



ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

PROCEEDINGS
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

ԱՂԵ ՉԼԵ

ՓՐՎՅՈՐԻՆՍՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱՂԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
ՖԻԶԻԿԱ ФИЗИКА

ՀԱՏՈՐ ТОМ

52

№ 2



ՀՀ ԳԱՍ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀՐԱՏԱԴԱՎՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ТИТУЛОН" НАН РА

ԵՐԵՎԱՆ

ЕРЕВАН

2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. М. Арутюнян, главный редактор
Э. Г. Шароян, зам. главного редактора
А. А. Ахумян
Э. М. Казарян
А. О. Меликян
А. Р. Мкртчян
Д. Г. Саркисян
А. М. Сирунян
Ю. С. Чилингарян
А. А. Мирзаханян, ответственный секретарь

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

Վ. Ս. Հարությունյան, գլխավոր խմբագիր
Է. Գ. Շառոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Ա. Ա. Հախումյան
Է. Ս. Ղազարյան
Ա. Հ. Մելիքյան
Ա. Ռ. Մկրտչյան
Դ. Հ. Սարգսյան
Ա. Ս. Սիրունյան
Յու. Ս. Չիլինգարյան
Ա. Ա. Միրզախանյան, պատասխանատու քարտուղար

EDITORIAL BOARD

V. M. Aroutiounian, editor-in-chief
E. G. Sharoyan, associate editor
A. A. Hakhumyan
E. M. Kazaryan
A. O. Melikyan
A. R. Mkrтчyan
D. H. Sarkisyan
A. M. Sirunyan
Yu. S. Chilingaryan
A. A. Mirzakhanyan, executive secretary

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.

УДК 533.9

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗЛУЧАЕМОЙ ЭНЕРГИИ В ЛАЗЕРАХ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ БЕЗ ИНВЕРСИИ

К.Б. ОГАНЕСЯН

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

e-mail: bsk@yerphi.am

(Поступила в редакцию 20 января 2017 г.)

С помощью гамильтоновского формализма получены уравнения движения частиц в лазере на свободных электронах (ЛСЭ) без инверсии (БИ). Для слабого сигнала получено одномерное несвязанное фазовое уравнение типа уравнения математического маятника. Для практических оценок это уравнение совместно с уравнением изменения энергии электрона решены в рамках теории возмущения, и получены выражения для коэффициента усиления в режиме ЛСЭ и для угла выхода из первого ондулятора. Найдены выражения для коэффициентов усиления, фазы и изменения энергии в зависимости от параметров пучка и устройства.

1. Введение

ЛСЭ [1, 2] используют кинетическую энергию релятивистских электронов, движущихся через пространственно-модулированное магнитное поле вигглера, испуская когерентное излучение. Частота излучения определяется энергией электронов, пространственным периодом и напряженностью магнитного поля вигглера. Это позволяет перестраивать ЛСЭ в широком диапазоне в отличие от атомных или молекулярных лазеров. Существуют многочисленные публикации, посвященные ЛСЭ на ондуляторах и строфотронах (см. [3–25] и ссылки в них). Однако для целей достижения генерации коротких длин волн существенными являются возможные ограничения на коэффициент усиления ЛСЭ.

Идея создания лазеров на свободных электронах без инверсии (ЛСЭБИ) была предложена впервые в работе [26], а затем развивалась и совершенствовалась в работах [27–30]. Конкретные схемы реализации ЛСЭБИ предлагались и рассматривались в работах [31, 32]. Идея ЛСЭБИ основана на схеме с двумя ондуляторами со специально подготовленной дисперсионной средой между ними. В принципе, двухондуляторная система широко используется в обычных ЛСЭ.

Эта схема, часто называемая оптическим клистроном, известна тем, что обеспечивает большой коэффициент усиления и узкую полосу усиления, чем ЛСЭ с одним ондулятором, но она не обеспечивает условия для усиления без инверсии.

В настоящей работе представлены результаты исследований коэффициента усиления, фазы и изменения энергии в зависимости от параметров пучка и устройства в ЛСЭБИ.

2. Уравнения движения

Рассмотрим распространение моноэнергетического пучка электронов в магнитоэлектронном ондуляторе. Систему координат выберем таким образом, чтобы ось Oz совпадала с осью вигглера, а вектор-потенциал вигглеровского поля был бы направлен вдоль оси Oy :

$$A_w = 2e_y A_w \cos(-v_w t - k_w z), \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_w = (0, 0, k_w)$ – волновой вектор вигглера и \mathbf{e}_y – единичный вектор y -оси. Мы предполагаем, что в вигглере распространяется линейно-поляризованная волна, в которой вектор-потенциал имеет вид

$$\mathbf{A}_L = 2\mathbf{e}_y A_L \cos(-v_L t - k_L z \cos \theta + k_L x \sin(\theta + \beta)) \quad (2)$$

и направлен вдоль оси y , а волновой вектор лежит в плоскости xz : $\mathbf{k} = (k \sin \theta, 0, k \cos \theta)$.

