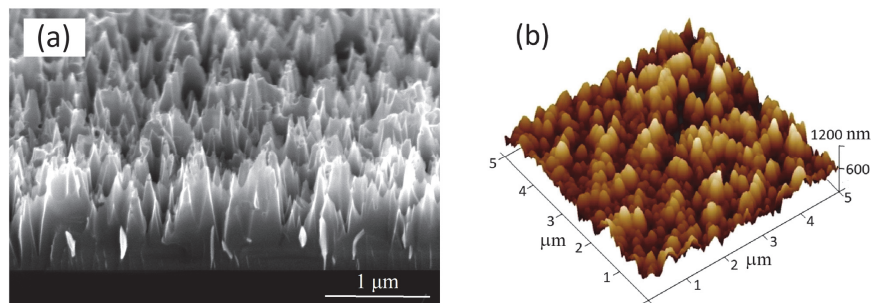


Рис.2. (a) SEM микрофотография и (b)трехмерное изображение реконструкции AFM топографии слоя BSi.

Для всех образцов, независимо от продолжительности травления, плотность наноиғл практически была одинакова. Однако с увеличением продолжительности травления диаметр наноиғл уменьшался, а высота и RMS шероховатость увеличивались. Так для слоев BSi, сформированных при продолжительности

травления 3 и 6 мин, высота наноигл составляла 180 и 310 нм, а RMS шероховатость – 32 и 41 нм, соответственно. Такое поведение объясняется механизмом формирования BSi в среде газовой смеси  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  как результат двух противоположных эффектов: травление Si с образованием летучего  $\text{SiF}_4$  и локальное окисление поверхности с образованием пассивирующей пленки  $\text{SiO}_x\text{F}_x$  [1]. С увеличением продолжительности процесса формирования BSi преобладает первый из этих эффектов, что приводит к удалению большего количества материала с поверхности Si и, соответственно, к росту высоты наноигл и уменьшению их диаметра. Поскольку в экспериментах скорость потока газовой смеси оставалась неизменной, в формировании BSi участвует одинаковое количество локальных островков пассивирующей пленки, что и обуславливает постоянство их плотности.

На рис.3 представлены спектры полного отражения и рассеяния (Haze-factor) изготовленных образцов в спектральном диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{--}1400$  нм. Для сравнения там же показаны соответствующие спектры Si подложек с планарной поверхностью (без слоя BSi).

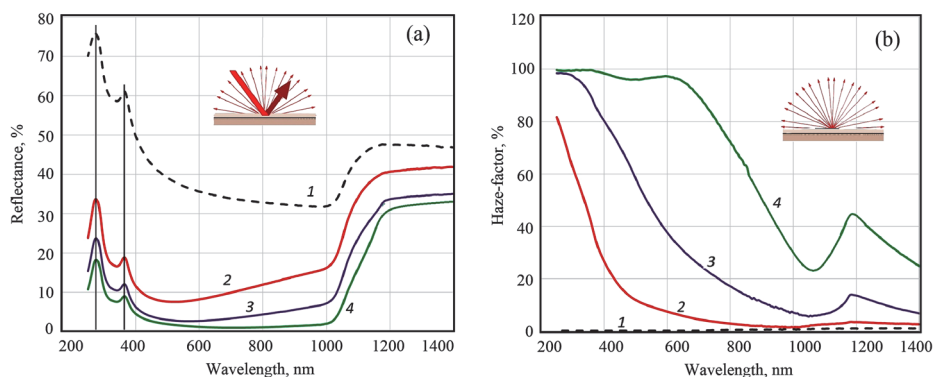


Рис.3. Спектры (а) полного отражения и (б) рассеяния планарных подложек (1) и со слоем BSi, сформированных при продолжительности травления 3 (2), 6 (3) и 10 (4) мин.

Как ожидалось, планарные подложки имеют наибольшее значение полного отражения и демонстрируют пренебрежимо малое диффузное отражение ( $H(\lambda) \sim 1\%$ ) во всем интересующем спектральном диапазоне. Присутствие слоев BSi приводит к снижению отражательной способности и увеличению рассеяния. Увеличение продолжительности травления усиливает эту тенденцию. Это понятно, поскольку более длинные наноиглы и большие значения RMS шероховатость должны улучшить антиотражающие свойства как за счет геометрического оптического рассеяния, так и за счет более плавного изменения эффективной среды.

Если судить только по полному отражению, слои BSi, особенно при продолжительности травления в 10 мин, показывают превосходные антиотражающие результаты в видимом диапазоне длин волн солнечного излучения. Однако в этом диапазоне нельзя считать их идеальными рассеивателями из-за монотонного уменьшения коэффициента диффузного отражения при  $\lambda > 600$  нм. Этот результат косвенно указывает на то, что слои BSi не будут эффективно способствовать рассеянию излучения при их формировании на

задней поверхности подложек, как предлагается в работе [15]. С другой стороны, отраженное излучение от фронтального слоя BSi, рассеянное под большими углами, может улавливаться посредством полного внутреннего отражения на границах раздела, созданных герметизирующими материалами и стеклом в модуле солнечных элементов [16]. Поэтому необходимо именно для диапазона  $\lambda < 600$  нм найти условия и выбирать подходящие герметизирующие материалы для обратного перенаправления излучения на солнечный элемент, увеличивая общее количество излучения, попадающего в подложку. Таким образом, для солнечных элементов важен выбор оптимальной высоты наноигл с обеспечением низкого (почти нулевого) отражения и высокого (почти ламбертовского) рассеяния в видимом диапазоне длин волн излучения.

В ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне ( $\lambda = 250\text{--}400$  нм) для всех образцов, включая планарную Si подложку, на спектрах отражения появляются два отчетливых пика (вертикальные линии на рис.3а). Первый из них наблюдается при  $\sim 365$  нм, а более доминирующий второй пик при  $\sim 275$  нм. Эти пики связаны с прямыми переходами в критических точках зонной энергетической структуры кристаллического Si, которые соответствуют точкам и линиям симметрии в первой зоне Бриллюэна Si в обратном пространстве. Первый пик связывают с центральной точкой зоны Г и краевой точкой L, а второй с краевой точкой X [17,18]. Совпадение длин волн пиков планарной Si подложки и слоев BSi можно рассматривать как свидетельство того, что процесс RIE не вызывает заметной деформации зонной структуры Si.

В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне ( $\lambda = 1000\text{--}1400$  нм) резко возрастает отражательная способность образцов и затухает диффузное отражение, поскольку энергия фотонов приближается к энергии собственной запрещенной зоны Si в 1.12 эВ. В результате, подложка становится прозрачной, а солнечное излучение, прошедшее через подложку, может отражаться от ее задней внутренней поверхности и вновь выходить из фронтальной поверхности. Причем из-за пропускающего рассеяния, когда часть излучения рассеивается и распространяется внутри подложки, излучение может многократно отражаться от внутренних поверхностей подложки, прежде чем покинуть ее, либо пропускаясь, либо отражаясь. В итоге увеличивается общий уровень полного отражения от фронтальной поверхности, с чем и связаны наблюдаемые высокие значения отражения в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне. Следовательно, в пределах запрещенной зоны и выше слои BSi могут использоваться в фотодетекторах только после дополнительной модификационной обработки, способствующей повышению поглощения и уменьшению отражения. Например, это может быть достигнуто за счет комбинации с гетеропереходами ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuZnSnS}_4$  и т.д.) или с применением пассивирующих покрытий ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и т.д.) [19].

Анализ спектров рассеяния показывает, что моделирование оптических свойств слоев BSi методами геометрической оптики лучше всего подходит для области коротких длин волн (вплоть до 600 нм), в пределах которой диффузный компонент отражения доминирует. Методы на основе электромагнитной теории, например, ЕМА и ТММ, могут обеспечить наилучшую точность в диапазоне средних и длинных длин волн излучения. Этот вывод совпадает с результатами

работы [20], где сопоставлением экспериментальных и расчетных данных найдены критерии применения разных методов моделирования оптических свойств слоев BSi. Для широкоспектрального моделирования требуются FDTD или другие строгие подходы.

В конце следует подчеркнуть, что в данной работе рассматривалось отражательное поведение слоев BSi только в случае нормально падающего излучения, а угловая зависимость будет объектом дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

Исследованы спектры полного отражения и рассеяния слоев BSi в спектральном диапазоне длин волн излучения от 250 до 1400 нм. Показано, что в видимом диапазоне спектра присутствие слоя BSi существенно снижает отражательную способность и увеличивает рассеяние. Эта тенденция усиливается с увеличением продолжительности процесса формирования BSi методом реактивно-ионного травления. В ближнем ультрафиолетовом диапазоне на спектрах отражения появляются два пика при длинах волн 365 и 275 нм, связанные с прямыми переходами в критических точках зонной энергетической структуры кристаллического Si. В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне отражательная способность слоев BSi резко возрастает за счет отражения излучения от задней внутренней поверхности пластин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научного проекта № 21AG-2B011.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **G. Ayvazyan.** Black Silicon: Formation, Properties, and Application, Cham, Switzerland: Springer, 2024.
2. **X. Liu, B. Radfar, K. Chen, O.E. Setälä, T.P. Pasanen, M. Yli-Koski, H. Savin, V. Vähänissi.** IEEE Trans. Semicond. Manuf., **35**, 504 (2022).
3. **G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Semchenko.** Phys. Status Solidi RRL, **17**, 2300058 (2023).
4. **J. Soueiti, R. Saredidine, H. Kadiri, A. Alhussein, G. Lerondel, R. Habchi.** Nanoscale, **15**, 4738 (2023).
5. **B. Iandolo, I. Mizushima, R.S. Davidsen, P.T. Tang, O. Hansen.** Jap. J. Appl. Phys., **57**, 08RH01 (2018).
6. **J.Y.-H. Chai, B.T. Wong, S. Juodkazis.** Mater. Today Energy, **18**, 100539 (2020).
7. **G. Ayvazyan, F. Gasparyan, V. Gasparian.** Opt. Mater., **140**, 113879 (2023).
8. **A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik.** J. Opt. Soc. America A., **28**, 770 (2011).
9. **S. Saive.** Prog. Photovolt., **29**, 1125 (2021).
10. **B.A. Chavez-Castillo, J.S. Pérez-Huerta, J. Madrigal-Melchor, S. Amador-Alvarado, I.A. Sustaita-Torres, V. Agarwal, D. Ariza-Flores.** J. Appl. Phys., **127**, 203106 (2020).
11. **T. Rahman, S. Boden.** IEEE J. Photovolt., **7**, 1556 (2017).
12. **F. Atteia, J.L. Rouzo, L. Denaix, D. Duché, G. Berginc, J.J. Simon, L. Escoubas.** Mater. Res. Bull., **131**, 110973 (2020).
13. **C.-H. Hsu, S.-M. Liu, W.-Y. Wu, Y.-S. Cho, P.-H. Huang, C.-J. Huang, S.-Y. Lien,**

- W-Z. Zhu. Arab. J. Chem., **13**, 8239 (2020).
14. G.Y. Ayvazyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, V.R. Shayapov, M.Yu. Afonin, D.E. Petukhova, I.V. Yushina, E.A. Maksimovskii, A.V. Aghabekyan. J. Contemp. Phys., **56**, 240 (2021).
  15. Z-Q. Zhou, F. Hu, W-J. Zhou, H-Y. Chen, L. Ma, C. Zhang, M. Lu. Nanoscale Res. Lett., **12**, 623 (2017).
  16. T.E. Scheul, E. Khorani, T. Rahman, M.D.B. Charlton, S.A. Boden. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **235**, 111448 (2022).
  17. C. Kühn, H. Schlötterer, F. Schwedfsky. J. Electrochem. Soc., **121**, 1496 (1974).
  18. H.V. Asriyan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparyan, S.V. Melkonyan, Z.H. Mkhitharian. Proc. SPIE, **5846**, 192 (2005).
  19. Z. Zhao, Z. Zhang, J. Jing, R. Gao, Z. Liao, W. Zhang, G. Liu, Y. Wang, K. Wang, C. Xue. APL Mater., **11**, 021107 (2023).
  20. Z. Zhao, Z. Zhang, J. Jing, R. Gao, Z. Liao, W. Zhang, G. Liu, Y. Wang, K. Wang, C. Xue. APL Mater., **11**, 021107 (2023).

ՍԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻՅ ՇԵՐՏԵՐԻ ԱՆԴՐԱԴԱՐՁՄԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԼԱՅՆ ՄՊԵԿՏՐԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Հետազոտվել է ռեակտիվ իոնային խաճատման մեթոդով ձևավորված սև սիլիցիումից շերտերի կառուցվածքային և անդրադարձման (ընդհանուր անդրադարձում և ցրում) հատկությունները: Անդրադարձման սպեկտրերը որոշվել են ճառագայթման ալիքի երկարությունների տեսանելի, ենթաինֆրակարմիր և ենթաուլտրամանուշակագույն տիրույթներում: Ուսումնասիրվել է խաճատման տևողության ազդեցությունը սև սիլիցիումից շերտերի օպտիկական վարքագծի վրա և քննարկվել են դրանց կիրառման հնարավորությունները արևային էլեմենտներում և ֆոտոդետեկտորներում:

REFLECTIVE PROPERTIES OF BLACK SILICON  
IN A WIDE SPECTRAL RANGE

G.Y. AYVAZIAN

The structural and reflective properties (total reflection and scattering) of black silicon layers formed by reactive ion etching have been studied. Reflection spectra were determined in the visible, near-infrared and near-ultraviolet wavelength ranges. The influence of etching duration on the optical behavior of black silicon layers is studied and the possibilities of their use in solar cells and photodetectors are discussed

## **ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДОБАВКИ $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА**

Л.Н. ГРИГОРЯН<sup>1</sup>, П.Г. ПЕТРОСЯН<sup>1\*</sup>, С.Г. ПЕТРОСЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 июня 2024 г.)

Исследовано влияние двухкомпонентной добавки  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  на механические свойства стеклокристаллического материала, синтезированного на основе перлита. Установлена взаимосвязь между модулем Юнга, микротвёрдостью и содержанием добавки  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  в исходной шихте. Методом неизотермического дифференциального термического анализа (ДТА) исследована кинетика кристаллизации полученного материала. По результатам СЭМ-исследований установлено, что добавление примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  приводит к увеличению концентрации зародышей и к уменьшению размеров образующихся кристаллитов, что в итоге является физической причиной повышения микротвёрдости синтезированной стеклокерамики.

### **1. Введение**

При создании современных защитных структур и конструкций актуальна проблема остановки пуль с сердечником из жаропрочной стали, выпущенных из современного оружия, обладающего высокой энергией и высокой пробивной способностью. Такие пули можно остановить только с помощью твердых барьерных слоев, способных рассеивать ее энергию, разбивая твердый сердечник пули на мелкие кусочки. На сегодняшний день таким перспективным защитным материалом для изготовления элементов бронезащиты является ударопрочная керамика, в частности, такая как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  и  $\text{B}_4\text{C}$  [1–3].

В качестве возможной замены упомянутых керамик могут выступить материалы, имеющие более низкую плотность, себестоимость и получаемые более простыми технологическими методами. В частности, таким материалом может являться стеклокристалл (стеклокерамика) с нанокристаллической структурой, механическими свойствами которого, как хорошо известно, можно управлять как выбором его состава и технологических режимов синтеза, так и варьированием размеров и концентрации образующих кристаллических частиц [4, 5].

Требуемые микроструктура и оптимальные механические свойства стеклокерамики (СК) могут быть достигнуты путем контроля исходного химического состава, а также подбором катализатора кристаллизации. Во многих стеклокерамических системах, в качестве наиболее эффективных зародышеобразователей

используются фториды [6, 12], диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), диоксид олова ( $\text{SnO}_2$ ), или их смеси [3, 7–9].

Известно, что из указанных катализаторов диоксид титана хорошо растворяется в расплавленном стекле и при охлаждении и последующем повторном нагреве осаждается в качестве субмикронных частиц, которые содействуют формированию основных кристаллических фаз. Наличие  $\text{ZrO}_2$  укрепляет силикатную сеть, увеличивает энергию активации кристаллизации и, следовательно, увеличивает температуру стеклования и вязкость расплава [9, 10].

Выбор катализаторов сильно влияет на физико-механические свойства СК. В частности, авторы работы [11] для получения баллистически стойкой СК в качестве катализатора кристаллообразования в стеклах типа  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$  использовали смесь  $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ , взятую в массовом соотношении 3:2:1.

Правильный выбор исходной сырьевой смеси и катализатора кристаллизации очень важен и для синтеза стеклокристаллического материала на основе перлита [12].

Представленная работа посвящена исследованию механических свойств СК на основе перлита в зависимости от процентного содержания дополнительного катализатора кристаллизации типа двухкомпонентной смеси  $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ .

## 2. Материалы и методы

В исходный состав синтезированного нами СК материала входят: перлит – 40–70 масс%,  $\text{CaCO}_3$  – 30–40 масс%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 2–5 масс%, основной катализатор кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  – 3–7 масс% и двухкомпонентная добавка  $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$  – до 5 масс%. Процесс получения СК материала, содержащего нанокристаллы, реализуется в два этапа. На первом этапе при температуре 1320–1350°C в корундовых тиглях в течение от 1 до 3 х часов производится варка стекла. После варки стекло отжигается при температуре 500–600°C. Далее для создания необходимой микроструктуры образцы подвергаются двухступенчатой тепловой обработке. На первой стадии образцы выдерживают около часа при температуре 600–700°C, в течении которого появляются и растут зародыши кристаллов. На второй стадии температура повышается до 930–1000°C и производится выдержка образца для того, чтобы закристаллизовать основное вещество стекла.

Синтезированные образцы отличались содержанием дополнительного катализатора кристаллизации  $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$  (взятого в массовом соотношении 3:2) в составе исходной шихты, не превышающем 5 масс.%. Добавки вводили в базовый состав сверх 100% по массе. Микротвердость полученных образцов была измерена твердомером Digital Micro Vickers Hardness Tester DV–1At-8 (China). Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в СК определены с помощью импульсной установки «Ультразвук» (РФ). Рентгенофазный анализ СК материала был выполнен на рентгеновском дифрактометре MD–10 (РФ), с излучением  $\text{CuK}\alpha$ . Кинетика кристаллизации была исследована методом неизотермического ДТА с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q–1500D (Hungary). В качестве эталонного материала служил прокаленный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масса навески – 1 г. Плотность материала измерялась методом гидростатического взвешивания. Микроструктура образцов была исследована сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) Vega-Tescan (Czech Republic).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [12] нами проанализировано распределение кристаллических зерен по размерам в СК для образцов без катализатора кристаллизации  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ , и показано, что образующиеся кристаллы имеют средний размер 80–100 нм. Анализ дифрактограмм этих образцов приводит к выводу, что основной кристаллической фазой в СК материале является волластонит ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ). Кроме дифракционных пиков, соответствующих основной кристаллической фазе, выделяются также более слабые пики, характерные для кристаллографических плоскостей ларнита ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Добавление примеси не приводит к образованию новых кристаллических фаз. Эта добавка, в первую очередь, вызывает изменение плотности стекла.

Поскольку распределение примесей в стекломассе однородно, максимальное увеличение плотности получаемого материала можно рассчитать, как отношение массы примесей к объему образовавшегося стекла. Если плотность образовавшегося стекла превышает расчетную, это означает, что под воздействием примеси произошло уплотнение микроструктуры, а если плотность материала меньше расчетной, можно предположить, что примесь растворилась не полностью (об этом свидетельствует тот факт, что после образования стеклофазы на дне тигля иногда выделяются остатки примеси). Исходя из этих соображений можно оценить максимальный процент добавки  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ , которая может растворяться в стеклофазе при температуре 1320–1350°C.

На рис.1 приведены зависимости плотности образовавшегося стекла и ее расчетного значения от процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ . Сравнивая значения этих плотностей, можно заключить, что максимальный процент примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ , растворенных в стеклофазе, не превышает (3.5–4) масс%.

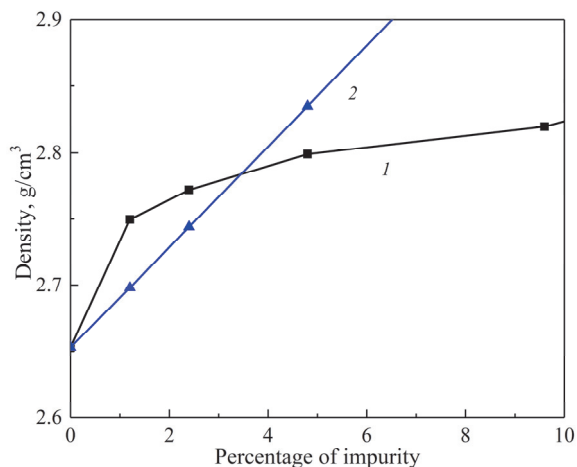


Рис.1. Зависимость плотности образовавшегося стекла (1) и расчетной плотности (2) от процентного содержания примесей  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  в исходной шихте.

Для расчета коэффициентов упругости (коэффициента Пуассона, модуля Юнга), характеризующих механические свойства полученных СК, измерялась скорость распространения акустических волн (продольных и поперечных) в образцах с различным процентным содержанием примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ .

На рис.2а, б представлены зависимости скорости продольной ультразвуковой волны, модуля Юнга и коэффициента Пуассона от процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  в СК. Они представляют идущие к насыщению кривые, которые достигают насыщения уже при содержании примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  3.5–4 масс%. Как видно, увеличение плотности СК в зависимости от количества смеси приводит к увеличению скорости распространения продольных волн на 5–6%.

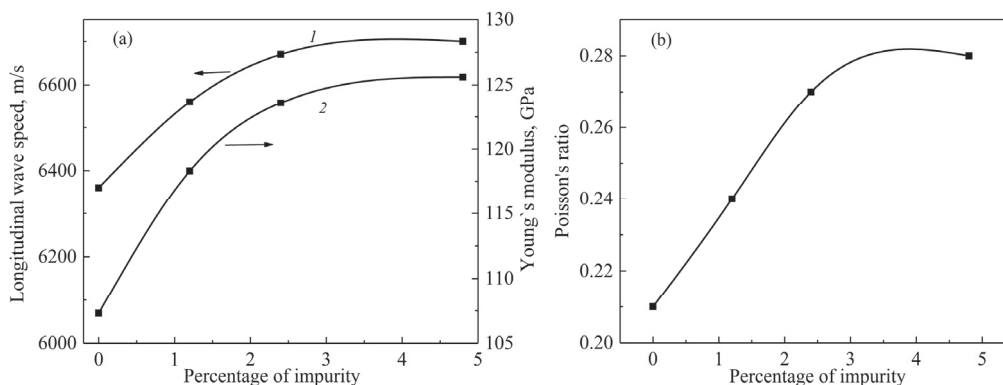


Рис.2. Зависимости (а) скорости продольной ультразвуковой волны (1) и модуля Юнга (2) и (б) коэффициент Пуассона от процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  в СК.

Максимальное увеличение модуля Юнга составило около 18%. При этом коэффициент Пуассона, характеризующий интенсивность поперечной деформации при приложении к образцу усилий, изменяется от 0.21 до 0.28, то есть увеличивается на 33.4%.

Для изучения влияния примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  на микроструктуру СК были проведены СЭМ-исследования, которые показали (рис.3), что добавление примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению их концентрации. При этом в образце образуется более однородная мелкозернистая микроструктура.

Исследования показали, что в случае отсутствия основного фторсодержащего катализатора кристаллизации в исходном составе СК, дальнейшая термообработка стекла при наличии только примесей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  не приводит к кристаллизации. Известно, что для кристаллизации нарушение  $\text{Si-O}$  связи в стекловидной сетке является предпосылкой дальнейшей перегруппировки ионов в структуре. Добавление катализатора кристаллизации из группы фторидов приводит к частичной замене кислорода на фтор, к увеличению ангармоничности системы, что сильно ослабляет структурную сетку стекла [13]. Фторид способствует начальной кристаллизации, и основной фазой кристаллизации является волластонит [12]. В таких ослабленных структурах при дополнительном легировании диоксидом титана возникают ионы  $\text{Ti}^{4+}$ , которые, на наш взгляд, замещая ионы  $\text{Si}^{4+}$  в структуре стекла, приводят к образованию связей  $\text{Ti-O}$  значительно более слабых, чем связи  $\text{Si-O}$ , что и улучшает кристаллизруемость стекла [3, 14]. Кроме того, наличие  $\text{TiO}_2$  увеличивает количество не связывающего кислорода в стеклах и, следовательно, дополнительно уменьшает вязкость стекла.

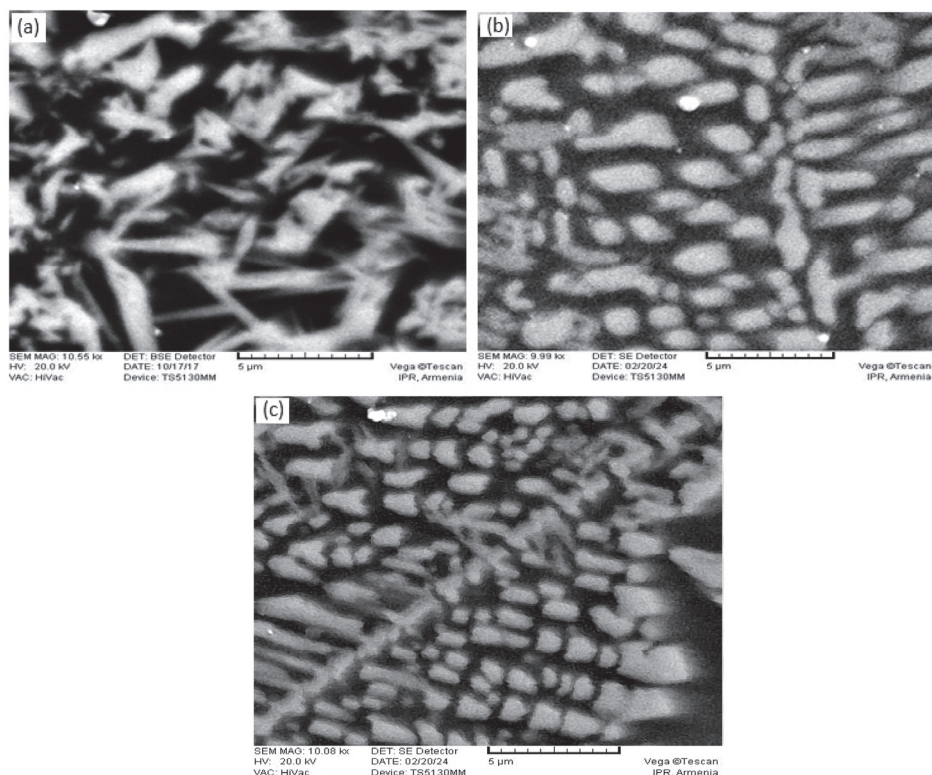


Рис.3. СЭМ картины для образцов (а) без содержания и со содержанием примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  соответственно (b) 1.2 и (c) 2.4%.

Сделанные предположения подтверждаются исследованиями ДТА, которые показывают (рис.4), что с увеличением процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  температура стеклования  $t_g$ , определяемая вязкостью стекла, снижается на 15–20°C. На кривых ДТА для образцов, содержащих 1.2 и 2.4% примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ , в интервале температур 600–650°C появляется экзотермический максимум, из которого по методу Киссинджера [15–17] было оценено значение энергии активации кристаллизации. Полученное значение имеет тот же порядок, что и энергия диссоциации Si–O связи (424 кДж/моль), что свидетельствует о распаде связи Si–O под воздействием ионов титана. Таким образом, под воздействием примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  образуется большое количество центров кристаллизации. При высокой концентрации центров кристаллизации одновременно образуется большое количество мелких кристаллитов, отделенных друг от друга тонкими слоями стеклофазы. Уменьшение размера кристаллитов в СК материале приводит к упрочнению и повышению его твердости [18–21].

Известно, что чем мельче зерно, тем чаще на пути скользящих дислокаций встречаются барьеры на границе зерен и, следовательно, требуются более высокие напряжения для пластической деформации материала [19]. Как результат, по мере измельчения зерен прочность и твердость СК возрастает. Для оценки механической прочности СК были измерены величины микротвёрдости по Виккерсу.

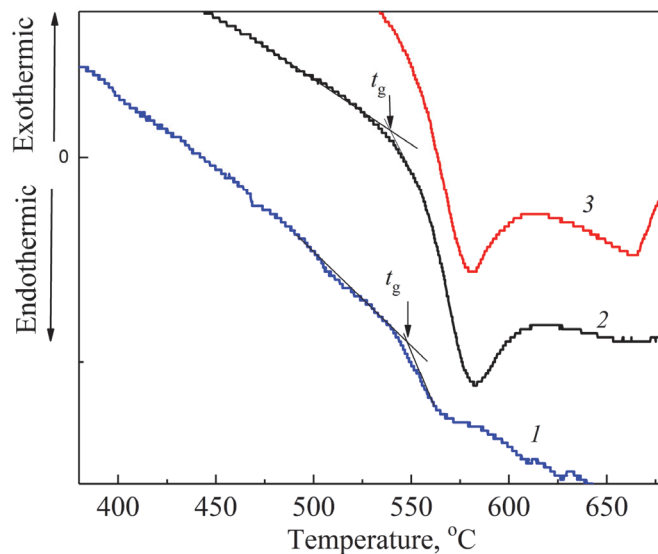


Рис.4. ДТА для образцов базового состава (1), с содержанием добавки  $\text{TiO}_2$ :  $\text{ZrO}_2$  в количестве 1.2 масс% (2) и 2.4 масс% (3).

На рис.5 представлена зависимость микротвердости СК от процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2$ : $\text{ZrO}_2$ . Как видно из полученной зависимости, наличие примесей действительно приводит к значительному (более чем на 55%) увеличению микротвердости СК.

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что максимальная растворимость примеси  $\text{TiO}_2$ : $\text{ZrO}_2$  в СК на основе перлита не превышает (3.5–4) масс% при температуре

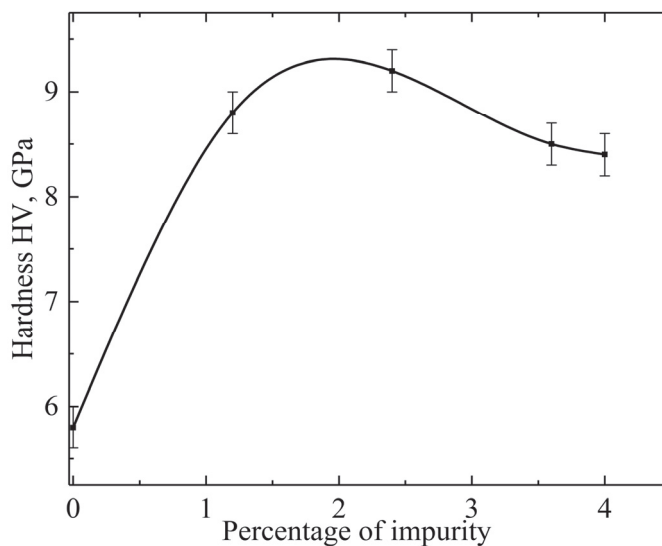


Рис.5. Зависимость микротвердости СК от массового процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2$ : $\text{ZrO}_2$  в исходной шихте.

варки 1320–1350°C. Методом ДТА установлено, что добавление примесей  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  не приводит к образованию новых фаз, но уменьшает вязкость стекла, увеличивает количество центров кристаллизации, улучшает кристаллизруемость стекла и, как результат, значительно улучшает механические свойства синтезированного материала. В зависимости от процентного содержания примеси  $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$  в исходном составе СК максимальное увеличение модуля Юнга составило 18%, коэффициента Пуассона 33.4%, а микротвердости 55%. Перлитовая СК с такими модульными характеристиками может использоваться для создания защитных элементов и конструкций как индивидуального назначения, так и для различных транспортных средств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ю.Ю. Меркулов.** Стеклокерамика, способ ее получения и защитная конструкция на ее основе. Патент РФ, № 2169712 (2001).
2. **В.Д. Халилев, А.А. Андроханов, Ю.Ю. Меркулов, М.В. Королева.** Высокопрочный ситалл и способ его получения. Патент РФ, № 2176624 (2000).
3. **M. Reben, M. Kosmal, M. Ziabka, P. Pichniarczyk, I. Grelowska.** J. Non-Crystalline Solids, **425**, 118 (2015).
4. **E.B. Ferreira, E.D. Zonotto, L.A.M. Scudeller.** Nano Glass-Ceramics from Still-Making Slags, Quim. Nova, 2002.
5. **G.H. Beall, L.R. Pinckney.** J. Am. Ceram. Soc., **82**, 5 (1999).
6. **D.P. Mukherjee, A.R. Molla, S.K. Das.** J. Non-Crystalline Solids, **433**, 51 (2016).
7. **P.W. McMillan.** Glass–Ceramics. Academic Press, London, 1979.
8. **J.E. Shelby.** Introduction to Glass Science and Technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
9. **G.H. Beall.** Rev. Solid State Sci., **3**, 333 (1989).
10. **H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira.** J. Materials Science, **48**, 765 (2013).
11. **L.B. Rudoi,** Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation. United States Patent. Patent no 4, 473, 653, 1984.
12. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
13. **Н.Б. Князян.** Хим. журн. Армении, **64**, 211 (2011).
14. **J. Park, A. Ozturk.** Thermochimica Acta, **470**, 60 (2008).
15. **H.E. Kissinger.** J. Res. Nat. Bur. Stand., **57**, 217 (1956).
16. **T. Ozawa.** Polymer, **12**, 150 (1971).
17. **K. Matusita, S. Sakka.** J. Non- Crystalline Solids, **38&39**, 741 (1980).
18. **E.O. Hall.** Proc. Phys. Soc. B, **64**, 747 (1951).
19. **N.J. Petch.** J. Iron Steel, **174**, 25 (1953).
20. **S. Zhang.** Surface and Coatings Technology, **167**, 113 (2003).
21. **J.R. Garcia, E.R. Rangel, C.C. Arriaga, E.R. Garcia.** Ceramics-Silikaty, **65**, 83 (2021).

TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> ԵՐԿԲԱՂԱԴՐԻՉ ՀԱՎԵԼԱՆՅՈՒԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐԼԻՏԻ  
ՀԻՍՄԱՆ ՎՐԱ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԻ  
ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Լ.Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Պ.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է երկբաղադրիչ TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> հավելանյութի ազդեցությունը պեռլիտի հիման վրա սինթեզված ապակեբյուրեղային նյութի մեխանիկական հատկությունների վրա: Կապ է հաստատվել Յանգի մոդուլի, միկրոկարծրության և TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> հավելանյութի պարունակության միջև: Ստացված նյութի բյուրեղացման կինետիկան ուսումնասիրվել է ոչ իզոթերմիկ դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (DTA) մեթոդով: SEM ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա ցույց է տրվել, որ TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> հավելանյութի ավելացումը հանգեցնում է սաղմերի կոնցենտրացիայի մեծացմանը և ձևավորվող բյուրեղների չափերի փոքրացմանը, ինչը բերում է ապակեկերամիկայի միկրոկարծրության մեծացման:

# INFLUENCE OF TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> BI-COMPONENT ADDITIVE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC MATERIAL BASED ON PEARLITE

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN, S.G. PETROSYAN

The effect of a two-component TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> addition on the mechanical properties of a glass-crystalline material synthesized based on pearlite has been studied. A relationship has been established between Young's modulus, microhardness and the content of the TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> addition on in the original batch. The kinetics of crystallization of the resulting material was studied using the method of non-isothermal differential thermal analysis. Based on the results of SEM studies, it was established that the addition of TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> leads to an increase in the concentration of nucleation sites and a decrease in the size of the resulting crystallites, which ultimately is the physical reason for the increase in the microhardness of the synthesized glass ceramics.

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСИЛИКАТА СВИНЦА, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ**

Н. Р. АГАМАЛЯН<sup>1\*</sup>, А. А. САРГСЯН<sup>2\*</sup>, Т. С. АЗАТЯН<sup>2</sup>, Т. В. ГРИГОРЯН<sup>2</sup>,  
А. А. КАЗАРЯН<sup>2</sup>, А. А. ПЕТРОСЯН<sup>2</sup>, А. Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>1</sup>,  
Е. А. КАФАДАРЯН<sup>1</sup>, М. Н. НЕРСИСЯН<sup>1</sup>, Н. Р., Н. Б. КНЯЗЯН<sup>2</sup>,  
В. В. БАГРАМЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 июня 2024 г.)

Проведен анализ свойств порошков метасиликата свинца, синтезированного микроволновым методом, и легкоплавкого (900°C) стекла, полученного на его основе. Физико-химические исследования показали, что синтезированный метасиликат свинца и стекло, полученное на его основе, являются перспективными материалами для применения в различных областях, а именно: в качестве широкозонного полупроводника, фотокатализатора, а также стекла, используемого для защиты от ионизирующего излучения.

### **1. Введение**

Использование микроволнового (МВ) метода нагрева в процессе гидротермальной обработки кремнеземсодержащих горных пород отразилось на всем процессе их комплексной обработки и сделало его ещё более эффективным для использования. В проведенных нами исследованиях [1] показано, что МВ излучение интенсифицирует весь процесс обработки, обеспечивая качество конечных и промежуточных продуктов не хуже, а иногда и лучше тех же продуктов, полученных традиционными методами нагрева. Таким образом уменьшается температура щелочной обработки исходного сырья на 20–30%, сокращается время его обработки в 3–5 раз, что приводит к уменьшению энергетических затрат при получении жидкого стекла и различных стекольных шихт на его основе до 60–80% в сравнении с традиционным нагревом. Уменьшаются также потери компонентов (в 7–9 раз) при изготовлении стекла на основе такой шихты.

В работах [2–5] показано, что МВ-обработка является эффективным способом получения наноматериалов благодаря равномерному и быстрому нагреву всего объема реагирующей смеси. В гетерогенном процессе фотокатализа размеры и структура частиц определяют каталитическую активность материала. Так в работе [6] гидротермально-микроволновым методом (ГТМВ) нами был разработан материал со структурой ядро (SiO<sub>2</sub>)–оболочка (ZnO) с высокой фотокаталитической активностью в УФ области спектра. Однако не только силикаты цинка, но и наноструктуры силиката свинца также используются в качестве фотокатализатора [7–9].

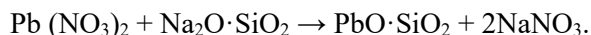
В настоящее время силикаты свинца и свинцовое стекло получили широкое применение в качестве стабилизатора пластмасс, используемых для изготовления оболочек электрических кабелей, красок по фарфору и другой керамике, для получения оптического стекла, ИК-прозрачных стекол, а также защитного материала от ионизирующего излучения. Свинцовые стекла незаменимы в области медицинского оборудования, обладают максимальной светопрозрачностью и при этом остаются непроницаемыми для ионизирующего излучения. Свинцовые стекла устанавливаются в окнах, ширмах, дверях медицинских и диагностических центров для наблюдения за проведением диагностических процедур с использованием аппаратов ионизирующего излучения, например, в рентген-кабинетах, кабинетах компьютерной томографии, в радиологии, рентгеноскопии и маммографии, лабораториях, научных и исследовательских институтах, в оборудовании для досмотра службы безопасности аэропортов, в линзах рентгенозащитных очков.

Цель настоящей работы – детальное изучение свойств метасиликата свинца, полученного методом ГТМВ, и выявление оптимальных условий получения материала, который отвечал бы требованиям применения его в качестве широкозонного полупроводника, фотокатализатора, а также стекла, используемого для защиты от ионизирующего излучения.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез метасиликата $PbSiO_3$

Синтез метасиликата свинца проводился гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом, описанным в работе [10], когда получение конечного продукта осуществлялось взаимодействием растворов нитрата свинца и силиката натрия, с учетом того, что количество исходных реагентов рассчитано согласно реакции для получения метасиликата:



Следует отметить, что в технологию синтеза силикатов гидротермальным методом [1,10] входит и процесс сушки при температуре 100°C в течение 5–6 часов до определенной влажности конечного продукта. Образцы гидросиликата свинца после сушки представляют собой белый, тонкодисперсный порошок, химический анализ которого показал соответствие формуле  $PbSiO_3$ , с влажностью 4–5%.

Изготовление стекла осуществлялась при 900°C. Осветленное стекло на основе метасиликата было получено в течение часа, стекло проваривалось в 2–2.5 раза быстрее в сравнении с традиционным (твёрдофазным) методом получения свинцового стекла того же состава [11].

Полученный продукт был идентифицирован как химическими, так и физическими методами анализа.

### 2.2. Исследование порошков и стекол метасиликата $PbSiO_3$

Рентгенофазовый анализ термообработанных образцов  $PbSiO_3$  проводили порошковым методом на приборе URD-63 в  $CuK\alpha$ -излучении, коэффициенты диффузного отражения определены на спектрофотометре ФМШ-56М и SPECORD-M-40-UV VIS.

Оптическая плотность растворов измерялась в УФ–видимой области с

использованием спектрофотометра UV68/TOUCH.

Регистрация спектров диффузного отражения в УФ–видимой области проводилась с использованием спектрофотометра Spesord M-40 с приставкой фотометрического шара в спектральной области 225–800 нм; в качестве эталона применялся порошкообразный MgO.

Светопропускание исследуемого стекла в области UV–VIS определено на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800.

Образцы стекла были облучены при комнатной температуре источником излучения  $^{60}\text{Co}$  с  $\gamma$ -фотонами со средней энергией 1.25 МэВ и различной дозой от 5 до 900 кГр.

Влияние дозы облучения на формирование парамагнетических центров было исследовано путем электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопии) с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ в X-диапазоне ( $\sim 9.5$  ГГц).

Возбуждение спектров комбинационного рассеяния (КР) осуществляли твердотельным лазером MLL-N с LD-накачкой с длиной волны 473 нм в 90°-геометрии и регистрировали с помощью модифицированного спектрометра ДФС-24. Сбор данных и управление экспериментом осуществляли с помощью DAQ системы фирмы «National Instruments». Для амплитудного анализа сигнала использовался виртуальный анализатор фирмы «National Instruments», специально разработанный на основе пакета прикладных программ «LabVIEW».

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Порошки метасиликата $\text{PbSiO}_3$

В работе [10] результаты термического анализа показали, что в режиме непрерывного повышения температуры кривая потерь массы образца  $\text{PbSiO}_3$  отражает два этапа удаления воды: первый до 200°C, когда исследуемый образец теряет адсорбционную воду, и второй при более высокой температуре (600°C) удаляется структурно связанная вода.

Для оценки влияния термообработки на структуру конечного продукта после 5-часовой сушки (при 100°C) исходный высушенный материал подвергался 2-часовой термообработке при температурах 200, 500 и 700°C. На рис.1 представлены рентгенограммы при указанных значениях термообработки.