Классическая динамика электрона, находящегося в суммарном поле $A = A_w + A_L$ вигглера и лазерной волны, описывается гамильтонианом

$$H = c\sqrt{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + m^2 c^2}. \quad (3)$$

Исходя из этого гамильтониана, для фазы частицы и изменения энергии можно получить следующие уравнения:

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = N \sin \psi \\ \dot{\psi} = \frac{P}{N} \sin \psi, \end{cases} \quad (4)$$

где фаза $\psi = \Delta v t + q_z z + q_x x + \beta$ выражена через импульс $q_x = k_L \sin \theta$, $q_z = k_L \cos \theta + k_w$ и передаваемую энергию $\Delta v = v_L - v_w$ во время каждого акта излучения фотона.

Вводя малые отклонения продольной координаты и энергии частицы $z = V_i t + \delta z$ и $V_z = V_i + \delta V_z$, можно представить фазу через расстройку $\Omega = q_z V_{zi} - \delta v$ вблизи резонансной энергии в виде

$$\psi = \Omega t + q_z \delta z + q_x x + \beta. \quad (5)$$

При получении уравнений (4) использованы следующие параметры:

$$N = \frac{e^2 2A_w A_L \Delta v}{m^2 c^2 \gamma}, \quad P = \frac{N^2 c^2}{\gamma_r^3 \Delta v} (\gamma_r^2 q_x^2 + q_z^2). \quad (6)$$

При получении второго из уравнений (4) предположено, что изменение лазерной интенсивности в первом ондуляторе незначительно, т. е. $A_L \approx \text{const}$.

3. Решение уравнений движения

Система уравнений (4) содержит два несвязанных уравнения. Это облегчает ее решение, и мы начнем со второго уравнения, которое имеет вид аналитического дифференциального уравнения для обычного маятника. Для простоты запишем это уравнение в виде

$$\ddot{\psi} = \omega^2 \sin \psi \quad (7)$$

с начальными условиями $\psi(0) = \beta$ и $\dot{\psi}(0) = \Omega$.

В выражение (7) введена частота осцилляций

$$\omega^2 = \frac{2K^2 \xi (4\pi v_w)^2}{1 + K^2 / 2 + \gamma^2 (\alpha - \theta)}, \quad (8)$$

где $K = \frac{eA_w}{mc} \equiv \frac{eB}{mck_w}$ – параметр ондулятора, $\xi = \frac{A_L}{A_w}$ – отношение безразмерного потенциала лазерного поля к безразмерному потенциалу ондулятора, $v_w = c / \lambda_w$, λ_w – период ондулятора, α – угол между направлением начальной скорости электрона и осью ондулятора, θ – угол распространения лазера по отношению к оси ондулятора. Из формулы (8) можно оценить, что $\omega \approx v_w$.

Интегрируя (6) и (7) в пределах $[0, t]$, получим

$$\int_{\beta}^{\psi} \frac{d\psi}{\sqrt{\Omega^2 + 2\omega^2 \cos \beta - 2\omega^2 \cos \psi}} = \pm t. \quad (9)$$

Левую сторону уравнения (9) можно записать в виде разности интегралов в пределах $[0, \psi]$ и $[0, \beta]$. После этого приходим к эллиптическим интегралам первого типа

$$u = \int_0^{\psi} \frac{d\psi}{\sqrt{a - b \cos \psi}} = \frac{2}{\sqrt{a+b}} F(\varphi, k) \quad (10)$$

с модулем

$$k^2 = \frac{4\omega^2 K^2 \xi (4\pi v_w)^2}{4\omega^2 + \Omega^2 - 2\omega^2 (1 - \cos \beta)} \quad (11)$$

и аргументом

$$\varphi = acr \sin \sqrt{\frac{(a+b)(1-\cos \psi)}{2(a-b \cos \psi)}}, \quad a = \Omega^2 + 2\omega^2 \cos \beta, \quad b = 2\omega^2 \quad (12)$$

для случая фазы в интервале $0 \leq \psi \leq \pi$; и

$$u = \int_0^\psi \frac{d\psi}{\sqrt{a-b \cos \psi}} = \frac{2}{\sqrt{a+b}} F(\psi/2, k) \quad (13)$$

с аргументом

$$\varphi = \psi/2 \quad (14)$$

в случае фазы в интервале $\pi \leq \psi \leq 2\pi$.