Как видно, после 5 часов выдержки при температуре 100°C метасиликат

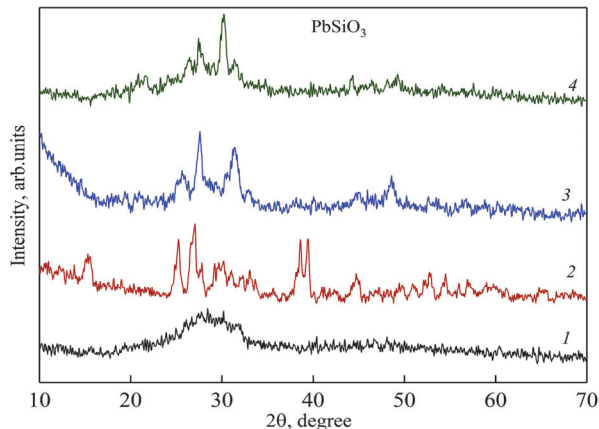


Рис.1. Рентгенограммы  $\text{PbSiO}_3$  после сушки при 100°C (1) и термообработки при 200 (2), 500 (3) и 700°C (4).

свинца остается аморфным (рис.1, кривая 1). При температурах 200°C и выше наблюдается образование кристаллических фаз силикатов свинца. Рентгенограммы показывают образование кристаллической фазы  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Pb}_5\text{SiO}_7$ ,  $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$  при 200°C (кривая 2), а при температурах 500–700°C образуется  $\text{PbSiO}_3$  (JCPDS № 28–0540) (рис.1, кривые 3, 4).

Исследована каталитическая активность синтезированного метасиликата свинца, высушенного при 100°C в течение 5 часов с последующей 2-часовой термообработкой при 200 и 700°C. Фотокаталитическую активность материала определяли реакцией деградации метиленового синего (МС) под УФ облучением при различных условиях. Данный способ применялся нами в работе [6] при исследовании фотокаталитической активности силиката цинка. Исходная концентрация МС составляла 10 мг/л, количество раствора МС – 100 мл, количество катализатора 50, 70, 100 мг, время УФ облучения 5–120 мин, процесс разложения МС проводили под свободным доступом воздуха. Для получения гомогенной массы раствор с катализатором перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин в темноте и полученную суспензию облучали УФ-лампой (Navigator). Каждые 5–10 минут брали пробы (около 5 мл), центрифугировали и анализировали.

На рис.2 показана оптическая плотность раствора МС в области 400–900 нм

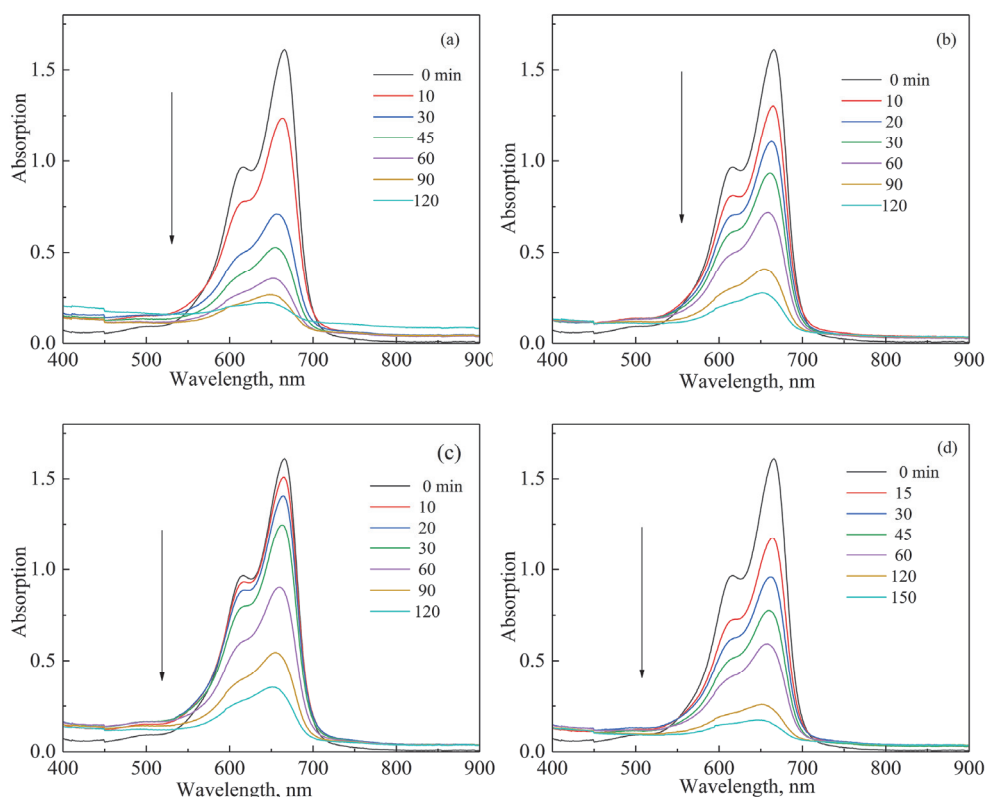


Рис.2. Зависимости оптической плотности раствора МС от длины волны при различных временах фотокаталитической деградации: (а, б) содержание катализатора  $\text{PbSiO}_3$  100 мг при температуре его обработки (а) 200 и (б) 700°C; содержание катализатора  $\text{PbSiO}_3$  соответственно (с) 50 и (д) 70 мг при термообработке 200°C.

при различном времени фотокаталитической деградации при одном значении содержания катализатора (100 мг), но при различных температурных условиях его обработки: (а) 200 и (b) 700°C, а также при одном значении температуры обработки 200°C, но двух значениях содержания катализатора: (с) 50 и (d) 70 мг.

Для выявления оптимальных условий использования метасиликата свинца в качестве фотокатализатора на рис.3 представлен обобщенный график зависимости оптической плотности раствора МС (при  $\lambda = 664$  нм, когда поглощение максимально) от времени при одном содержании катализатора в растворе 100 мг и при различных температурных условиях его обработки: 200 и 700°C (кривые 1 и 2, соответственно), а также при одном значении температуры обработки катализатора 200°C и разных значениях его содержания в растворе 50 и 70 мг (кривые 3 и 4, соответственно).

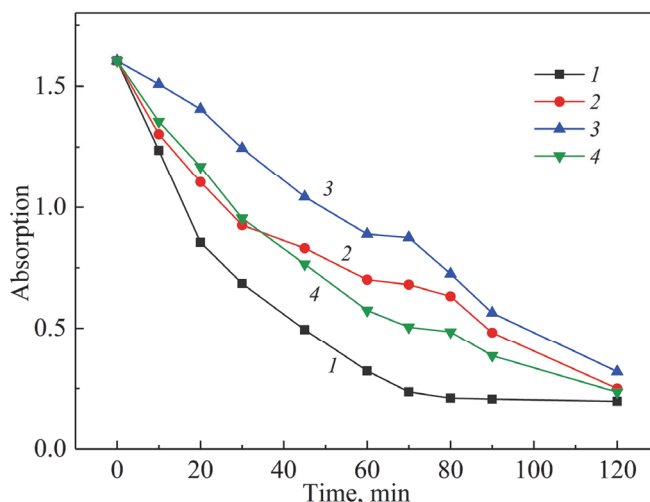


Рис.3. Зависимости оптической плотности раствора МС от времени УФ облучения в присутствии фотокатализатора: содержание катализатора в растворе 100 мг, термообработка 200 (1) и 700°C (2); термообработка при 200°C, содержание катализатора в растворе 50 (3) и 70 мг (4).

Из представленных данных видно, что термообработанный при 200°C  $\text{PbSiO}_3$  имеет более высокую каталитическую активность при содержании катализатора 100 мг. При этих оптимальных условиях обеспечивается снижение концентрации МС в ~8 раз в интервале времени УФ излучения от 70 до 120 минут. Таким образом, синтезированный метасиликат свинца может быть использован в качестве фотокатализатора.

На рис.4а показаны спектры диффузного отражения  $\text{PbSiO}_3$  в интервале длин волн 225–900 нм для исходного высушенного при 100°C (кривая 1), термообработанного при 200 (кривая 2), 500 (кривая 3) и 700°C (кривая 4). Наблюдается высокое значение коэффициента диффузного отражения (до 96%) образцов: исходный высушенный при 100°C, и термообработанный при низкой температуре

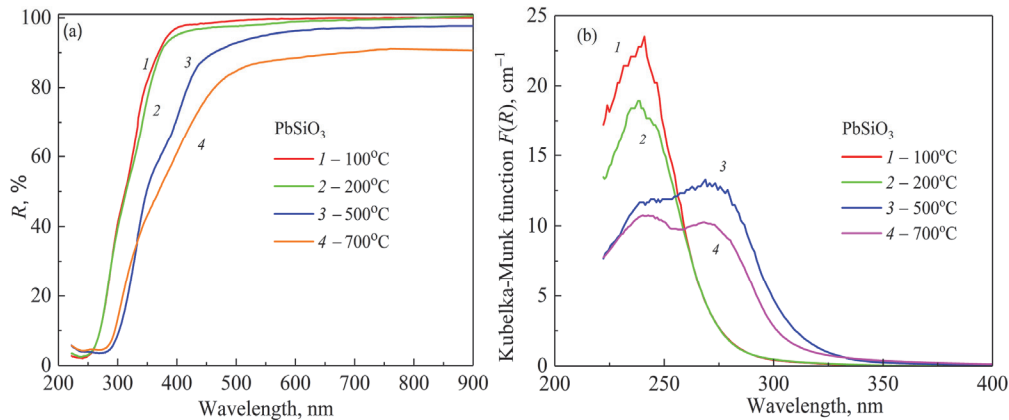


Рис.4. (а) Спектры диффузного отражения порошкообразных  $\text{PbSiO}_3$  высушенных при  $100^\circ\text{C}$  (1), термообработанных при  $200$  (2),  $500$  (3) и  $700^\circ\text{C}$  (4); и (b) пересчитанные по ним спектры поглощения (функция Кубелки–Мунка  $F(R)$ ).

( $200^\circ\text{C}$ ), и пониженное его (85%) для термообработанного при  $700^\circ\text{C}$ . Это явление связано с более выраженной аморфностью и высокой дисперсностью образцов, термообработанных при низкой температуре, в то время как при высокотемпературной обработке частицы спекаются и укрупняются, кристаллизация приводит к увеличению частиц [6].

Из спектров диффузного отражения были получены спектры поглощения путем пересчета функции Кубелки–Мунка  $F(R)$  (рис.4b) по формуле

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (1)$$

где функция  $F(R)$  – пропорциональна коэффициенту поглощения  $\alpha$ .

Таким образом, коэффициент диффузного отражения  $R$  преобразуется в эквивалентный коэффициент поглощения с использованием модифицированной функции Кубелки–Мунка  $F(R)$ . Одновременно ширина запрещенной зоны материала может быть получена путем экстраполяции линейной части зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  от  $h\nu$  с осью энергии  $h\nu$  падающего света:

$$F(R) h\nu = A (h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности, связанный с природой материала,  $h$  – постоянная Планка и  $n = 1/2$  для прямых разрешенных переходов. На рис.5 представлены полученные с помощью спектров диффузного отражения и расчетов по формулам (1) и (2) кривые зависимости  $(F(R)h\nu)^2$  от энергии света  $h\nu$ , из которых экстраполяцией линейного участка кривых до их пересечения с осью  $h\nu$  определены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  для исследуемых образцов.

Из приведенных данных следует, что наибольшее значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 4.74$  эВ имеет исходный, высушенный при  $100^\circ\text{C}$  аморфный метасиликат свинца, который может быть использован в качестве широкозонного полупроводника, полученного оптимальным способом.

Общепризнано [12–14], что в большинстве аморфных сред спектры оптического поглощения, измеренные в области границы пропускания, характеризуются наличием экспоненциального хвоста, спектрально-температурное поведение которого подчиняется так называемому модифицированному правилу

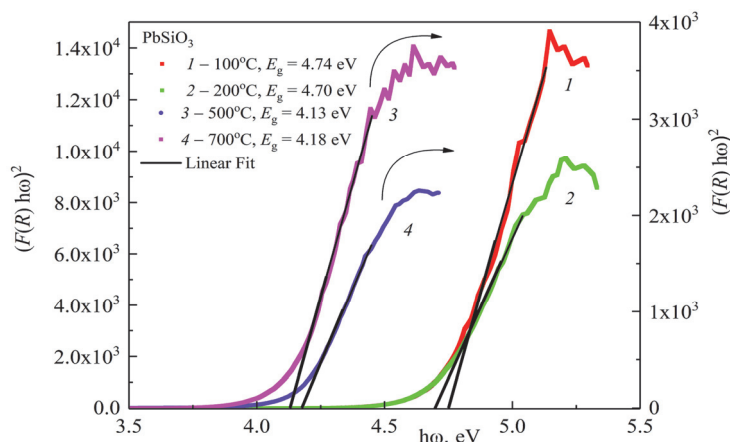


Рис.5. Кривые зависимости  $(F(R)hv)^2$  от энергии света  $hv$  для порошков  $PbSiO_3$ , высушенных при  $100^\circ C$  (1), термообработанных при  $200$  (2),  $500$  (3) и  $700^\circ C$  (4).

Урбаха.

В работах [12, 13] на примере свинцовосиликатных стекол  $PbO-SiO_2$  были детально изучены спектры оптического поглощения с переменным содержанием  $PbO$  (20, 50 и 80 мол%) вблизи УФ края поглощения в широком интервале температур 80–470 К. Показано, что полученные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов  $hv$  в указанном интервале температур, а также концентраций свинца подчиняются правилу Урбаха, свойственному для полупроводников, а именно: наблюдается экспоненциальная частотная зависимость коэффициента поглощения света вблизи края оптического поглощения, т.е. вблизи частот  $\nu < E_g/h$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $h$  – постоянная Планка. Модифицированное правило Урбаха в указанном диапазоне температур и содержания  $PbO$  может быть записано в общем виде:

$$\alpha \sim \exp(h\nu/E_0),$$

где  $1/E_0 = \partial \ln \alpha / \partial h\nu$  – логарифмический наклон спектральной характеристики.

Показано [12, 13], что с увеличением содержания оксида свинца происходит смещение края поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует о доминирующей роли статического беспорядка, свойственного некристаллическим материалам, а спектральный параметр  $E_0$  в пределах 2% разброса не зависит от температуры (для исследуемого диапазона температур) при конкретном содержании  $PbO$ , отражает переход от низкосвинцовых к высокосвинцовым стеклам и характеризует вклад фононов в процессе поглощения.

На рис.6 показана зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии света на участке предполагаемых урбаховских хвостов, где рассчитана энергия  $E_0$  для изучаемых составов: высушенного при  $100^\circ C$  (кривая 1), термообработанных при  $200$  (кривая 2),  $500$  (кривая 3) и  $700^\circ C$  (кривая 4). Значение  $E_0$  в интервале 195–200 мэВ для метасиликата свинца свидетельствует о близкой степени атомного беспорядка в данном составе  $PbSiO_3$  при разных условиях температурной обработки.

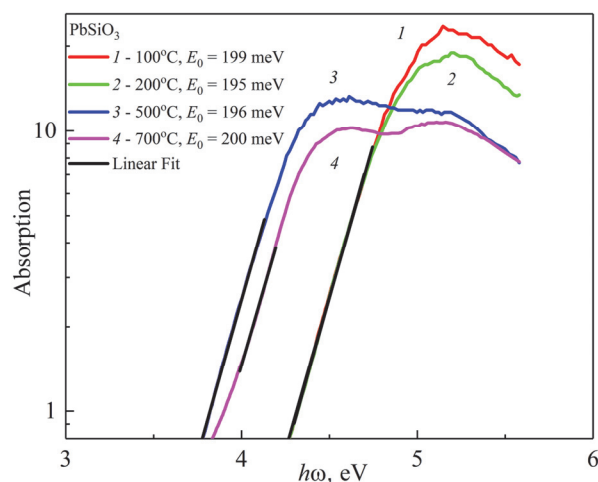


Рис.6. Зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов с Урбаховским краем для определения параметра  $E_0$  для порошков  $\text{PbSiO}_3$ , высушенных при 100°C (1), термообработанных при 200 (2), 500 (3) и 700°C (4).

В работах [12, 13] показано, что при комнатной температуре значение параметра  $E_0$  для образцов системы  $\text{PbO-SiO}_2$  с различным содержанием свинца (20–80 мол%  $\text{PbO}$ ) находится в диапазоне 95–137 мэВ. Расхождение полученных результатов с данными этих работ, где исследовались свинцовосиликатные стекла толщиной 0.4–0.6 мм, полученных из материалов особой чистоты, можно объяснить наличием примесей (до 0.2%), в виде остатков натрия, внедренных в структуру синтезированного метасиликата свинца. В работе [14], показано, что параметр наклона урбаховского края для самых разных стеклообразующих систем имеет одинаковый порядок величины 50–250 мэВ, что согласуется с полученными результатами. Отмеченная близость значений  $E_0$  в различных типах аморфных материалов получила подтверждение в работе [14], где проведена численная оценка данного параметра, характеризующего напряженность внутреннего случайного электрического поля, созданного хаотически распределенными заряженными центрами.

### 3.2. Стекло на основе метасиликата $\text{PbSiO}_3$

Из синтезированного метасиликата свинца  $\text{PbSiO}_3$  изготовлено стекло при температуре 900°C в течение часа. Химический состав стекла:  $\text{PbO}(79)\text{-SiO}_2(21)$  в масс% [10].

Полученное стекло по химической стойкости относится к IV гидролитическому классу и имеет характеристики, представленные в табл.1.

Табл.1. Параметры полученного стекла  $\text{PbSiO}_3$  [10]

| Область оптической прозрачности, мкм | Температ. стеклования, °C | Температ. начала деформации, °C | ТКЛР в интервале 20–300°C, град <sup>-1</sup> | Показатель преломления | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| ~0.35–4                              | 420                       | 440                             | $91.6 \times 10^{-7}$                         | 2.02                   | 6.12                         |

В данной работе исследована стабильность структуры полученного стекла под воздействием ионизирующего  $\gamma$ -излучения. На рис.7 представлены спектры пропускания стекла до и после  $\gamma$ -облучения с различными дозами (от 5 до 900 кГр).

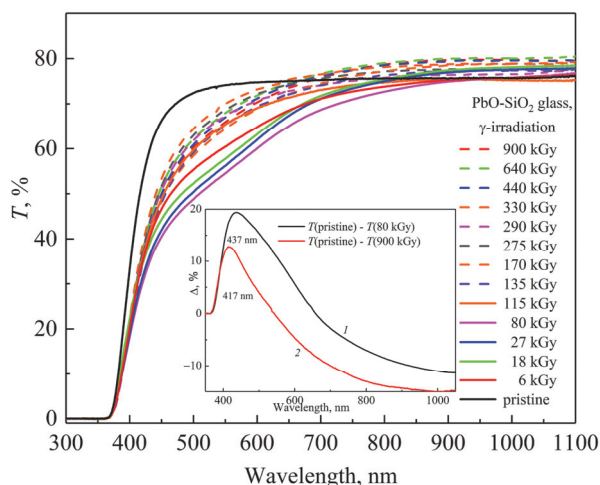


Рис.7. Спектры пропускания свинцовосиликатного стекла состава  $\text{PbSiO}_3$  до и после различных доз  $\gamma$ -облучения. На вставке показаны разностные спектры пропускания до и после  $\gamma$ -облучения при дозах 80 и 900 кГр.

Показано, что с увеличением дозы облучения значение максимума пропускания не изменяется и остается в пределах 80%. Изменения касаются лишь УФ и частично видимой области спектра, где образовались некоторые дефекты, возможно, центры окраски. В работе [15], где исследовалось свинцовосиликатное стекло состава  $\text{PbO}(75\%)\text{-SiO}_2(25\%)$  толщиной 0.1 мм с примесями и без них под воздействием  $\gamma$ -облучения, в беспримесном стекле основные изменения касались фундаментального края поглощения вблизи УФ области, где изначально присутствовали полосы, связанные со стеклянной матрицей, и наведенной широкой полосы в видимой области с центром около 540 нм, которая прогрессировала с увеличением дозы облучения.

Известно [15–19], что ионизирующее излучение влияет на оптические свойства стеклянных материалов в зависимости от состава, а также из-за наличия дефектов в матрице стекла. ЭПР спектры стекла при комнатной температуре представлены на рис.8, где не наблюдается наличие сигналов в широком интервале значений доз  $\gamma$ -облучения (от 5 до 900 кГр). Отметим, что в ЭПР спектрах стекол, в которых имеются примеси железа, появляются свойственные ему сигналы с  $g$ -факторами: 6.0; 4.2 и 2.0 [20, 21]. Отсутствие подобных сигналов (рис.8), еще раз свидетельствует о глубокой очистке раствора силиката натрия, используемого при синтезе предлагаемого в данной работе метасиликата свинца, от примесей железа и прочих красящих примесей [22], путем пропускания раствора силиката натрия через электромагнитное поле с дальнейшим осаждением соединений железа. Кроме того, исследуемое стекло является устойчивым к образованию немоستيковых кислородных дырочных центров парамагнитных дефектов в области указанных доз гамма-излучения и может быть применено в целях защиты от ионизирующего излучения.

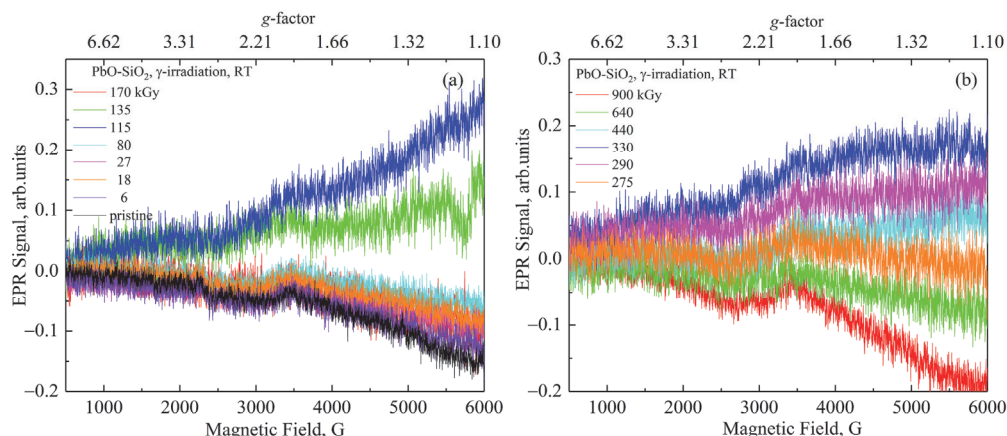


Рис.8 ЭПР-спектры свинцовосиликатного стекла состава  $\text{PbSiO}_3$  при различных дозах  $\gamma$ -облучения.

Анализ спектров КР свинцовосиликатных стекол до облучения и после  $\gamma$ -облучения дозой 900 кГр (рис.9) не показал существенных изменений в частотном спектре. Спектр КР стекла  $\text{PbO-SiO}_2$  состоит из трех областей: ниже 200, от 200 до 600 и от 800 до 1100  $\text{cm}^{-1}$ . В работах [23, 24] при исследовании стекол  $\text{PbO-SiO}_2$  в зависимости от состава, похожую картину наблюдали при содержании  $\text{PbO}$  от 30 до 50 мол%. В низкочастотной области ниже 200  $\text{cm}^{-1}$ , идентифицируемый в работах [12, 24] как  $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ , связывают с движениями атомов свинца. Две другие области от 200 до 600  $\text{cm}^{-1}$  и от 800 до 1100  $\text{cm}^{-1}$  связывают с деформационными и оптическими колебаниями силикатной подрешетки стекла. Указанные стрелками значения частот (140, 340, 520 и 950  $\text{cm}^{-1}$ ) являются характерными для стекол данного состава.

#### 4. Заключение

Разработан микроволновый метод получения порошка метасиликата свинца из горной породы – перлита. Определена ширина запрещенной зоны полученного порошка метасиликата свинца –  $E_g = 4.7$  и  $E_g = 4.18$  эВ соответственно для

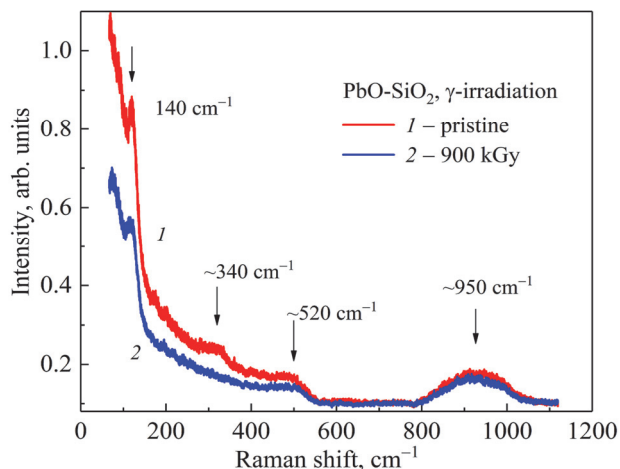


Рис.9. Спектры КР свинцовосиликатного стекла состава  $\text{PbSiO}_3$  до и после  $\gamma$ -облучения дозой 900 кГр.

исходного и термообработанного при 700°C, что позволяет отнести данный материал к широкозонным полупроводникам. Полученный метасиликат свинца имеет высокий коэффициент диффузного отражения – 96% и может быть использован при создании материалов, экранирующих кабельную продукцию. Синтезированный порошок метасиликата свинца под УФ излучением имеет высокую каталитическую активность.

Из синтезированного метасиликата свинца изготовлено стекло и изучены его оптические и ЭПР-спектры, а также спектры КР в зависимости от воздействия ионизирующего  $\gamma$ -облучения. Оно оказалось стойким к радиационному воздействию и может быть применено в целях защиты от ионизирующего излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов №21Т-1D146 «Микроволновый синтез композиционных материалов с фотокаталитическими свойствами» и №21Т-2F024 «Исследование полупрозрачных темно-серых обсидианов из армянских месторождений под воздействием гамма-облучения».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **V.V. Bagramyan, A.A. Sargsyan, C. Ponzoni.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **49**, 731 (2015).
2. **E.T. Thostenson, T.W. Chou.** Microwave processing: Fundamentals and application Composites: Part A, **30**, 1055 (1999).
3. **H. Brittany.** Microwave synthesis. CEM publishing, 296, 2002.
4. **A.K. Mandal, R. Sen.** Materials and manufacturing processes, **30**, 1 (2017).
5. **A.A. Sargsyan, V.V. Baghrmian, N.B. Knyazyan, V.V. Harutyunyan, N.E. Grigoryan, A.M. Aleksanyan, A.O. Badalyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 23 (2020).
6. **A.A. Sargsyan, R.A. Mnatsakanyan, T.V. Grigoryan, A.A. Kazaryan, A.A. Petrosyan, V.V. Harutyunyan, A.O. Badalyan, N.R. Aghamalyan, V.V. Baghrmian.** J. Contemp. Phys., **58**, 397 (2023).
7. **H. Haghjoo, F.S. Sangsefid, M. Salavati-Niasari.** J. Materials Science: Materials in Electronics, **29**, 8002 (2018).
8. **H. Haghjoo, F.S. Sangsefid, M. Salavati-Niasari.** J. Molecular Liquids, **247**, 345 (2017).
9. **D.C. Silva, D.V. Sampaio, J.H.L. Silva, A.M. Rodrigues, R.B. Pena, B.J.A. Moulton, P.S. Pizani, J.P. Rino, R.S. Silva.** J. Non-Crystalline Solids, **522**, 119572 (2019).
10. **В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, А.А. Казарян, Т.В. Григорян, Н.Б. Князян.** Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, №2, 9 (2021).
11. **А.А. Исмаев, К.Ю. Исмаев, Х.А. Адинаев.** Узбекский химический журнал, №1, 8 (2000).
12. **И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Ю.В. Щапова.** ФТТ, **42**, 224 (2000).
13. **I.A. Weinstein, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov.** J. Non-Crystalline Solids, **279**, 77 (2001).
14. **Я.Г. Клява.** ФТТ, **27**, 1350 (1985).
15. **E.M.A. Khalil, F.H. El-Batal, Y.M. Hamdy, H.M. Zidan, M.S. Aziz, A.M. Abdelghany.** Silicon, **2**, 49 (2010).
16. **Н.В. Ву, Е.Ф. Полисадова.** Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ), Секция 3. Оптические технологии, 183 (2015).

17. **A. Longo, S. Basile, M. Brai, M. Marrale, L. Tranchina.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **268**, 2712 (2010).
18. **V. de Michele, M. Royon, E. Marin, A. Alessi, A. Morana, A. Boukenter, M. Cannas, S. Girard, Y. Ouerdane.** Optical Materials Express, **9**, 4624 (2019).
19. **B.V. Padlyak.** Current Topics in Biophysics, **33** (suppl A), 163 (2010).
20. **S.I. Hong, Y.N. Lee, S.Y. Cho, W.S. Whiteside, H.J. Park.** Radiation Measurements, **43**, 1365, (2008).
21. **V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galois, G. Calas.** J. Non-Crystalline Solids, **428**, 138 (2015).
22. **В.В. Баграмян, А.А. Саркисян.** Химическая технология, **8**, 392 (2015).
23. **I.B. Kacem, L. Gautron, D. Coillot, D.R. Neuville.** Chemical Geology, **461**, 104 (2017).
24. **D.V. Sampaio, A. Picinin, B.J.A. Moulton, J.P. Rino, P.S. Pizani, E.D. Zanotto.** J. Non-Crystalline Solids, **499**, 300 (2018).

ՄԻԿՐՈՍԻԼԻԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ԱՐՏԱՂԻՎԱԾ ԿԱՊԱՐԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ  
ՖՈՏՈՎԱՏԱԼԻՏԻԿ ԵՎ ՌԱԴԻԱՅԻՕՆ-ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Տ.Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Տ.Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ա.Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Հ.Թ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Ե.Ա. ԿԱԲԱԴԱՐՅԱՆ,  
Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱԴՐԱՄՅԱՆ

Կատարվել է միկրոալիքային մեթոդով սինթեզված կապարի մետասիլիկատային փոշիների և դրա հիման վրա ստացված հալման ցածր ջերմաստիճան ունեցող ապակու (900°C) հատկությունների վերլուծություն: Ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ սինթեզված կապարի մետասիլիկատը և դրա հիման վրա ստացված ապակին հանդիսանում են խոստումնալից նյութեր տարբեր ոլորտներում օգտագործելու համար, մասնավորապես՝ որպես լայն արգելված գոտիով կիսահաղորդիչ, ֆոտոկատալիզատոր և ապակի, որն օգտագործվում է իոնացնող ճառագայթումից պաշտպանվելու համար:

# PHOTOCATALYTIC AND RADIATION-OPTICAL PROPERTIES OF LEAD METASILICATE OBTAINED BY THE MICROWAVE METHOD

N.R. AGHAMALYAN, A.A. SARGSYAN, T.S. AZATYAN, T.V. GRIGORYAN,  
A.A. KAZARYAN, A.A. PETROSYAN, H.T. GYULASARYAN, E.A. KAFADARYAN,  
M.N. NERSISYAN, N.B. KNYAZYAN, V.V. BAGHRAMYAN

An analysis of the properties of lead metasilicate powders synthesized by the microwave method and low-melting (900°C) glass obtained based on it has been conducted. Physico-chemical studies have shown that the synthesized lead metasilicate and the glass obtained from it are promising materials for use in various fields, namely as a wide-bandgap semiconductor, photocatalyst, and glass used for protection against ionizing radiation.

## КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ-КЛУБОК

А.В. АСАТРЯН<sup>1\*</sup>, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ<sup>2,3</sup>, В.Ф. МОРОЗОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: arevik.asatryan@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 27 июня 2024 г.)

Стабильность гетерогенных биополимеров чрезвычайно важна для поддержания их конформации и выполнения биологических функций. Конформационная стабильность этих молекул определяет их способность сохранять структуру, необходимую для выполнения таких биологических процессов, как каталитическая активность, молекулярное распознавание и клеточные взаимодействия. В рамках обобщенной модели полипептидной цепи (ОМПЦ) была вычислена корреляционная функция двухкомпонентного гетерополимера в зависимости от дистанции, то есть от числа повторяющихся единиц между двумя мономерами в спиральном состоянии, с помощью метода умножения супер-матриц. В результате исследований для нескольких реализаций и различных температур, особенно около температуры плавления, были получены зависимости корреляционной функции от числа повторяющихся единиц между двумя мономерами в спиральном состоянии. Для кривой при температуре плавления была предложена интерполяционная зависимость, которая выражается как сумма экспоненциальной и степенной функций. Такая модель позволяет более точно описывать поведение корреляционной функции в критических условиях, близких к температуре плавления. Экспоненциальная часть модели отражает интенсивное затухание корреляции на коротких расстояниях, тогда как степенная функция описывает слабые изменения на больших расстояниях.

### 1. Введение

Одной из важных задач в области физики живого является установление связи функции биологически активных веществ с пространственной структурой. Давно установлено, что биологическая активность этих биополимеров тесно связана с их первичной и пространственной структурой. Поэтому важным является выявление факторов и закономерностей, влияющих на конформацию и конформационные перестройки, таких как переход спираль-клубок в биополимерах, и это явление исследуется с 1960-х годов [1–6].

Основой наших теоретических подходов является Обобщенная Модель Полипептидной Цепи (ОМПЦ). Эта модель успешно использовалась для описания переходов в гомополимерах [7, 8] и для некоторых задач гетерополимеров [9, 10]. В наших работах [11] была показана возможность возникновения тонкой структуры на дифференциальных кривых плавления (ДКП) при переходе спираль-клубок в случайном гетерополимере. Настоящая статья посвящена исследованию

корреляций конформаций для установления механизма связи корреляций и тонкой структуры ДКП, наблюдаемой экспериментально [12–16] и полученной нами теоретически [11] для случайной последовательности.

## 2. Модель ОМПЦ для гетерополимеров, корреляционная функция

Представим гамильтониан и трансфер-матрицу данной модели (подробнее в [7]). Гамильтониан базовой модели ОМПЦ выглядит следующим образом:

$$-\beta H = \sum_{i=1}^N J_i \prod_{k=\Delta-1}^0 \delta(\gamma_{i-k}, 1) = \sum_{i=1}^N J_i \delta_i^{(\Delta)} \quad (1)$$

Здесь  $\delta_i^{(\Delta)}$  – это произведение символов Кронекера  $\Delta$  раз для  $i$ -ой повторяющейся единицы, зависящей от  $\Delta - 1$  предыдущих повторяющихся единиц, приведенная к температуре энергия  $J_i$  зависит от номера повторяющейся единицы, когда имеем дело с гетерополимерами. Трансфер-матрица гетерополимерной модели имеет вид матрицы  $\Delta \times \Delta$ , где элемент 11 равен  $W_i$ , первая верхняя псевдо-диагональ и последняя строка состоят из единиц, а элементы  $\Delta - 1$ ,  $\Delta$  и  $\Delta \Delta$  равны  $Q_i - 1$  [9–11]:

$$G_i = \begin{pmatrix} W_i & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & Q_i - 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & Q_i - 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $W_i = \exp(U_i/T) = \exp J_i$  и  $Q_i$  – число конформаций. В случае учета различных механизмов взаимодействия полимер-растворитель энергетический  $W_i$  и конформационный  $Q_i$  параметры теории переопределяются и становятся более сложными функциями температуры [9].

В данной работе рассматриваем простейший случай бимодального гетерополимера, с гетерогенностью по энергиям связи  $U_i$  по конформациям  $Q_i$ , без учета растворителя. В пределах представления трансфер-матрицы, статсумма принимает следующий вид:

$$Z = J_{\Delta}^* \prod_{k=1}^N G_k J_{\Delta}, \text{ где } J_{\Delta}^* = (0 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0 \ 1), \ J_{\Delta} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Корреляционная функция определяется следующим образом:

$$g_i(D) = \left\langle \delta_i^{(\Delta)} \delta_{i+D}^{(\Delta)} \right\rangle - \left\langle \delta_i^{(\Delta)} \right\rangle \left\langle \delta_{i+D}^{(\Delta)} \right\rangle, \quad (4)$$

т.е. вероятность образования связи в повторяющихся единицах  $i$  и  $i + D$  одновременно минус произведение вероятностей образования связи в только  $i$ -той и  $i + D$  повторяющихся единицах. Затем эти вероятности усредняются по всем повторяющимся единицам вдоль цепи  $g(D) = 1/N \sum_{i=1}^N g_i(D)$ .

Расчет корреляционной функции был реализован как произведения суперматриц  $M_k(D)$  [6] размером  $(D + 2) \times (D + 2)$ , и как видно из (3), размер матрицы  $M_k(D)$ :  $\Delta (D + 2) \times \Delta (D + 2)$ . Следуя работе [6], суперматрица имеет вид:

$$M_i(D) = \begin{pmatrix} G_i & G'_i & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_i & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_i & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & G_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & G'_i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & G_i \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь  $G'_i = \partial G_i / \partial J_i$ , и в нашем случае  $G'_{i,11} = \exp^{J_i}$ , а остальные элементы матрицы равны нулю. И корреляционная функция вычисляется как

$$g(D) = \frac{1}{NZ} J_{\Delta D}^* \prod_{i=1}^N M_i J_{\Delta D} - \theta^2. \quad (6)$$

$$\text{Здесь } J_{\Delta D}^* \text{ — вектор-строка размера } \Delta (D+2): J_{\Delta D}^* = (O \ O \ O \ \dots \ O \ 1), J_{\Delta D} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$J_{\Delta D}$  — соответствующий вектор-столбец,  $\theta$  — средняя степень спирального состояния, также определяется формулой (6) при  $D = 0$ , а  $Z$  определяется элементом 11. На основе выражения (6) была вычислена зависимость корреляционной функции  $g$  от расстояния между двумя спиральными состояниями  $D$ :  $g(D)$  для нескольких реализаций и для температур внутри интервала плавления.

### 3. Результаты и их обсуждение

В предыдущих наших публикациях было показано, что приведенная к температуре и к одной повторяющейся единице свободная энергия  $\ln Z_N/N$  при  $N > 3000$  стремится к определенному пределу, что позволяет нам при достаточно больших  $N$  считать нашу систему термодинамической [11].

В начале корреляционная функция  $g(D)$  зависящая от длины участка между двумя повторяющимися единицами в спиральном состоянии, согласно формуле (6), была получена для нескольких случайных гетерополимеров и для

разных температур. Параметризация была выбрана с учетом результатов предыдущих публикаций [9–11]. Величина  $\Delta = 5$  была выбрана исходя из того, что при этом значении ДКП случайного гетерополимера проявила тонкую структуру. Энергетические параметры для обеих компонент соответствовали тем же соображениям:  $W_A = \exp(1/t)$ ,  $W_B = \exp(\alpha/t)$ , где  $\alpha = 0.65$ . Величины  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$  выбраны из тех же соображений. Доля компоненты  $A$  есть  $x = 0.4$ ,  $N = 3000$  и случайная последовательность компонент  $A$  и  $B$  генерировались с помощью генератора случайных чисел в системе Wolfram Mathematica.

Поведение корреляционной длины было исследовано также для трех температур: температура плавления  $\theta = 0.5$ , и до  $\theta = 0.83$  и после  $\theta = 0.17$  интервала плавления.

На рис.1 наблюдается спад кривых зависимости  $g(D)$  при всех исследованных температурах. Для других реализаций случайных последовательностей получились те же результаты. Видно, что кривая  $g(D)$  более ярко выражена при температуре плавления  $t$  ( $\theta = 0.5$ ), как и следовало ожидать, с ростом  $D$  корреляция падает. Для установления функциональной зависимости  $g(D)$  были построены зависимости  $\ln g(D) = f(D)$  и  $\ln g(D) = f(\ln D)$ , которые изображены соответственно на рис. 2 и рис. 3.

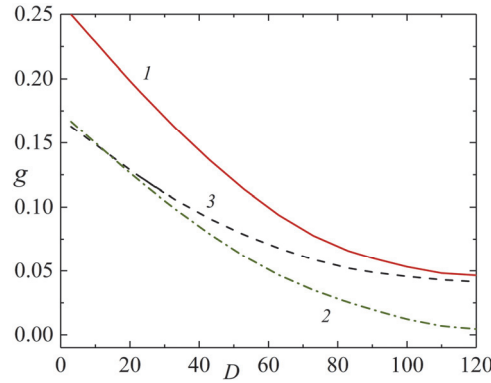


Рис.1. Зависимость корреляционной функции  $g$  от длины участка между двумя повторяющимися единицами в спиральном состоянии при температуре плавления  $t$  ( $\theta = 0.5$ ) = 0.198 (кривая 1), и при температурах  $t_1$  ( $\theta = 0.17$ ) = 0.2 – начало интервала плавления (кривая 2) и  $t_2$  ( $\theta = 0.83$ ) = 0.194 – конец интервала плавления (кривая 3) при параметрах  $N = 3000$ ,  $t_m = 0.198$ ,  $\Delta = 5$ ,  $x = 0.4$ ,  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0.65$ ,  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$ .

Из рис. 2 и 3 видно, что на начальном этапе кривой корреляционной функции зависимость  $\ln g(D)$  от  $D$  ведет себя приблизительно прямолинейно, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости. При больших  $D$  приблизительно прямолинейно ведет себя зависимость  $\ln g(D)$  от  $\ln D$ , что свидетельствует о степенной зависимости. Мы предполагаем зависимость  $g(D)$  в виде:

$$g(D) = Ae^{-D/\xi} + BD^{-n}. \quad (7)$$

Здесь  $A$ ,  $B$  и  $n$ ,  $\xi$  – константы. Первый член соответствует гомополимерной зависимости с корреляционной длиной  $\xi$  [17, 18]. Второй же член со степенной зависимостью, возникает в таких моделях как спиновые стекла [19, 20]. Значения констант:  $A \approx 0.24$ ,  $B \approx 0.04$ ,  $\xi \approx 59$ ,  $n = 0.21$  при параметрах  $N = 3000$ ,  $t_m = 0.198$ ,  $\Delta = 5$ ,  $x = 0.4$ ,  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0.65$ ,  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$ .

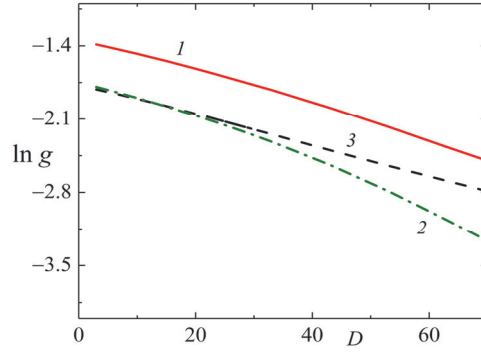


Рис.2. Зависимость логарифма корреляционной функции от длины участка между двумя повторяющимися единицами в спиральном состоянии при температуре плавления  $t$  ( $\theta = 0.5$ ) = 0.198 (кривая 1), и при температурах  $t_1$  ( $\theta = 0.17$ ) = 0.2 – начало интервала плавления (кривая 2) и  $t_2$  ( $\theta = 0.83$ ) = 0.194 – конец интервала плавления (кривая 3) при параметрах  $N = 3000$ ,  $t_m = 0.198$ ,  $\Delta = 5$ ,  $x = 0.4$ ,  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0.65$ ,  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$ .