Из условия $k^2 < 1$ можно получить ограничения для начальной фазы

$$-\frac{\Omega}{2\omega} < \sin \beta/2 < \frac{\Omega}{2\omega}. \quad (15)$$

Учитывая, что $\Omega/\omega \propto \gamma^2$, (14) легко выполняется для энергий, больших нескольких кэВ. Из выражений (10) и (13) можно выразить фазу частицы через эллиптические функции Якоби

$$\sin \psi = \operatorname{sn} u = \operatorname{sn} \left(u_0 + \sqrt{\frac{a+1}{2}} \omega t \right) \quad (16)$$

с соответствующими значениями начальной фазы (12) и (14).

Перейдём теперь к системе уравнений (4). Первое уравнение можно записать в виде

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{N^2}{P} \frac{d^2\psi}{dt^2}, \quad (17)$$

из которого можно получить

$$\Delta\gamma = \frac{N^2}{P} (\dot{\psi} - \dot{\psi}_0). \quad (18)$$

Или окончательно

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\eta}{1+\eta}, \quad (19)$$

где введен параметр

$$\Delta\gamma = \frac{N^2}{P\gamma_0} (\dot{\psi} - \dot{\psi}_0) = \frac{\gamma^2 \Delta v}{c^2 (\gamma^2 q_x^2 + q_z^2)} (\dot{\psi} - \Omega). \quad (20)$$

При моделировании изменения фазы в формуле (20) можно использовать соотношение

$$\frac{d \sin \psi}{dt} = \cos \psi \dot{\psi} = \frac{d \operatorname{sn} u}{du} \times \dot{u} = \operatorname{cn} u \times \Delta(\psi) \times \dot{u}. \quad (21)$$

Так как в режиме слабого сигнала коэффициент усиления $G \propto \Delta\gamma / \gamma$, то можно оценить интенсивность усиливаемой волны, используя полученные выше формулы, а также угол отклонения по отношению к оси ондулятора при выходе из первого ондулятора как

$$\Delta\alpha_1 = \Delta\gamma_1 \frac{\theta - \alpha}{\gamma}. \quad (22)$$

4. Приближенное решение

Для практических аналитических оценок можно получить решение уравнений (3) и (4), используя технику теории возмущений. В нулевом приближении теории возмущений можно пренебречь малыми значениями в выражении фазы и переписать первое уравнение системы (4) в виде

$$\frac{d\gamma_1^0}{dt} = N \sin(\Omega t + \beta). \quad (23)$$

В этом порядке усредненная энергия равна нулю. В первом порядке для координаты и изменения энергии можно написать

$$\Delta z^1 = \frac{q_z c^2}{\Delta v \gamma_r^3} \int_0^t \Delta\gamma_1^0(t') dt', \quad (24)$$

$$x^1 = \frac{q_x c^2}{\Delta v \gamma_r} \int_0^t \Delta\gamma_1^0(t') dt', \quad (25)$$

$$\frac{d\gamma_1^1}{dt} = \frac{P}{N} \cos(\Omega t + \phi) \times \int_0^t \Delta\gamma_1^0(t') dt'. \quad (26)$$

Из уравнения (23) после интегрирования можно получить

$$\gamma_1^0(t) = -\frac{N}{\Omega} \cos(\Omega t + \beta). \quad (27)$$

После подстановки (27) в (26) для прироста энергии на выходе первого ондулятора в первом порядке теории возмущений получаем

$$\Delta\gamma_1^1 = NT \sin\left(\frac{\Omega T}{2} + \beta\right) \times \frac{\sin(\Omega T / 2)}{\Omega T / 2}, \quad (28)$$

где $T \approx L_w / V_r$ – время пролета электрона через первый ондулятор. Формула (28) совпадает с результатом работы [29].