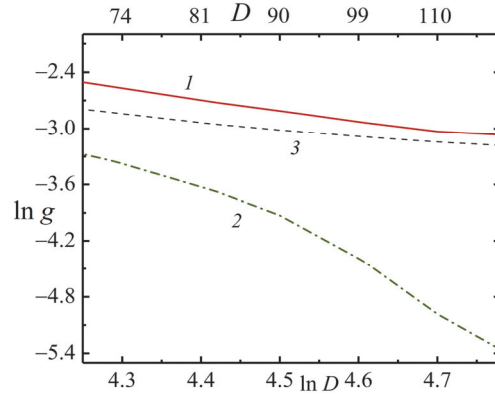


Рис.3. Логарифмическая зависимость корреляционной функции от логарифма длины участка между двумя повторяющимися единицами в спиральном состоянии при температуре плавления  $t$  ( $\theta = 0.5$ ) = 0.198 (кривая 1), и при температурах  $t_1$  ( $\theta = 0.17$ ) = 0.2 – начало интервала плавления (кривая 2) и  $t_2$  ( $\theta = 0.83$ ) = 0.194 – конец интервала плавления (кривая 3) при параметрах  $N = 3000$ ,  $t_m = 0.198$ ,  $\Delta = 5$ ,  $x = 0.4$ ,  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0.65$ ,  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$ .

С помощью рис.2 и рис.3 были оценены константы  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $\xi$ . Кривая, соответствующая корреляционной функции, была фиттирована с помощью зависимости (7). Результаты показаны на рис.4. Рисунок иллюстрирует, что поведение корреляционной функции в хорошем соответствии с функцией (7). Мы не приводим данных для других реализаций, поскольку результаты несильно отличаются. Мы сравнили значения корреляционной длины для температуры плавления нашего случайного гетерополимера с корреляционной длиной соответствующих гомополимеров, вычисляемые из выражения  $\xi_{\max} \approx 1/2 Q_A^{(\Delta-1)/2}$ , т.е.  $\xi_A = 1250$ ,  $\xi_B = 1800$ . Таким образом, корреляционная длина гетерополимера меньше гомополимерных в 20–30 раз. Что же касается степенной компоненты интерполяционной формулы (7), то на данном этапе исследований мы можем лишь утверждать, что её появление является следствием гетерогенности нашей системы и требует дальнейшего изучения.

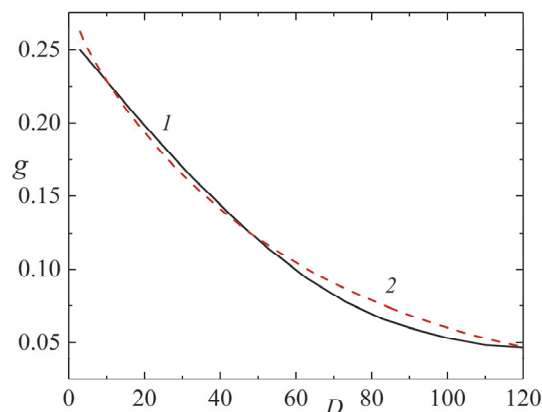


Рис.4. Зависимость корреляционной функции от длины участка между двумя повторяющимися единицами в спиральном состоянии в точке перехода (кривая 1) и её фиттированная кривая (кривая 2). Значения констант:  $A \approx 0.24$ ,  $B \approx 0.04$ ,  $\xi \approx 59$ ,  $n = 0.21$  при параметрах  $N = 3000$ ,  $t_m = 0.198$ ,  $\Delta = 5$ ,  $x = 0.4$ ,  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0.65$ ,  $Q_A = 50$ ,  $Q_B = 60$ .

#### 4. Заключение

Вблизи температурного перехода экспоненциальная зависимость корреляционной функции преобладает, что объясняет применимость гомополимерных моделей для описания поведения ДНК. Это наблюдение подтверждает, что основные принципы, разработанные для гомополимеров, могут быть адаптированы для понимания поведения более сложных систем, таких как ДНК.

Малость максимальной корреляционной длины  $\xi$  по сравнению со значениями для соответствующих гомополимеров согласуется с уширением интервала перехода для гетерополимеров. Это указывает на то, что гетерогенные структуры имеют более сложные переходные зоны, что отражается в меньших значениях корреляционных длин. Такое поведение подчеркивает необходимость учитывать гетерогенность при моделировании и предсказании свойств биополимеров.

Появление степенной зависимости для длинных хвостов корреляционной функции свидетельствует о корреляциях, связанных с гетерогенностью системы, и нуждается в дальнейшем исследовании. Эти корреляции могут указывать на наличие структурных особенностей, которые играют важную роль в определении физических и химических свойств гетерополимеров. Дальнейшее исследование этих явлений может привести к более глубокому пониманию механизмов, управляющих стабильностью и функциональностью биологических макромолекул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научных проектов № 22RL-012 и №21T-1F307.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **D.C. Poland, H.A. Scheraga.** The Theory of Helix-Coil Transition. New York, Academic Press, 1970.
2. **R. Cantor, T.R. Shimmel.** Biophysical Chemistry. San Francisco, W.H. Freeman and Company, Part 3, Chapter 20, 21, 1980.
3. **K. Ghosh, K.A. Dill.** J. Am. Chem. Soc., **131**, 2306 (2009).
4. **J.S. Schreck, J.M. Yuan.** Phys. Rev. E, **81**, 061919 (2010).

5. **A. Badasyan.** *Polymers*, **13**, 1985 (2021).
6. **W.L. Mattice, U. Suter.** *Conformational Theory of Large Molecules: The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems.* A Wiley-Interscience publication, 1994.
7. **Sh.A. Hayryan, E.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** *Biopolymers*, **35**, 75 (1995).
8. **A.V. Grigoryan, A.V. Badasyan, V.F. Morozov, Y.S. Mamasakhlisov.** *J. Contemp. Phys.*, **39**, 265 (2004).
9. **Sh.A. Tonoyan, A.V. Asatryan, Y.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov.** *J. Contemp. Phys.*, **49**, 132 (2014).
10. **A.V. Badasyan, A.V. Grigoryan, Y. Sh. Mamasakhlisov, A.S. Benight, V.F. Morozov.** *J. Contemp. Phys.*, **123**, 194701 (2005).
11. **A.V. Asatryan, H.H. Mikayelyan, V.A. Stepanyan.** *J. Contemp. Phys.*, **57**, 308 (2022).
12. **S.G. Haroutiunian, E.B. Dalian, V.M. Aslanian, D. Yu. Lando, A.A. Akhrem.** *Nucleic Acids Research*, **18**, 6413 (1990).
13. **P.V. Kalantaryan, P.O. Vardevanyan, Yu.S. Babayan, E.S. Gevorgyan, S.N. Hakobyan, A.P. Antonyan.** *Progress in Electromagnetics Research Letters*, **13**, 1 (2010).
14. **D.Yu. Lando, I.E. Grigoryan, A.S. Fridman, E.N. Galyuk, Y.B. Dalyan, S.G. Haroutiunian.** *Ajastan Kensabanakan Handes*, **65**, (2013).
15. **D.Yu. Lando, A.S. Fridman, I.E. Grigoryan, E.N. Galyuk.** *Ученые записки Ереванского государственного университета, серия Физические и Математические науки*, **3**, 57 (2013).
16. **M.E. Schweder, R.G. Shatters, S.H. West, R.L. Smith.** *Biotechniques*, **19**, 38 (1995).
17. **P.J. Flory.** *Statistical Mechanics of Chain Molecules.* New York, Interscience, 1969.
18. **M.P. Solf, T.A. Vilgis.** *J. Physics A: Mathematical and General*, **28**, 6655 (1995).
19. **Y.G. Joh, R. Orbach, G.G. Wood, J. Hammann, E. Vincent.** *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 438 (1999).
20. **D.S. Fisher, D.A. Huse.** *Phys. Rev. B*, **38**, 386 (1988).

## CORRELATION FUNCTION FOR HETEROPOLYMERS NEAR THE MELTING TEMPERATURE

A.V. ASATRYAN, Y.Sh. MAMASAKHLISOV, V.F. MOROZOV

The stability of heterogeneous biopolymers is extremely important for maintaining their conformation and carrying out biological functions. The conformational stability of these molecules determines their ability to preserve the necessary structure for biological processes such as catalytic activity, molecular recognition, and cellular interactions. Within the framework of the Generalized Model of the Polypeptide Chain (GMPC), the correlation function of a two-component heteropolymer has been computed as a function of distance, specifically the number of repeating units between two monomers in a helical state, using the method of super-matrices. Through this research, dependencies of the correlation function on the number of repeating units between monomers in the helical state have been obtained for several realizations and different temperatures, particularly around the melting temperature. An interpolation dependency has been proposed for the curve at the melting temperature, expressed as a sum of exponential and power functions. This model allows for a more accurate description of the correlation function behavior under critical conditions close to the melting temperature. The exponential part of the model reflects intense decay of correlation at short distances, while the power function describes mild changes at longer distances.

## ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИИ СФЕРИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ВОЛНЫ НА МАЛОУГЛОВОЙ ГРАНИЦЕ КРУЧЕНИЯ, ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Л.В. ЛЕВОНЯН, А.М. МАНУКЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: hasmikm@ysu.am

(Поступила в редакцию 29 мая 2024 г.)

Исследовано дифракционное поведение малоугловой границы кручения, при облучении кристалла рентгеновским точечным источником. Показано, что при фокусировке излучения внутри кристалла, благодаря дислокационной структуре дефектной стенки, вертикальную расходимость можно настолько уменьшить, чтобы размеры фокуса в этом направлении были значительно меньше, чем в горизонтальном. Это обстоятельство может быть использовано при создании рентгенооптических элементов.

### 1. Введение

Дислокационная структура малоугловой границы кручения хорошо известна [1–3]. Согласно существующей модели, она образована сеткой из двух взаимно перпендикулярных массивов винтовых дислокаций и представляет собой двумерную сверхрешетку (СР). Чистая граница наклона образована периодическим массивом краевых дислокаций и представляет собой одномерную СР. При малых углах разориентации блоков период СР определяется соотношением

$$z_0 = b/\Delta\theta, \quad (1)$$

где  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $\Delta\theta$  – угол разориентации блоков.

При  $\Delta\theta < 10^\circ$  граница называется малоугловой, а при  $\Delta\theta > 10^\circ$  большеугловой. Только малоугловая граница хорошо описывается дислокационной моделью. Малоугловые границы образуются в результате роста кристаллов, пластической деформации, полигонизации, эпитаксиального роста и т.д.

В работах [4–6] методом молекулярной динамики исследованы влияние разориентации границ зерен кручения на зарождение трещин, ударная деформация и откол бикристаллов меди с границами кручения, механизм миграции границ наклона в ГЦК-металлах. В работе [7] дана оценка распространения дислокаций через малоугловые границы зерен наклона и кручения в объемноцентрированном кубическом железе.

В работах [8, 9] проведено исследование двухволновой дифракции рентгеновских лучей в кристалле с малоугловой границей кручения, перпендикулярной поверхности кристалла.

Настоящая работа посвящена дифракции сферической рентгеновской волны на малоугловой границе кручения, перпендикулярной поверхности кристалла.

## 2. Дифракция на малоугловой границе кручения

Рассмотрим дифракцию сферической рентгеновской волны на кристалле с малоугловой границей кручения, перпендикулярной поверхности кристалла, при геометрии Лауэ (рис.1).

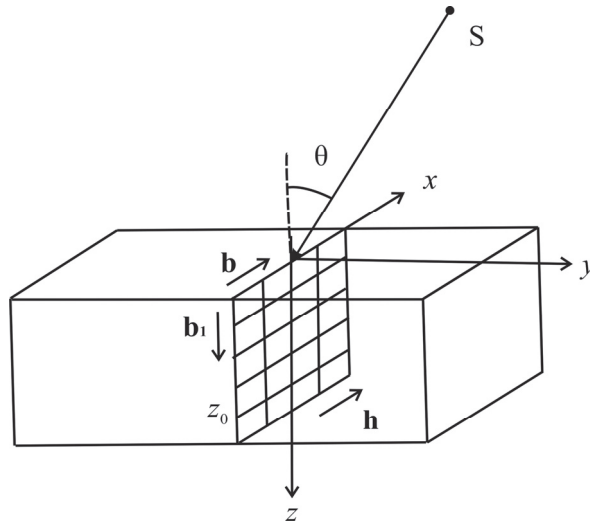


Рис.1. Взаимное расположение точечного источника рентгеновских лучей  $S$  и кристалла с малоугловой границей кручения:  $\mathbf{h}$  – вектор дифракции,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{b}_1$  – векторы Бюргерса

Поскольку в этой геометрии  $\mathbf{h}\mathbf{b}_1 = 0$ , то дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным поверхности кристалла, невидимы, и задача отображения дислокационной стенки сводится к отображению одномерной СР с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}$ .

Характерной особенностью дифракции рентгеновских лучей на одномерных СР является наличие сателлитов вокруг основного дифракционного максимума. При  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$  ( $z_0$  – период СР,  $\bar{\Lambda}$  – усредненная по периоду СР экстинкционная длина кристалла) дифракционная картина представляет собой систему непрерывающихся сателлитов, угловое расстояние между которыми обратно пропорционально периоду СР.

В работе [8] рассмотрена двухволновая дифракция рентгеновских лучей в кристалле с чистой малоугловой границей кручения, перпендикулярной поверхности кристалла, в геометрии Лауэ при  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$ . В этом случае для угла разориентации блоков из (1) получаем

$$\Delta\theta \gg b/\bar{\Lambda}. \quad (2)$$

Для рентгеновских лучей  $\bar{\Lambda}$  порядка 5–50 мкм, поэтому условие (2) означает, что  $\Delta\theta \gg 10^{-4} - 10^{-5}$  радиан, и данная теория справедлива при  $10^{-4} < \Delta\theta < 10^{-1}$  радиан.

В работе [8] показано, что при малом периоде, в пределах  $m$ -го сателлита, СР можно рассматривать как идеальный кристалл с модифицированным структурным фактором:

$$F_{hm} = |M_m| F_h, \quad (3)$$

где  $m$  – номер дифракционного максимума (сателлита) и  $M_m$  – сверхструктурный фактор СР.

Значение сверхструктурного фактора основного максимума кристалла с малоугловой границей кручения, перпендикулярной поверхности кристалла, имеет следующий вид [8]:

$$M_{0,n} = \exp(-\pi n y / z_0), \quad (4)$$

где  $n = \mathbf{h} \mathbf{b} \text{sign}(y/z_0)$ .

По обе стороны границы амплитуда деформации экспоненциально уменьшается, поэтому эффективная толщина дислокационной стенки порядка периода СР. Таким образом, поле смещений дислокационной стенки короткодействующее, поскольку вклады одиночных дислокаций частично компенсируют друг друга.

В работах [10, 11] рассмотрено рентгенодифракционное изображение дефекта упаковки, перпендикулярного поверхности кристалла, в геометрии Лауэ. Были выявлены явления зеркального и полного внутреннего отражения от дефекта, волноводного распространения поля вдоль дефекта. Учет дифракционных явлений в вакууме, даже при однородном освещении кристалла, проведенный в работе [12], прибавляет к отмеченным явлениям также эффект дифракционной фокусировки излучения за кристаллом – в вакууме.

Как известно [13], при дифракции сферической рентгеновской волны на СР в геометрии Лауэ имеет место явление фокусировки слабопоглощаемой моды дифрагированного волнового поля как внутри кристалла, так и за кристаллом – в вакууме. Интенсивность дифрагированной волны на глубине  $z$  внутри кристалла вблизи фокальной области для симметричного случая Лауэ, когда отражающие атомные плоскости соответствуют плоскостям  $x = \text{const}$ , приближенно выражается следующей формулой:

$$I_h(x, z) = \frac{\exp\left(-\frac{\mu z}{\cos \theta} \left(1 - C \frac{|\chi_{hi}|}{\chi_{0i}}\right)\right)}{4L\Gamma \left(\left(\frac{L}{\Gamma} - z\right)^2 + \left(z \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2\right)^{1/2}} \exp\left(-\pi \frac{zC|\chi_{hi}|}{\lambda \cos \theta} \frac{x^2 \text{ctg}^2 \theta}{\left(\frac{L}{\Gamma} - z\right)^2 + \left(z \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2}\right), \quad (5)$$

где  $\lambda$  – длина падающей волны,  $L$  – расстояние между точечным источником и кристаллом,  $\theta$  – угол Брэгга,  $\mu = 2\pi\chi_{0i}/\lambda$  – коэффициент линейного поглощения рентгеновских лучей в кристалле,  $\chi_0$  и  $\chi_h$  – коэффициенты Фурье комплексной поляризуемости кристалла  $\chi = \chi_r + i\chi_i$ ,  $C$  – фактор поляризуемости ( $C=1$  для  $\sigma$ -поляризации и  $C=\cos 2\theta$  для  $\pi$ -поляризации). Величина  $\Gamma$  определяется следующим образом:

$$\Gamma = \frac{\sin \theta \sin 2\theta}{C|\chi_{hr}|}. \quad (6)$$

Согласно формуле (5), с учетом (3) и (4) для интенсивности дифрагированной волны вблизи фокальной области в случае кристалла с малоугловой границей кручения получаем:

$$I_h(x, y, z) = \frac{\exp(-\pi n y / z_0) \exp\left(-\frac{\mu z}{\cos \theta} \left(1 - C \frac{|\chi_{hi}|}{\chi_{0i}} \exp(-\pi n y / z_0)\right)\right)}{4L\Gamma \left(\left(\frac{L}{\Gamma} \exp(-\pi n y / z_0) - z\right)^2 + \left(z \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2\right)^{1/2}} \times \exp\left[-\pi \frac{zC|\chi_{hi}|}{\lambda \cos \theta} \exp(-\pi n y / z_0) - \frac{x^2 \operatorname{ctg}^2 \theta}{\left(\frac{L}{\Gamma} \exp(-\pi n y / z_0) - z\right)^2 + \left(z \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2}\right]. \quad (7)$$

Как видно из выражения (7), интенсивность дифрагированной волны максимальна на плоскости дефекта  $y = 0$  и быстро уменьшается в обе стороны от дефекта.

Рассмотрим изменение условий фокусировки, обусловленное наличием дислокационной стенки. В плоскости дефекта ( $y = 0$ ) фокусировка происходит на глубине  $z_F = L/\Gamma$ , как и в случае идеального кристалла, поскольку  $M_{0,n} = 1$  (4). При  $y \neq 0$  условие фокусировки меняется на

$$\frac{L}{\Gamma} \exp(-\pi n y / z_0) - z = 0, \quad (8)$$

и вблизи фокальной области фокусировка возможна и на меньших, чем  $z_F$  глубинах.

Согласно (8), на глубине  $z > z_F$  дифрагированное излучение больше не фокусируется. В этом случае пучок, распространяясь в кристалле, уширяется и ослабевает.

В работе [9] показано, что кинематическая ширина интенсивности

$$\Delta y = (\pi |n|)^{-1} z_0 \ln 2 = (\pi h \Delta \theta)^{-1} \ln 2 \quad (9)$$

меньше периода  $z_0$ , т.е. излучение распространяется по более узкому «каналу», чем толщина дислокационной стенки. Получается, что излучение претерпевает полное внутреннее отражение от областей, границы которых удовлетворяют уравнению (8). Из формулы (9) также видно, что увеличение разориентации блоков приводит к сужению «канала».

На рис.2 приведены графики распределения интенсивности дифрагированной волны в зависимости от координат  $x$  и  $y$ . Численные расчеты проведены для кремния с границей кручения при излучении  $\text{CuK}_\alpha$  при  $n = 2$ .

Как видно из рисунков, по оси  $y$  полуширина значительно меньше, чем по оси  $x$ . Как известно, при дифракции сферической рентгеновской волны в однородном кристалле получается не точечная, а линейная фокусировка, что обусловлено плоской симметрией атомных отражающих плоскостей. Поэтому получение точечной фокусировки очень важно для создания рентгенооптических

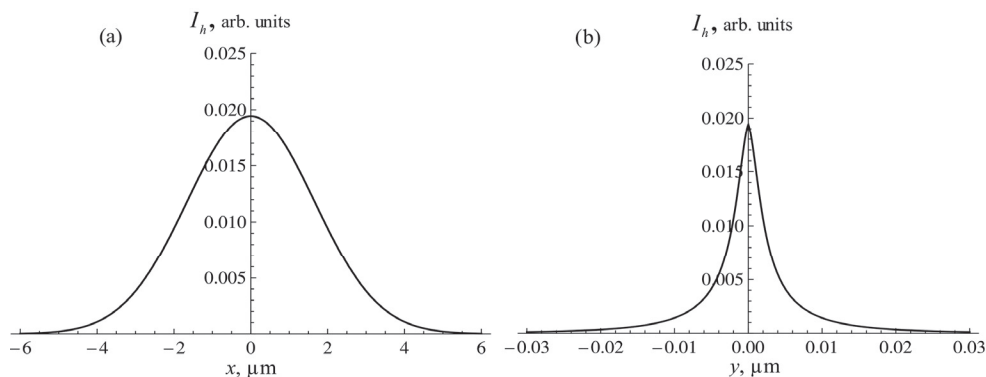


Рис.2. Распределение интенсивности дифрагированного пучка на глубине  $z = z_F$  : (a) зависимость интенсивности от координаты  $x$  и (b) зависимость интенсивности от координаты  $y$ .

элементов, таких как рентгеновская линза, рентгеновский микроскоп и т.д.

На рис.3 представлен график зависимости интенсивности дифрагированной волны на глубине  $z = 0.8z_F$ .

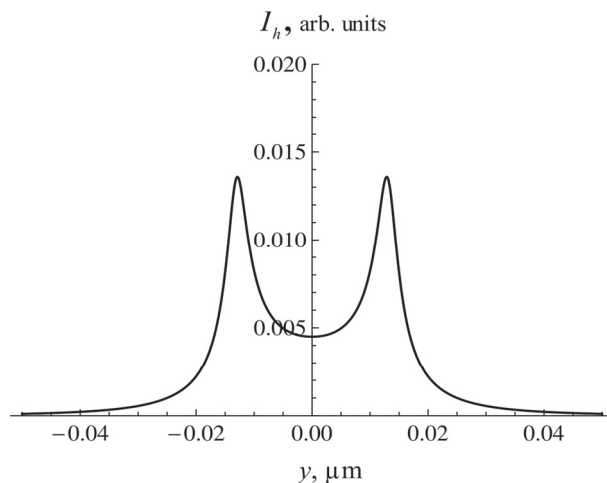


Рис.3. Распределение интенсивности дифрагированного пучка в зависимости от координаты  $y$  на глубине  $z = 0.8z_F$ .

Эффект увеличения интенсивности в узкой области между фокусами свидетельствует о волноводном характере распространения поля.

В геометрии Лауэ есть проблема с ограничением вертикальной расходимости, которая обычно на порядок больше горизонтальной. Поэтому полученные в работе результаты очень важны, поскольку дают возможность для получения рентгеновских пучков, вертикальная расходимость которых, наоборот, гораздо меньше горизонтальной.

### 3. Заключение

В работе показано, что при дифракции сферической рентгеновской волны на кристалле с малоугловой границей кручения интенсивность дифрагированной волны вблизи фокальной области максимальна на плоскости дефекта и быстро

уменьшается в обе стороны от дефекта. При этом наличие дислокационной стенки приводит к изменению условий фокусировки. Правда, в плоскости дефекта ( $y = 0$ ) фокусировка происходит на глубине  $z_F = L/\Gamma$ , как и в случае идеального кристалла. Однако при  $y \neq 0$  в кристалле с малоугловой границей кручения волна фокусируется еще и на глубинах, меньших  $z_F$ . При  $z > z_F$  дифрагированное излучение уширяется и ослабевает. Фактически, излучение претерпевает полное внутреннее отражение от областей, симметричных относительно дислокационной стенки.

На примере дислокационной малоугловой границы кручения показана возможность управления рентгеновскими пучками. Показано, что можно получить фокусное пятно, вертикальные размеры которого порядка субмикрона, а также возможно создание двух когерентных источников излучения субмикронных размеров на близком, регулируемом согласно (8), расстоянии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **J.P. Hirsh, J. Lothe.** Theory of Dislocations. New York, McGraw-Hill, 1968.
2. **А.А. Русаков.** Рентгенография металлов. Москва, Атомиздат, 1977.
3. **А.Н. Орлов.** Введение в теорию дефектов в кристаллах. Москва, Высшая школа, 1983.
4. **C. Cui, X. Gong, F. Xia, W. Xu, L. Chen.** Engineering Fracture Mechanics, **243**, 107509 (2021).
5. **X. Long, X. Liu, W. Zhang, Y. Peng, G. Wang.** Computational Materials, **173**, 109411 (2020).
6. **G. Poletaev, Ir. Zorya, R. Rakitin.** Computational Materials Science, **148**, 184 (2018).
7. **M. Wakeda, T. Ohmura.** Computational Materials Science, **228**, 112335 (2023).
8. **D.M. Vardanyan, H.M. Petrosyan.** Acta Cryst., **A43**, 316 (1987).
9. **D.M. Vardanyan, H.M. Petrosyan.** Acta Cryst., **A43**, 322 (1987).
10. **В.Л. Инденбом, Ф.Н. Чуховский.** Кристаллография, **19**, 35 (1974).
11. **В.Л. Инденбом, И.Ш. Слободецкий.** Кристаллография, **19**, 42 (1974).
12. **Л.В. Левонян, М.К. Балян.** Межвузовский сборник научных трудов. Физика, №8–9, 71 (1987).
13. **Л.В. Левонян, А.М. Манукян.** Известия НАН Армении, Физика, **51**, 95 (2016).

#### FEATURES OF SPHERICAL X-RAY WAVE DIFFRACTION BY A LOW ANGLE TWIST BOUNDARY PERPENDICULAR TO THE CRYSTAL SURFACE

L.V. LEVONYAN, H.M. MANUKYAN

The diffraction behavior of a low-angle twist boundary was studied when the crystal was irradiated with an X-ray point source. It is shown that when radiation focused inside a crystal, thanks to the dislocation structure of the defect wall, the vertical divergence can be reduced so much that the size of the focus in this direction is significantly smaller than in the horizontal direction. This circumstance can be used to create X-ray optical elements.

## **ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА СВЕРХРЕШЕТКЕ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ ДЕФЕКТАМИ УПАКОВКИ**

А.М. МАНУКЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: hasmikm@ysu.am

(Поступила в редакцию 8 мая 2024 г.)

Проведено теоретическое исследование дифракции рентгеновских лучей на сверхрешетке с перекрывающимися дефектами упаковки. Получены выражения для коэффициента отражения рентгеновских лучей в направлении сателлитов, в зависимости от скачка фазы волны на дефектах упаковки и глубины их залегания. Для сравнения с идеальной сверхрешеткой получено относительное изменение коэффициента отражения.

### **1. Введение**

Сверхрешетки (СР) представляют собой кристаллы, в которых существует периодическая функция смещения с периодом искажений, намного превышающим постоянную решетки. В этом случае на электроны, помимо периодического потенциала кристаллической решетки, действует дополнительный потенциал с намного большим периодом. Наличие дополнительного потенциала в СР приводит к тому, что кристалл приобретает ряд специфических свойств, отсутствующих у однородного образца. Поскольку длина рентгеновской волны намного меньше периода дополнительного потенциала, то дифракция на нем возможна при малых углах падения. Если же рентгеновские лучи претерпевают брэгговскую дифракцию, то в кристалле возбуждаются модулированные волны с периодом, намного превышающим длину рентгеновской волны, и периодические искажения служат дифракционной решеткой для таких модулированных волн. Следствием этой дифракции является появление сателлитов вокруг основного максимума при дифракции рентгеновских лучей на СР.

Особый интерес представляют искусственные полупроводниковые СР на основе гетеропереходов, которые получают поочередным нанесением друг на друга тонких слоев различных полупроводников с близкими межплоскостными расстояниями. При этом возможно привнесение в СР различных дефектов, ухудшающих ее параметры. В связи с этим, очень важно исследование влияния дефектов на дифракционную картину при дифракции рентгеновских лучей на СР. Исследование гетероэпитаксиальных СР различными рентгеновскими методами проведены в работах [1–7]. В работе [1] для интерпретации экспериментальных результатов проводился учет непостоянства периода СР, а также исследовано диффузное рассеяние на тепловых фонах и несовершенствах СР. Влияние

взаимной диффузии гетероматериалов бислая на дифракционную картину при отжиге идеальной СР исследовано в работе [2]. В работах [3, 4] исследовано образование квантовых точек и проволок в СР. Изучение СР при малоугловом рассеянии рентгеновских лучей проведено в работах [5–7].

Одним из возможных дефектов при получении гетероэпитаксиальных СР является дефект упаковки между слоями. В работе [8] исследована дифракция рентгеновских лучей на одномерной гетероэпитаксиальной СР с дефектом упаковки.

Настоящая работа посвящена дифракции рентгеновских лучей на СР с перекрывающимися дефектами упаковки.

## 2. Сверхрешетка с перекрывающимися дефектами упаковки

Характерной особенностью дифракции рентгеновских лучей на СР или модулированных структурах является наличие сателлитов вокруг основного дифракционного максимума, положение которого определяется усредненным по периоду СР углом Брэгга. При  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$  ( $z_0$  – период СР,  $\bar{\Lambda} = \cos \bar{\theta} / (kC|\bar{\chi}_h|)$  – усредненная по периоду СР экстинкционная длина кристалла,  $\bar{\theta}$  – усредненный по периоду СР угол Брэгга,  $\bar{\chi}_h$  – усредненная по периоду СР Фурье-компонента поляризуемости кристалла,  $k = 1/\lambda$  – волновое число в вакууме,  $C$  – поляризационный множитель) дифракционная картина представляет собой систему перекрывающихся сателлитов, угловое расстояние между которыми обратно пропорционально периоду СР, а их ширины и интенсивности зависят от реальной структуры и толщины СР.

Рассмотрим гетероэпитаксиальную СР толщиной  $Nz_0$  ( $N = N_1 + N_2 + N_3$  – число идентичных слоев). Пусть на глубине  $N_1z_0$  и  $(N_1 + N_2)z_0$  в СР содержатся дефекты упаковки, на которых волны претерпевают скачок фазы, соответственно,  $\alpha_1 = 2\pi\mathbf{h}\mathbf{u}_1$  и  $\alpha_2 = 2\pi\mathbf{h}\mathbf{u}_2$ , где  $\mathbf{h}$  – вектор дифракции,  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}_2$  – векторы смещения. Пусть на эту СР падает плоская монохроматическая рентгеновская волна единичной амплитуды. Введем следующие обозначения:  $r_{\mathbf{h}(N_1+N_2)}$  и  $t_{0(N_1+N_2)}$  – соответственно, амплитуды отражения и прохождения СР толщиной  $(N_1 + N_2)z_0$  с дефектом упаковки  $\alpha_1$ ;  $r_{\mathbf{h}N_3}$  и  $t_{0N_3}$  – соответственно, амплитуды отражения и прохождения идеальной СР толщиной  $N_3z_0$  (черточка соответствует падению волны на обратную сторону отражающих плоскостей). Тогда согласно [9], амплитуда отражения СР толщиной  $Nz_0$  имеет следующий вид:

$$\Phi_h = \exp(-i\alpha_2/2)r_{\mathbf{h}(N_1+N_2)}t_{0N_3} + \exp(i\alpha_2/2)t_{0(N_1+N_2)}r_{\mathbf{h}N_3}. \quad (1)$$

Как показано в работе [9], поскольку в гетероэпитаксиальных СР  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$ , то в пределах  $m$ -го сателлита СР можно рассматривать как идеальный кристалл с модифицированной Фурье-компонентой поляризуемости кристалла

$$\chi_{hm} = M_m \bar{\chi}_h, \quad (2)$$

где  $m$  – номер дифракционного максимума (сателлита),  $M_m$  – структурный фактор СР, значение которого для некоторых моделей приведено в [10].

Если толщина СР  $Nz_0 \ll \bar{\Lambda}$ , то для амплитуд отражения и прохождения

можно применить кинематические формулы [8, 11]. В этом случае, с учетом (2), коэффициент отражения рентгеновской волны от СР с перекрывающимися дефектами упаковки в направлении  $m$ -го сателлита принимает вид

$$R_m = R_{m0} - 4 \left( \frac{\pi k C M_m |\bar{\chi}_h| z_0}{\cos \theta_m} \right)^2 (N_1 N_2 \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} + N_2 N_3 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} + N_1 N_3 \sin^2 \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}), \quad (3)$$

где

$$R_{m0} = (\pi k C M_m |\bar{\chi}_h| N z_0 / \cos \theta_m)^2 \quad (4)$$

– кинематический коэффициент отражения рентгеновских лучей от одномерной идеальной СР толщиной  $N z_0$ ,  $\theta_m$  – брэгговский угол  $m$ -го сателлита.

Согласно (3) и (4), относительное изменение интенсивности  $m$ -го сателлита

$$R_r = \frac{R_{m0} - R_m}{R_{m0}} = \frac{4}{N^2} (N_1 N_2 \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} + N_2 N_3 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} + N_1 N_3 \sin^2 \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}). \quad (5)$$

Как видно из выражения (5), относительное изменение интенсивности отражения рентгеновской волны в направлениях дифракционных максимумов в кинематическом приближении не зависит от номера сателлита. При этом поскольку  $R_r \geq 0$ , то наличие дефектов упаковки уменьшает интенсивности всех сателлитов.

Современные технологии позволяют выращивать гетероэпитаксиальные СР с достаточно большим числом слоев. При этом толщина СР уже сравнима с экстинкционной длиной так что, хотя в пределах одного периода отражение кинематическое, для всего образца необходимо учитывать многократные отражения рентгеновской волны. В этом случае в выражении (1) необходимо применить формулы динамической теории [8, 12] с учетом (2).

Для коэффициента отражения СР в направлении  $m$ -го сателлита получаем выражение

$$\begin{aligned} R_m = & \cos^2 \frac{\alpha_2}{2} \left( \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin^2 (A_{m1} - A_{m2} - A_{m3}) + \cos^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin^2 (A_{m1} + A_{m2} + A_{m3}) \right) + \\ & + \sin^2 \frac{\alpha_2}{2} \left( \sin^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin^2 (A_{m1} - A_{m2} + A_{m3}) + \cos^2 \frac{\alpha_1}{2} \sin^2 (A_{m1} + A_{m2} - A_{m3}) \right) - \\ & \frac{1}{2} \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin(2 A_{m1}) \sin(2 A_{m3}), \end{aligned} \quad (6)$$

где введены следующие обозначения:

$$A_{m1} = \pi N_1 z_0 \beta_m M_m \quad (7)$$

$$A_{m2} = \pi N_2 z_0 \beta_m M_m \quad (8)$$

$$A_{m3} = \pi N_3 z_0 \beta_m M_m \quad (9)$$

$$\beta_m = k C (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} / (\cos \theta_m). \quad (10)$$

В отличие от кинематического приближения, относительное изменение интенсивности в направлении  $m$ -го сателлита, обусловленное наличием перекрывающихся дефектов упаковки, зависит как от скачка фазы на дефектах и глубины их залегания, так и от конкретной модели СР и номера сателлита.

При  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi$  коэффициент отражения СР в направлении  $m$ -го сателлита

имеет следующий вид:

$$R_m = \sin^2(A_{m1} + A_{m3} - A_{m2}). \quad (11)$$

### 3. Квадратичная модель СР

Искусственные СР кристаллы на основе гетеропереходов на раннем этапе после изготовления, когда отсутствует взаимная диффузия полупроводниковых соединений, входящих в состав бислоя, могут быть описаны прямоугольной (квадратичной, если слои из разных материалов имеют одинаковую толщину) моделью. Структурный фактор СР для квадратичной модели имеет следующий вид [10]:

$$M_m = \begin{cases} (\varepsilon_0/\pi) |\sin(\pi \varepsilon_0/4)/(m^2 - \varepsilon_0^2/4)|, & m = 2n, \\ (\varepsilon_0/\pi) |\cos(\pi \varepsilon_0/4)/(m^2 - \varepsilon_0^2/4)|, & m = 2n + 1, \end{cases} \quad (12)$$

где

$$\varepsilon_0 = 2kz_0 \sin \bar{\theta} \bar{\theta} \Delta d / \bar{d} \quad (13)$$

– параметр, характеризующий степень несоответствия гетероматериалов,  $\Delta d$  – разность межплоскостных расстояний гетероструктур, черточка обозначает усреднение по периоду СР.

Численные расчеты проведены для СР на основе гетероперехода GaAs–AlAs с периодом 800 нм при излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . На рис.1 приведены графики коэффициента отражения основного максимума ( $m=0$ ) идеальной СР и СР с перекрывающимися дефектами упаковки в зависимости от безразмерного параметра  $p$ , пропорционального отклонению от направления усредненного по периоду СР угла Брэгга, при  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$  и глубине залегания дефектов  $N_1 z_0 = N_2 z_0 = 0.1 N z_0$ .

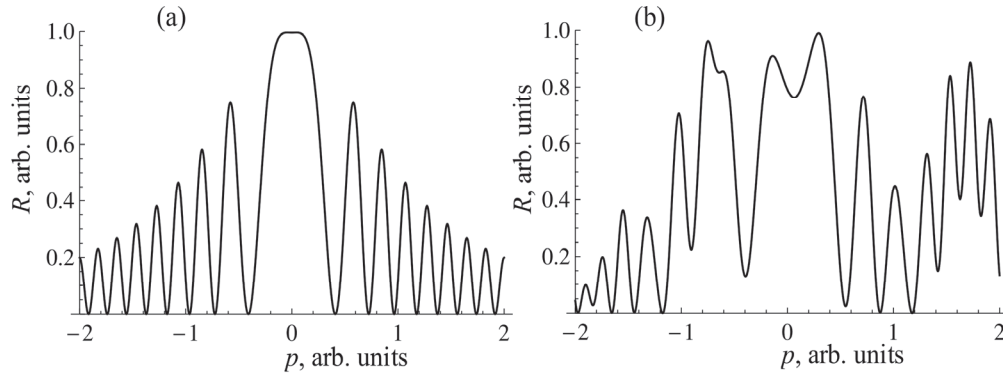


Рис.1. Коэффициент отражения основного максимума: (а) идеальная СР; (б)  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ ,  $N_1 z_0 = N_2 z_0 = 0.1 N z_0$ .

На рис.2 приведены соответствующие графики коэффициента отражения для первых спутников, симметричных относительно основного максимума ( $m = \pm 1$ ), в зависимости от безразмерного параметра  $p$ , пропорционального отклонению от направления брэгговского угла данного спутника.

Как видно из рисунков, наличие перекрывающихся дефектов упаковок приводит к перераспределению интенсивности дифракционных максимумов.

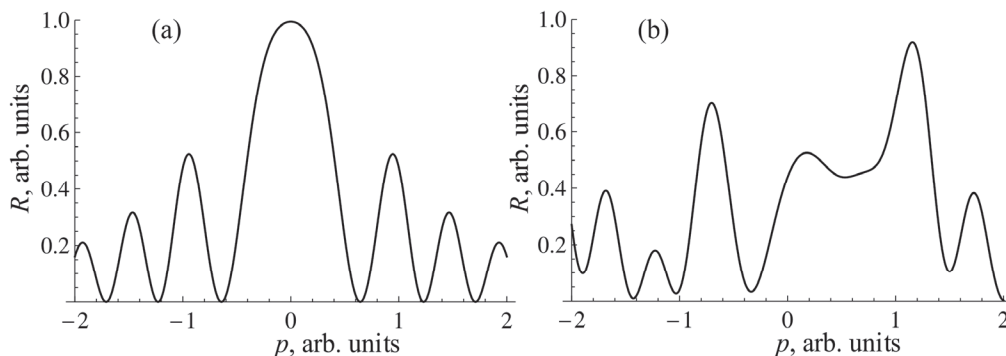


Рис.2. Коэффициент отражения первых сателлитов ( $m = \pm 1$ ): (a) идеальная СР; (b)  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ ,  $N_1 z_0 = N_2 z_0 = 0.1 N z_0$ .

#### 4. Заключение

В работе показано, что в кинематическом приближении при дифракции рентгеновских лучей на СР с перекрывающимися дефектами упаковки относительное изменение интенсивности отражения рентгеновской волны в направлениях дифракционных максимумов не зависит от номера сателлита. При этом наличие дефектов упаковки уменьшает интенсивности всех сателлитов.

При динамической дифракции относительное изменение интенсивности отражения рентгеновской волны в направлениях дифракционных максимумов разное для разных сателлитов. Для иллюстрации сказанного на рис.1b и рис.2b приведены графики зависимости коэффициента отражения для основного максимума и первых сателлитов при дифракции рентгеновских лучей на СР с перекрывающимися дефектами упаковки в зависимости от безразмерного параметра  $p$ , пропорционального отклонению от направления дифракционного максимума, при  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$  и глубине залегания дефектов  $N_1 z_0 = N_2 z_0 = 0.1 N z_0$ . Для сравнения на рис.1a и рис.2a приведены соответствующие графики для идеальной СР. Сравнение графиков показывает, что изменение коэффициента отражения в направлении дифракционного максимума  $\theta_m$  ( $p = 0$ ), обусловленное наличием перекрывающихся дефектов упаковки, для разных сателлитов разное. При этом происходит перераспределение интенсивности отраженной волны, зависящее как от скачка фазы на дефектах и глубины их залегания, так и от конкретной модели СР и номера сателлита.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для диагностики степени совершенства выращиваемых СР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Афанасьев, А.А. Зайцев, Р.М. Имамов. Кристаллография, **43**, 1 (1998).
2. C. Engström, J. Birch, L. Hultman, C. Lavoie, C. Cabral, J.L. Jordan-Sweet, J.R.A. Carlsson. J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 5 (1999).
3. V. Holy, J. Stangl, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer. J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, A1 (2001).

4. **T. Roch, V. Holy, A. Hesse, J. Stangl, T. Fromherz, G. Bauer, T.H. Metzger, S. Ferrer.** *Phys. Rev. B*, **65**, 245324 (2002).
5. **Y. Yu, D. Yu, B. Sadigh, C.A. Orme.** *Nature Communications*, **9**, 4211 (2018).
6. **Z. Jiang, B. Lee.** *Appl. Phys. Rev.*, **8**, 011305 (2021).
7. **E. Marino, D.J. Rosen, S. Yang, E.H. Tsai, C.B. Murray.** *Nano Letters*, **23**, 4250 (2023).
8. **А.М.Манукян.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **10**, 17 (2007).
9. **D.M. Vardanyan, H.M. Manoukyan, H.M. Petrosyan.** *Acta Cryst.*, **A41**, 212 (1985).
10. **D.M. Vardanyan, H.M. Manoukyan, H.M. Petrosyan.** *Acta Cryst.*, **A41**, 218 (1985).
11. **Р. Джеймс.** Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Москва, ИЛ, 1950.
12. **З.Г. Пинскер.** Рентгеновская кристаллооптика. Москва, Наука, 1982.

ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԴԻՖՐԱԿՑԻԱՆ ԾԱԾԿՎՈՂ  
ԴԱՐՍՄԱՆ ԱՐԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԳԵՐՑԱՆՑՈՒՄ

Հ.Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Տեսականորեն հետազոտված է ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիան ծածկվող դարսման արատներ պարունակող գերցանցում: Արտածված է ռենտգենյան ճառագայթների անդրադարձման գործակցի բանաձևը սատելիտների ուղղությամբ՝ կախված դարսման արատների վրա ալիքի կրած փուլի թռիչքից և նրանց խորությունից: Կատարյալ գերցանցի հետ համեմատելու համար ստացված է անդրադարձման գործակցի հարաբերական փոփոխությունը:

X-RAY DIFFRACTION BY SUPERLATTICE  
WITH OVERLAPPING STACKING FAULTS

H.M. MANUKYAN

A theoretical study of X-ray diffraction on a superlattice with overlapping stacking faults is carried out. Expressions for the X-ray reflection coefficient in the directions of satellites, depending on the wave's phase jump on the stacking faults and the depth of their occurrence, are obtained. For comparison with an ideal superlattice, the relative change in the reflection coefficient is obtained.

## **ВОЛНОВОДНО-ЛИНЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА**

**В.А. ВАРДАНЯН<sup>1\*</sup>, М.Ц. АЙВАЗЯН<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: v.vardanyan00@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 марта 2024 г.)

Исследована возможность применения диэлектрической линзы в качестве узконаправленной антенны терагерцового диапазона. Получены и проанализированы теоретические выражения, позволяющие рассчитать форму профиля линзы и диаграмму направленности созданной линзовой антенны. Показана эффективность предложенной линзовой антенны в указанном диапазоне, а также приведены результаты экспериментальных исследований созданной линзовой антенны.

### **1. Введение**

Подобно оптическим линзам, антенны-линзы позволяют преобразовывать сферическую волну в плоскую. Известно, что если поместить в фокусе линзы источник сферической волны, то расходящийся пучок лучей при прохождении сквозь линзу при правильном подборе формы ее профиля вследствие последовательных преломлений трансформируется в семейство параллельных лучей, образуя плоский фронт. Однако линза корректирует не только распределение фазы в раскрыве рупора, но также изменяет распределение амплитуды падающего поля за счет преломления в линзе. В результате структура поля на входе и на выходе линзы отличаются, причем, степень отличия зависит от ее профиля, что вызывает дополнительные потери за счет рассогласования рабочего колебания сверхразмерного волновода.

Широкое применение в антенной технике сверхвысокочастотных и крайне высокочастотных диапазонов получили линзовые антенны, состоящие из облучателя, фазовый центр которого совмещен с фокусом линзы [1].

Простейшая линза представляет собой радиопрозрачное тело, ограниченное двумя поверхностями: освещенной — криволинейного профиля и плоской — поверхностью излучающей апертуры. Линзы для антенн крайне высокочастотных диапазонов должны быть хорошо согласованными с окружающим пространством и иметь малые тепловые потери. Облучатель обеспечивает нужное амплитудное распределение возбуждающего электромагнитного поля в раскрыве линзы. Как и в зеркальных антеннах, облучатель должен иметь точечный фазовый центр и обеспечивать требуемую поляризацию излучения.

В отличие от оптического диапазона линзы для радиочастотных диапазонов электромагнитной волны могут быть как замедляющими, так и ускоряющими. На

практике чаще используются диэлектрические (замедляющие) и металлопластинчатые (ускоряющие) линзы. Размеры раскрыва линзовой антенны обычно велики по сравнению с длиной волны  $\lambda$ , поэтому они относятся к остро направленным антеннам и предназначены для формирования узких ( $\theta_{0.5} < 10^\circ$ ) диаграмм направленности (ДН). В настоящей статье рассматриваются только замедляющие линзы.

Принцип действия линзовых антенн заимствован из оптики и заключается в преобразовании расходящегося пучка лучей от точечного источника в параллельный пучок лучей или соответственно в преобразовании сферического фронта электромагнитной волны облучателя в плоский фронт электромагнитной волны в излучающем раскрыве линзы (рис.1) [2, 3]. Благодаря этому удастся получить плоский синфазный раскрыв требуемого размера и сформировать узкую ДН. Сигнал через ДК волновод круглого сечения 2 подается на диэлектрическую линзу 1, которая фиксируется на выходе волновода 2 при помощи шайбы 3.

Приближенная теория линзовых антенн строится на основании законов геометрической оптики. Это допустимо, если диаметр линзы, ее фокусное расстояние и радиус кривизны поверхности линзы много больше длины волны. Поскольку линзы обычно имеют большие электрические размеры, эти условия

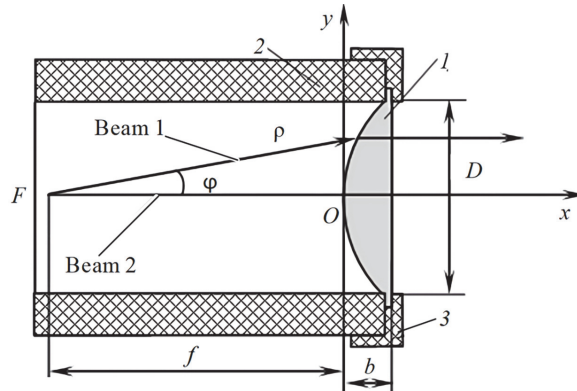


Рис.1. К расчёту профиля линзы: 1 – диэлектрическая линза, 2 – ДК волновод круглого сечения, 3 – шайба.

выполняются.

Уравнение профиля линзы находится из условия постоянства электрической длины или оптического пути луча от точки фокуса до любой точки на поверхности равных фаз в излучающем раскрыве (апертуре).

В качестве облучателя линзовой антенны используется открытый конец круглого ДК-волновода. Установив линзу в раскрыве волновода так, чтобы ее фокус был совмещен с фазовым центром волновода  $F$  (см. рис.1), можно волну, распространяющуюся в волноводе, преобразовать в плоскую и тем самым существенно уменьшить фазовые искажения в раскрыве. Такие антенны называются рупорно-линзовыми. В нашем случае в качестве рупора используется круглый ДК-волновод.

Поверхность линзы, обращенная к волноводу, называется освещенной; противоположная («теневая») поверхность линзы образует ее раскрыв. Ось  $Ox$ , проходящая через фокус и центр раскрыва, называется осью линзы (рис.1). Точка

пересечения оси линзы с освещенной стороной называется вершиной линзы. Линия пересечения освещенной стороны линзы продольной осевой плоскостью называется профилем линзы. Профиль может быть вогнутым и выпуклым, раскрыв линзы обычно плоский и имеет круглую или прямоугольную форму.

Целью настоящей работы является обоснование применения диэлектрической линзы в качестве антенны для терагерцового диапазона. Линза устанавливается непосредственно на выходе отрезка круглого сверхразмерного волновода класса «полый диэлектрический канал» (ДК-волновод), представляющий собой диэлектрическую трубу с рабочей модой  $LE_{11}$ . В работе приведены результаты эксперимента, подтверждающие эффективность предлагаемой схемы линзовой антенны ТГц диапазона.

## 2. УРАВНЕНИЯ ПРОФИЛЯ ЛИНЗЫ

Условием синфазности поля в раскрыве линзы является равенство длины оптического пути для всех лучей, исходящих из фокуса линзы, до ее раскрыва (рис.1).

Рассмотрение условия равенства оптических длин лучей 1 и 2 применительно к замедляющей линзе приводит к выводу, что ее профиль  $\rho(\varphi)$  должен описываться уравнением гиперболы, которая в полярной системе координат имеет вид [1]:

$$\rho(\varphi) = f \frac{n-1}{n \cos \varphi - 1}, \quad (1)$$

где  $\varphi$  – текущий угол;  $f$  – фокусное расстояние;  $n$  – показатель преломления ( $n = \sqrt{\varepsilon}$ , где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала линзы).

Максимальное значение угла  $\varphi_{\max}$ , в «широких» волноводах иногда этот угол называют углом скольжения, определим, воспользовавшись концепцией Бриллюэна [4]. Постоянная распространения  $h$  связана с волновым числом  $k$  ( $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны) и поперечным волновым числом  $a$  следующим соотношением [5–7]:

$$k^2 = h^2 + a^2, \quad (2)$$

Поперечное волновое число  $a$  находится из дисперсионного уравнения, приведенного в работе [8]. И наконец угол  $\varphi_{\max}$  определяется из уравнения

$$\varphi_{\max} = \arccos(h/k). \quad (3)$$

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.2 приведен внешний вид рупорно-линзовой антенны, основные размеры которой рассчитаны с применением приведенных выше формул. Как видно из рис.2, на выходе ДК-волновода круглого сечения установлена диэлектрическая линза, которая при помощи диэлектрического держателя соосно фиксируется на выходе круглого ДК-волновода с диаметром  $D$ .

В фокальной плоскости антенны расположен облучатель в виде открытого

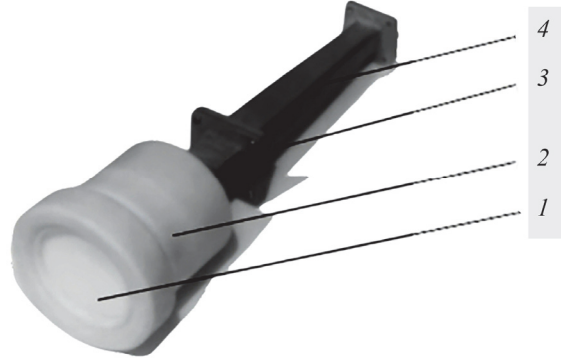


Рис.2. Рупорно-линзовая антенна с оптимальным плавным переходом: 1 – диэлектрическая линза с раскрывом  $q$ , 2 – ДК-волновод круглого сечения, 3 – отрезок волновода, 4 – волноводный переход.

конца круглого ДК-волновода, а в качестве критерия эффективности выберем коэффициент использования площади раскрыва  $q$ :

$$q = \lambda_0^2 G_0 / (4\pi S_A), \quad (4)$$

где  $G_0$  – коэффициент усиления (КУ) антенны в направлении оси главного лепестка,  $S_A$  – площадь раскрыва антенны [9–12].

Используя теорему взаимности, выражение для КИП удобно записать в наглядной форме, которая иллюстрирует принцип «согласованного» возбуждения раскрыва

$$q = \frac{\left| \int_{S_{irr}} ds \mathbf{E}_{irr} * \mathbf{E}_f \right|^2}{\int_{S_A} ds |\mathbf{E}_{irr}|^2 * \int_{-\infty}^{+\infty} ds |\mathbf{E}_f|^2}, \quad (5)$$

где  $\mathbf{E}_{irr}$  – распределение поля в раскрыве облучателя,  $\mathbf{E}_f$  – распределение поля в фокальной плоскости антенны, а интегрирование производится по апертуре облучателя  $S_{rad}$ .

Известно, что рабочая мода ДК-волновода отличается спадающим в обеих плоскостях распределением поля рабочей моды [13, 14] и обеспечивает осесимметричную диаграмму направленности (ДН) с низким уровнем бокового излучения. В частности, для ДК-волновода круглого сечения диаметром  $2R$  (рис.3) с рабочей волной гибридного типа  $EH_{11}$ , выражение для ДН по мощности записывается в виде [8]. В приведенной ниже формуле учтено, что  $kR \gg 1$ :

$$\left| F_{EH_{11}}^2 \right|^2 = F_{EH_{11}}^2(0) \left[ \frac{J_0(u)}{u^2 - \mu_{01}^2} \right]^2, \quad (6)$$

где  $u = kR \sin \theta$ ,  $R$  – радиус ДК-волновода,  $J_0(u)$  – функция Бесселя первого рода,  $\mu_{01}$  – первый корень уравнения  $J_0(\mu_{01}) = 0$ , коэффициент направленного действия (КНД) равен

$$D_{EH_{11}} = (kR / \mu_{01}^2)^2. \quad (7)$$

На рис.3 приведены расчетные и экспериментальные результаты ДН по

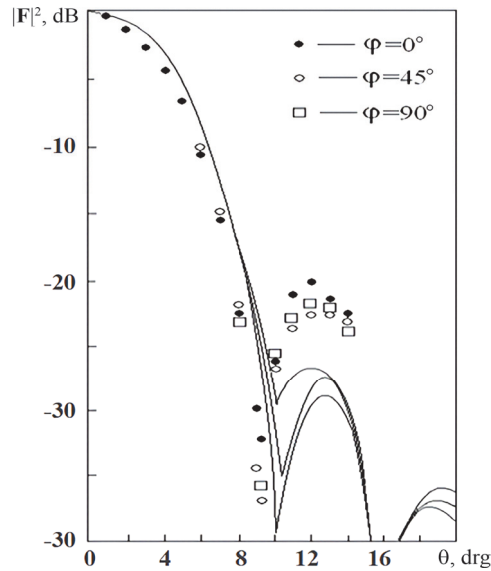


Рис.3. Расчетные и экспериментальные результаты ДН рупорно-линзовой антенны:  $\varphi = 0^\circ$  – горизонтальная плоскость и  $\varphi = 90^\circ$  – вертикальная плоскость.

мощности линзовой антенны в 3-х плоскостях ( $\varphi = 0^\circ, 45^\circ$  и  $90^\circ$ ) на основе круглого ДК-волновода с рабочей волной  $EH_{11}$  [13–16]. На выходе волновода установлена линза, радиусом  $R = 10$  мм, изготовленная из материала Фторопласт-4, с  $\varepsilon = 2.1$ .

Как видно, главный лепесток ДН осесимметричен до уровня  $-25$  дБ, а уровень боковых лепестков не превышает  $-27$  дБ, что выгодно отличает металлodieлектрические волноводы (МДВ) от полых металлических волноводов. При этом результаты измерений ДН в диапазоне 2 мм (маркеры), в основном, подтверждают данные расчета (6), а имеющиеся отличия обусловлены несовершенством используемого возбуждателя волны  $EH_{11}$ . Поэтому в раскрытии антенны возбуждаются также волны высших типов, которые искажают амплитудно-фазовое распределение поля и, как следствие, форму ДН. Кроме того, использование МДВ обеспечивает также достаточно низкий уровень излучения кросс-поляризованной компоненты, которая полностью отсутствует в главных плоскостях ( $\varphi = 0^\circ$  и  $90^\circ$ ) и достигает максимума в плоскости  $\varphi = \pm 45^\circ$ , формируя разностную ДН с нулем на оси излучающей апертуры. Это свойство излучения диэлектрической линзовой антенны весьма важно для многих приложений, например, в радиолокационных системах при излучении сигналов круговой поляризации.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе теоретически и экспериментально обосновано применение диэлектрической линзы в качестве антенны для терагерцового диапазона. Линза установлена на выходе отрезка круглого сверхразмерного волновода класса «полый диэлектрический канал». Волновод представляет собой диэлектрическую трубу с рабочей модой  $LE_{11}$ . Получена формула для расчета профиля гиперболической линзы и показана методика расчета углов Бриллюэна в широких волноводах. Приведены результаты эксперимента и теоретические выводы,

указывающие на эффективность предлагаемой схемы линзовой антенны терагерцового диапазона.

Таким образом, создана рупорно-линзовая антенна терагерцового диапазона с достаточно высокими электрическими характеристиками. Линзовая антенна обеспечивает низкий уровень боковых лепестков и потерь на преобразование.

Работа выполнена при поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научно-исследовательского проекта № 21Т-2В028.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Квазиоптические антенно-фидерные системы, Под ред. Г.И. Хлопова, Харьков: ИПП «Контраст», 2013.
2. **Г.А. Шаров.** Волноводные устройства сантиметровых и миллиметровых волн. Москва, 2016.
3. **М.Ц. Айвазян, Р.М. Мартиросян, Ю.Н. Казанцев.** Физические основы приборостроения, **5**, 28 (2016)..
4. **Б.З. Каценеленбаум.** Теория нерегулярных волноводов с медленно меняющимися параметрами. Москва, АН СССР, 1961.
5. **А.З. Фрадин.** Антенно-фидерные устройства. Москва, 1977.
6. **В.А. Варданян, М.Ц. Айвазян.** Вестник НПУА: Информационные технологии, электроника, радиотехника, **1**, 107 (2023).
7. **А.М. Покрас, А.М. Сомов, Г.Г. Цуриков.** Антенны земных станций спутниковой связи. Москва, Радио и связь, 1985.
8. **М.Ц. Айвазян.** Физические основы приборостроения, **9**, 48 (2020).
9. **Ю.Н. Казанцев, О.А. Харлашкин.** Радиотехника и электроника, **29**, 1441 (1984).
10. **Е.Г. Зелкин, Р.А. Петрова.** Линзовые антенны. Москва, 1974.
11. **W.M. Truman, C.A. Balanis.** IEEE Trans. Antennas Propagat., **4**, 585 (1974).
12. **M.Ts. Ayvazyan.** Proceedings of IEEE 9th International Symposium (MSMW'2016), Kharkiv, Ukraine. 403 (2016).
13. **Г.И. Хлопов, В.П. Чурилов, А.И. Горошко.** Радиотехника: Респ. межвед. темат. науч. сб. Вища школа, Изд-во при Харьк. гос. ун-те. Харьков, **18**, 3 (1971).
14. **А.Г. Кюркчан, С.А. Маненков.** Радиотехника и электроника. **67**, 1116 (2022).
15. **М.П. Пархоменко, Д.С. Калёнов, И.С. Еремин, Н.А. Федосеев.** Радиотехника и электроника. **68**, 171 (2023).
16. **М. Борн, Э. Вольф.** Основы оптики. Москва, Наука, 1973.
17. **Ю.А. Еремин.** Физические основы приборостроения, **11**, 60 (2022).

նշված տիրույթում, ներկայացված են նաև ստեղծված ուսանյակային ալեհավաքի փորձարարական ուսումնասիրությունների արդյունքները:

#### WAVEGUIDE-LENS TRANSITIONS FOR TERAHERTZ RANGE

V.A. VARDANYAN, M.TS. AYVAZYAN

The possibility of using a dielectric lens as a highly directional antenna in the terahertz range has been studied. Theoretical expressions have been obtained and analyzed that make it possible to calculate the shape of the lens profile and the radiation pattern of the created lens antenna. The effectiveness of the proposed lens antenna in the specified range is shown, and the results of experimental studies of the created lens antenna are also presented.

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СВЯЗЫВАНИЯ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ С ДНК, ОБЛУЧЕННОЙ НИЗКОИНТЕНСИВНЫМИ МИЛЛИМЕТРОВЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ**

В.П. КАЛАНТАРЯН<sup>1</sup>, Р.С. КАЗАРЯН<sup>1</sup>, Ю.С. БАБАЯН<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Национальный университет архитектуры и строительства, Ереван, Армения

\*e-mail: babayanyura@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 апреля 2024 г.)

Исследовано взаимодействие биологически активных молекул (БАМ) с выполняющим важнейшие функции в живом организме, биополимером – ДНК, имеющем двойную спиральную структуру, облученным нетепловыми электромагнитными миллиметровыми волнами. Показано, что БАМ (доксорубин, митоксантрон и нетропсин) образуют наиболее устойчивые комплексы с ДНК, облученной резонансными частотами собственных колебаний молекулярных структур воды (64.5 и 50.3 ГГц). Под воздействием вышеуказанных нетепловых миллиметровых волн происходит дегидратация молекулы ДНК, что приводит к росту константы связывания БАМ с облученной ДНК. Расчёты показывают, что в результате облучения изменяются термодинамические параметры связывания БАМ с ДНК – энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ). Для всех исследованных БАМ  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$ . Наибольшее изменение энтропии имеет место для связывающегося внешне с ДНК нетропсином.

### **1. Введение**

В настоящее время растёт применение миллиметровых электромагнитных волн (МЭМВ) в различных областях (в технике, в военных целях и т. д.). Низкоинтенсивные МЭМВ широко внедрились в медицинскую практику. Экспериментальные данные [1–4] свидетельствуют о высокой биологической активности электромагнитных полей во всех частотных диапазонах. При относительно низком уровне интенсивности электромагнитного поля (менее 1 мВт/см<sup>2</sup>) принято говорить о нетепловом или информационном характере воздействия на организм. Механизмы действия МЭМВ в таких случаях ещё мало изучены. Анализ существующих в литературе экспериментальных данных указывает на то, что в живых организмах первичной мишенью МЭМВ служит вода, которая играет уникальную роль в функционировании органов, а также в организации и стабилизации биомолекул [3, 5, 6]. Известно [3, 7–10], что облучение водных растворов резонансными для колебаний водных молекулярных структур частотами изменяет состояние молекул воды, что в свою очередь может повлиять на физико-химические свойства растворённых в ней солей и биомолекул. Сравнительно

недавно нами было показано, что МЭМВ нетепловой интенсивности с резонансными частотами колебаний водных молекулярных структур (50.3 и 64.5 ГГц) не поглощаются поверхностным слоем водных растворов, а проникают в более глубокие слои водных растворов, что приводит к дегидратации присутствующих в растворе ионов и биомолекул, вследствие чего увеличивается плотность водно-солевых растворов [7, 8] и термостабильность ДНК, причем увеличение плотности и термостабильности наибольшее при облучении в течение 90 мин частотами 50.3 и 64.5 ГГц [10]. Поэтому целью данной работы было исследование связывания малых молекул (ММ) с дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК), предварительно облученной в течение 90 минут резонансными (50.3 и 64.5 ГГц) и нерезонансной (48.3 ГГц) частотами, а также определение изменений термодинамических параметров (энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса) вследствие связывания.

## 2. Материалы и методы исследования

Облучение растворов проводилось в специальном стеклянном сосуде. Растворы (4 мл) сверху накрывались прозрачной для излучения тонкой хлорвиниловой пленкой. Толщина облученного образца 1 мм. Для облучения использовались высокочастотные генераторы Г4-141 и Г4-142 (Россия). Интервал частот колебаний для Г4-141 составлял 37.5–53.7 ГГц (плотность потока мощности на поверхности объекта составляла 0.6 мВт/см<sup>2</sup>), а для Г4-142 – 53.3–78.33 ГГц (плотность потока мощности составляла 50 мкВт/см<sup>2</sup>), что подробно описано в работе [9]. Растворы ДНК, приготовленные для спектрофотометрических измерений, облучались 90 мин частотами 64.5, 50.3 и 48.3 ГГц. Частота 50.3 ГГц совпадает с резонансной частотой колебаний гексагональных колец молекулярной структуры воды, а частота 64.5 ГГц – с резонансной частотой колебаний триадных структур воды [3]. В работе были использованы ДНК тимуса теленка фирмы Sigma и NaCl фирмы Serva. Растворы ДНК были приготовлены в физиологическом растворе (0.9% NaCl): в этих условиях ДНК образует двойную спираль В-типа. Геометрия двойной спирали ДНК сильно зависит от гидратации мономеров: изменение гидратации приводит к изменению геометрии двойной спирали ДНК. В работе исследовано связывание противоопухолевых соединений (митоксантрона, доксорубина и нетропсина) с ДНК, предварительно облученной МЭМВ частотами 50.3, 64.5 и 48.3 ГГц. Концентрации ДНК, митоксантрона (МТХ), доксорубина (DX) и нетропсина (Nt) определялись спектрофотометрически с использованием следующих коэффициентов экстинкции в М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>л. ДНК тимуса теленка ( $\epsilon_{260} = 6550$ ), МТХ ( $\epsilon_{659} = 25090$ ) [11], Nt ( $\epsilon_{296} = 21500$ ) [12], DX ( $\epsilon_{480} = 11500$ ) [13]. Связывание малых молекул с ДНК исследовалось спектрофотометрически на спектрофотометре Cary-219 (USA). Концентрация МТХ в растворе была  $3 \times 10^{-6}$  М,  $7 \times 10^{-5}$  М для DX и  $2 \times 10^{-5}$  М для Nt: при таких концентрациях исследуемые соединения, в основном, находятся в мономерном состоянии [11, 13–15].

### 2.1. Определение термодинамических параметров, характеризующих связывание малых молекул с ДНК

Изменение термодинамических параметров вследствие связывания малых молекул с ДНК обычно определяют при помощи изотермической микро-

калориметрии, осуществление которой связано с определенными трудностями. Поэтому нами применен более простой способ определения термодинамических параметров связывания при помощи анализа температурной зависимости изотерм адсорбции, полученной спектрофотометрически.

Взаимодействие малых молекул (ММ) с ДНК отражается в изменении спектров поглощения в видимой и УФ областях спектра. ДНК не поглощает в дальней УФ ( $> 320\text{нм}$ ) и видимой области спектра. Поэтому по изменению спектров поглощения в указанных областях (при образовании комплексов ДНК с ММ) можно исследовать характер связывания ММ с ДНК, а также определить изменение термодинамических параметров вследствие связывания. Термодинамические параметры связывания определялись из анализа изотерм адсорбции, рассчитанных из спектров поглощения, построенных в координатах Скэтчарда, что подробно описано в работе [16]. В рамках кооперативной модели исключенных соседних мест связывания, изотерма адсорбции описывается следующим уравнением [17, 18]:

$$\frac{r}{C_f} = k(1 - nr) \left[ \frac{(2\omega - 1)(1 - nr) + r - R}{2(\omega - 1)(1 - nr)} \right]^{n-1} \times \left[ \frac{1 - (n+1)r + R}{2(1 - nr)} \right]^2, \quad (1)$$

где  $R = ([1 - (n + 1)r]^2 + 4\omega r(1 - nr))^{1/2}$ .

В формуле (1)  $k$  – константа связывания ММ с ДНК,  $n$  – число пар оснований ДНК, приходящихся на одно место связывания,  $C_f$  и  $C_b$  – концентрации свободных и связанных ММ, соответственно,  $C_p$  – концентрация ДНК,  $\omega$  – параметр кооперативности и  $r = C_b/C_p$ .

Вышеизложенным способом были построены изотермы адсорбции ММ с ДНК. Методом наименьших квадратов через экспериментальные точки проведены теоретические кривые, описываемые формулой (1). В каждом случае из изотерм адсорбции определены величины  $k$ ,  $n$  и  $\omega$  и вычислены значения изменений термодинамических параметров (энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ ) при связывании ММ с ДНК. Значение  $\Delta G$  вычислялось по формуле

$$\Delta G = -RT \ln k(T), \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  были определены из анализа кривых Вант-Гоффа (при линейной зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ ). Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , то учитывая (2) выражение можно представить в виде

$$\ln k(T) = -\Delta H/R \times 1/T + \Delta S/R. \quad (3)$$

Согласно формуле (3), тангенс угла наклона  $\ln k(T)$  от  $1/T$  дает величину  $\Delta H/R$  (если зависимость линейная), а ордината пересечения прямой с осью ординат дает  $\Delta S/R$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Исследовалось взаимодействие МТХ, DX и Nt с ДНК по характеру изменения спектров поглощения при образовании комплексов. При постоянной концентрации ММ получены спектры поглощения DX и МТХ в видимой и Nt в дальней УФ-области спектра при образовании комплексов с необлученными и облученными ДНК. Экспериментальные данные свидетельствуют, что характер

изменения спектров поглощения при образовании комплексов ММ с необлученными и облученными ДНК почти не отличаются: для необлученных и облученных ДНК наблюдается одинаковый ход изменения спектров поглощения ММ. Из спектров поглощения определялись концентрации свободных и связанных ММ в растворе и были построены изотермы связывания (зависимость  $r/C_f$  от  $r$ ) [16], которые в дальнейшем описывались формулой (1), и определены параметры  $k$ ,  $n$  и  $\omega$ . Рассчитанные по формуле (1) значения параметров  $k$  и  $n$  при трех температурах, при которых ДНК находится в двухспиральном состоянии, приведены в табл.1.

Табл.1. Значения константы связывания  $k$  и параметра  $n$ , характеризующего стехиометрию комплекса при насыщении связывания, для комплексов митоксантрона, доксорубина и нетропсина с необлученными и облученными ДНК

| Тип малых молекул                    | $T, K$ | Необлучен-<br>ный             | Облученный, частота, ГГц     |                              |                             | $n$           |
|--------------------------------------|--------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
|                                      |        |                               | 50.3                         | 64.5                         | 48.3                        |               |
| Константа связывания ( $k, M^{-1}$ ) |        |                               |                              |                              |                             |               |
| Митоксантрон                         | 298.15 | $(5.1 \pm 0.1) \times 10^5$   | $(10.0 \pm 0.2) \times 10^5$ | $(8.7 \pm 0.2) \times 10^5$  | $(5.2 \pm 0.1) \times 10^5$ | $2.4 \pm 0.2$ |
|                                      | 303.15 | $(4.1 \pm 0.1) \times 10^5$   | $(7.5 \pm 0.1) \times 10^5$  | $(6.9 \pm 0.3) \times 10^5$  | $(4.2 \pm 0.2) \times 10^5$ | $2.5 \pm 0.2$ |
|                                      | 308.15 | $(3.35 \pm 0.05) \times 10^5$ | $(5.1 \pm 0.2) \times 10^5$  | $(4.8 \pm 0.2) \times 10^5$  | $(3.4 \pm 0.1) \times 10^5$ | $2.3 \pm 0.2$ |
| Доксорубин                           | 290.15 | $(6.2 \pm 0.1) \times 10^5$   | $(64.5 \pm 0.3) \times 10^5$ | $(62.0 \pm 0.2) \times 10^5$ | $(6.9 \pm 0.2) \times 10^5$ | $4.0 \pm 0.2$ |
|                                      | 300.15 | $(5.1 \pm 0.1) \times 10^5$   | $(50.2 \pm 0.2) \times 10^5$ | $(48.1 \pm 0.3) \times 10^5$ | $(5.9 \pm 0.2) \times 10^5$ | $4.1 \pm 0.2$ |
|                                      | 310.15 | $(4.5 \pm 0.2) \times 10^5$   | $(39.4 \pm 0.3) \times 10^5$ | $(38.2 \pm 0.2) \times 10^5$ | $(5.1 \pm 0.2) \times 10^5$ | $4.1 \pm 0.2$ |
| Нетропсин                            | 293.15 | $(5.0 \pm 0.2) \times 10^8$   | $(36.1 \pm 0.3) \times 10^8$ | $(38.4 \pm 0.2) \times 10^8$ | $(6.9 \pm 0.2) \times 10^8$ | $5.9 \pm 0.2$ |
|                                      | 303.15 | $(3.0 \pm 0.2) \times 10^8$   | $(21.1 \pm 0.2) \times 10^8$ | $(22.3 \pm 0.3) \times 10^8$ | $(4.1 \pm 0.2) \times 10^8$ | $6.0 \pm 0.2$ |
|                                      | 313.15 | $(2.0 \pm 0.1) \times 10^8$   | $(12.8 \pm 0.2) \times 10^8$ | $(13.0 \pm 0.2) \times 10^8$ | $(3.8 \pm 0.2) \times 10^8$ | $6.0 \pm 0.2$ |

Для необлученных и облученных комплексов была построена зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  и по формулам (2) и (3) определены значения  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Значения термодинамических параметров связывания для исследованных комплексов приведены в табл.2.

Исследуемые малые молекулы представляют противоопухолевые соединения, которые по-разному взаимодействуют с двухспиральными ДНК. DX является интеркалирующим соединением, молекулы которого внедряются между параллельно расположенными парами оснований ДНК [19, 20]. МТХ является полуинтеркаляционным соединением, плоская часть которого частично внедряется между парами оснований ДНК [21, 22]. Nt является неинтеркалирующим соединением, взаимодействует с ДНК Ван-дер-Ваальсовыми силами и образует с

Табл.2. Термодинамические параметры связывания митоксантрона, нетропсина и доксорубина с необлученными и облученными ДНК

| Термодинамический параметр | Необлученный | Облученный, частота, ГГц |          |          |
|----------------------------|--------------|--------------------------|----------|----------|
|                            |              | 50.3                     | 64.5     | 48.3     |
| ДНК – митоксантрон         |              |                          |          |          |
| −Δ <i>G</i> , ккал/моль    | 7.8±0.1      | 8.0±0.2                  | 8.1±0.2  | 7.8±0.1  |
| −Δ <i>H</i> , ккал/моль    | 7.6±0.1      | 8.4±0.2                  | 8.5±0.2  | 7.7±0.1  |
| Δ <i>S</i> , кал/(моль×К)  | 0.8±0.1      | 1.2±0.1                  | 1.4±0.2  | 1.2±0.1  |
| ДНК – доксорубин           |              |                          |          |          |
| −Δ <i>G</i> , ккал/моль    | 7.8±0.2      | 11.3±0.2                 | 10.8±0.2 | 7.9±0.2  |
| −Δ <i>H</i> , ккал/моль    | 2.8±0.1      | 4.3±0.2                  | 4.1±0.2  | 2.9±0.2  |
| Δ <i>S</i> , кал/(моль×К)  | 16.6±0.2     | 20.0±0.2                 | 18.3±0.2 | 16.7±0.2 |
| ДНК – нетропсин            |              |                          |          |          |
| −Δ <i>G</i> , ккал/моль    | 11.8±0.2     | 12.9±0.2                 | 13.0±0.2 | 11.9±0.2 |
| −Δ <i>H</i> , ккал/моль    | 9.1±0.2      | 9.5±0.2                  | 9.6±0.2  | 9.2±0.2  |
| Δ <i>S</i> , кал/(моль×К)  | 5.9±0.2      | 11.2±0.2                 | 11.2±0.2 | 8.9±0.2  |

аденин-тимин звеньями ДНК водородные связи [12, 23]. Как следует из табл.1, с облученными (нетепловыми МЭМВ с частотами 50.3 и 64.5 ГГц резонансными для колебаний водных молекулярных структур) ДНК все исследуемые соединения образуют более прочный комплекс: увеличивается константа связывания. Для ДНК, облученных нерезонансной частотой 48.3 ГГц, константа связывания в пределах погрешности эксперимента не меняется при связывании МТХ и немного увеличивается для DX и Nt. Из табл.1 также следует, что облучение не влияет на величину  $n$ : независимо от облучения одна молекула связывается приблизительно с 2.5 парами оснований ДНК для МТХ, 4 – для DX и 6 – для Nt. В работах [7, 8] было показано, что под воздействием нетепловых резонансных МЭМВ меняется структура воды, вследствие чего происходит дегидратация растворенных в воде ионов и биомолекул. Вследствие дегидратации присутствующих в растворе ионов Na должна увеличиваться термостабильность ДНК (что подробно исследовано в работах [10, 24]), а вследствие дегидратации ДНК исследуемые соединения более прочно связываются с ДНК, отчего и увеличивается константа связывания. Как следует из табл.1, для комплексов ДНК-МТХ вследствие облучения  $k$  увеличивается приблизительно в 2 раза, а для комплексов ДНК-DX и ДНК-Nt – почти на порядок.

Изменение термодинамических параметров вследствие связывания ММ с ДНК определены по формулам (2) и (3) и приведены в табл.2. Как следует из табл.2, при образовании комплексов интеркалирующих (МТХ, DX) и не интеркалирующих (Nt) противоопухолевых соединений с облученными нетепловыми МЭМВ, резонансными для колебаний молекулярных водных структур частотами ДНК, по сравнению с необлученными комплексами наблюдается увеличение абсолютных значений термодинамических параметров связывания. Отметим, что представленные значения для  $\Delta H$  находятся в хорошем соответствии с

результатами, полученными прямым микрокалориметрическим способом [25–27]. Несмотря на то, что при связывании с облученными ДНК  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по абсолютному значению увеличиваются, однако, для интеркаляторов (МТХ и DX), вследствие связывания, в основном изменяется  $\Delta H$ , а для неинтеркалятора (Nt)  $-\Delta S$ . Следовательно, при образовании комплексов неинтеркалирующих соединений Nt с облученной ДНК, который взаимодействует с ДНК Ван-дер-Ваальсовыми силами и водородными связями, скелет двойной спирали претерпевает наибольшее изменение, вследствие чего и изменение  $\Delta S$  наибольшее. Более прочное связывание исследованных противоопухолевых соединений с облученными ДНК может приводить к заторможению деления опухолевых клеток, т.е. к увеличению эффективности противоопухолевых соединений. При комбинированном применении МЭМВ с противоопухолевыми соединениями вполне возможно получить желаемый противоопухолевый эффект при меньших концентрациях лекарственных препаратов. Отметим, что все используемые в клинике противоопухолевые препараты токсичны, слабо избирательны (помимо опухолевых клеток они воздействуют на здоровые клетки).

#### 4. Заключение

Обобщая вышеизложенные экспериментальные данные по связыванию противоопухолевых лекарственных соединений с ДНК, заранее облученными нетепловыми миллиметровыми электромагнитными волнами, резонансными для колебаний водных молекулярных структур, можно утверждать, что облученная ДНК образует более прочный комплекс с исследуемыми лекарственными соединениями, причем комплексообразование приводит к увеличению энтропии системы, которое наибольшее для соединений, связывающихся с ДНК внешним образом. Следовательно, полученные результаты по связыванию противоопухолевых соединений с облученным ДНК свидетельствуют о перспективности разработки новых оптимальных схем применения противоопухолевых соединений в комбинации с нетепловым миллиметровым облучением. Следует отметить, что почти все противоопухолевые соединения очень токсичны, помимо опухоли, они поражают и здоровые клетки. При комбинированном применении возможно получить тот же противоопухолевый эффект при более низкой концентрации лекарственных соединений, тем самым уменьшая нежелательный токсичный эффект противоопухолевых соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O.V. Betskii, S.V. Savelev, L.A. Morozova. Biomedicine Engineering, **4**, 42 (2017).
2. M.K. Logani, I. Szabo, V.R. Makar, A. Bhanushali, S.I. Alekseev, M.S. Ziskin. Bioelectromagnetics, **27**, 258 (2007).
3. V.I. Petrosyan, N.I. Sinitsin, V.A. Elkin, N.D. Devyatkov. Biomedicine Engineering, **5**, 62 (2001).
4. В.Н. Никифоров, А.В. Иванов, Е.К. Иванова, К.П. Тамаров. Биофизика, **61**, 255 (2016).
5. M. Guran, P. Plataeu, M. Fioche. J. Biophys., **88**, 1693 (2005).
6. T.V. Chalikian. J. Phys. Chem., **105**, 12566 (2001).
7. V.P. Kalantaryan, R.S. Ghazaryan, Yu.S. Babayan, A.A. Tadevosyan. J. Contemp.

- Phys., **57**, 417 (2022).
8. **V.P. Kalantaryan, S.N. Hakobyan, Yu.S. Babayan.** J. Contemp. Phys., **52**, 58 (2017).
  9. **V. Kalantaryan, R. Martirosyan, Yu. Babayan, V. Petrosyan.** Comp. Struct. Biotech. J., **21**, 3437 (2023).
  10. **S.N. Hakobyan, M.A. Shahinyan, Yu.S. Babayan.** Biophys. Rev. Let., **11**, 139 (2016).
  11. **J. Kapuscinski, Z. Darzyankiewicz.** Biochem. Pharmacol., **34**, 4203 (1985).
  12. **E.A. Levis, M. Munde, S. Wang, M. Rettig, V.Le, V. Machha, W.D. Wilson.** Nucl. Acids Res., **39**, 9649 (2011).
  13. **M. Airodi, G. Bazone, G. Gennaro, A.M. Giuliani, M. Giustrini.** Biochemistry, **53**, 2197 (2014).
  14. **M. Enche, E. Volanski.** Rev. Roum. Chem., **55**, 255 (1988).
  15. **D.B. Davies, D.A. Veselkov, M.P. Evstigneev, A.N. Veselkov.** J. Chem. Soc. Percin. Trans., **2**, 61 (2001).
  16. **Yu.S. Babayan, S.N. Hakobyan, R.S. Ghazaryan, M.A. Shahinyan.** Biophys. Rev. Let., **12**, 165 (2017).
  17. **Ч. Кантор, П. Шиммел.** Биофизическая Химия: т.3, Москва, Мир, 1985.
  18. **П.О. Вардеванян, М.А. Парсаданян, А.П. Антоян, С.Н. Акопян.** Жур. Физ. Химии. **91**, 1071 (2017).
  19. **C. Perez-Arnaiz, Z. Busto, J.M. Leal, B. Garcia.** J. Phys. Chem.B., **118**, 1288 (2014).
  20. **J.B. Chaires.** Annual Rev. Biophys., **37**, 135 (2008).
  21. **Sh.N. Khan, M. Dnishuddin, A. Khan.** Biosci. Rep., **30**, 331 (2010).
  22. **P. Awashi, S. Dogra, R.J. Barthwal.** Photochem. Photobiol. B, Biology, **127**, 78 (2013).
  23. **Ю.Д. Нечипуренко.** Биофизика, **59**, 12 (2014).
  24. **А.А. Тадевосян, Л.Н. Петросян, М.А. Шагинян, Г.Л. Канарян.** Биолог. журн. Армении, **70**, 90 (2018).
  25. **F. Delben, F. Quadrifoglio, V. Giancotti, V. Crescenzi.** Biopolymers, **21**, 331 (1981).
  26. **J. Bhattacharya, A. Basu, G.S. Kumar.** J. Chem. Thermodyn., **75**, 45 (2014).
  27. **A.N. Lane, T.C. Jenkins.** Quarterly Rev. Biophysics, **33**, 255 (2000).

# THERMODYNAMIC PARAMETERS OF BINDING OF SMALL MOLECULES TO DNA IRRADIATED BY LOW-INTENSITY MILLIMETER ELECTROMAGNETIC WAVES

V.P. KALANTARYAN, R.S. GHAZARYAN, Yu. S. BABAYAN

The interaction of biologically active molecules (BAM) with the biopolymer DNA, which performs the most important functions in a living organism having a double helical structure, irradiated with non-thermal electromagnetic millimeter waves, has been studied. It has been shown, that BAM (doxorubicin, mitoxantrone and netropsin) form more stable complexes with DNA irradiated with the resonant frequencies of natural vibrations of the molecular structures of water (64.5 GHz and 50.3 GHz). Under the influence of the above non-thermal millimeter waves, dehydration of the DNA molecule occurs, which leads to an increase in the binding constant of BAM to irradiated DNA. Calculations show that as a result of irradiation, the thermodynamic parameters of the binding of BAM to DNA change-enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ): For all studied BAM,  $\Delta H < 0$ , and  $\Delta S > 0$ . The greatest change in entropy occurs for netropsin that binds externally to DNA.