5. Заключение

Получены уравнения движения электронов в лазерах на свободных электронах без инверсии в рамках формализма Гамильтона. В режиме слабого сигнала получено одномерное несвязанное уравнение фазы из уравнения математического маятника. Уравнение маятника для осцилляций фазы точно решено в эллиптических функциях Якоби. Это уравнение вместе с уравнением изменения энергии частицы решены в рамках теории возмущений, найдены выражения для коэффициента усиления в режиме ЛСЭ и зависимость угла от энергии частицы на выходе из первого ондулятора. Полученные результаты сравниваются с аналогичными результатами других авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **C.A. Brau.** Free-Electron Lasers. Boston, Academic, 1990.
2. **M.V. Fedorov.** Atomic and Free Electrons in a Strong Light Field. Singapore, World Scientific, 1997.
3. **Д.Н. Клочков, А.А. Геворгян, Н.Ш. Измаилян, К. Б. Оганесян,** Изв. НАН Арм., Физика, **51**, 313 (2016).
4. **M.V. Fedorov, К.В. Oganesyаn.** IEEE J. Quant. Electr., **QE-21**, 1059 (1985).
5. **Д.Ф. Зарецкий, Э.А. Нерсесов, К.Б. Оганесян, М.В. Федоров.** Квантовая электроника, **13**, 685 (1986).
6. **Э.А. Нерсесов, К.Б. Оганесян, М.В. Федоров.** ЖТФ, **56**, 2402 (1986).
7. **К.Б. Оганесян, М.В. Федоров.** ЖТФ, **57**, 2105 (1987).
8. **M.L. Petrosyan, L.A. Gabrielyan, Yu.R. Nazaryan, G.Kh. Tovmasyan, К.В. Oganesyаn.** Laser Physics, **17**, 1077 (2007).
9. **M.V. Fedorov, К.В. Oganesyаn, А.М. Prokhorov.** Appl. Phys. Lett., **53**, 353 (1988).
10. **К.Б. Оганесян, А.М. Прохоров, М.В. Федоров.** ЖЭТФ, **94**, 80 (1988).
11. **Е.М. Sarkisyan, К.G. Petrosyan, К.В. Oganesyаn, V.A. Saakyan, N.Sh. Izmailyan, С.К. Ну.** Laser Physics, **18**, 621 (2008).
12. **М.Л. Петросян, Л.А. Габриелян, Ю.Р. Назарян, Г.Х. Товмасын, К.Б. Оганесян.** Изв. НАН Армении, Физика, **42**, 57 (2007).
13. **К.Б. Оганесян.** Изв. НАН Армении, Физика, **50**, 169 (2015).
14. **К.Б. Оганесян.** Изв. НАН Армении, Физика, **50**, 422 (2015).
15. **К.Б. Оганесян.** Изв. НАН Армении, Физика, **51**, 15 (2016).
16. **К.Б. Оганесян.** Изв. НАН Армении, Физика, **51**, 417 (2016).
17. **К.В. Oganesyаn.** J. Modern Optics, **61**, 763 (2014).
18. **К.В. Oganesyаn.** J. Modern Optics, **61**, 1398 (2014).
19. **К.В. Oganesyаn.** J. Modern Optics, **62**, 933 (2015).
20. **M.V. Kuzeleв, А.А. Rukhadze.** Plasma Free Electron Lasers. Paris, Frontier, 1995.
21. **D.N. Klochkov, A.I. Artemyev, G. Kurizki, Yu.V. Rostovtsev, M.O. Scully.** Phys. Rev. E, **74**, 036503 (2006).
22. **A.I. Artemiev, D.I. Klochkov, К.В. Oganesyаn, M.V. Fedorov, Yu.V. Rostovtsev.** Laser Physics, **17**, 1213 (2007).
23. **D.N. Klochkov, К.В. Oganesyаn, Y.V. Rostovtsev, G. Kurizki.** Laser Physics Letters,

- 11, 125001 (2014).
24. **M.V. Fedorov, G. Kurizki, K.B. Oganesyan, M.L. Petrosyan, Y.V. Rostovtsev, M.O. Scully, C.K. Hu.** Physica Scripta T, **140**, 014058 (2010).
 25. **K.B. Oganesyan.** Nucl. Instr. Meth. Physics Research A, **812**, 33 (2016).
 26. **G. Kurizki, M.O. Scully, C. Keitel.** Phys. Rev. Lett., **70**, 1433 (1993).
 27. **B. Sherman, G. Kurizki, D.E. Nikonov, M.O. Scully.** Phys. Rev. Lett., **75**, 4602 (1995).
 28. **D.E. Nikonov, B. Scherman, G. Kurizki, M.O. Scully.** Opt. Commun., **123**, 363 (1996).
 29. **D.E. Nikonov, M.O. Scully, G. Kurizki.** Phys. Rev. E, **54**, 6780 (1996).
 30. **D.E. Nikonov, Yu.V. Rostovtsev, G. Sussmann.** Phys. Rev. E, **57**, 3444 (1998).
 31. **A.I. Artemiev, M.V. Fedorov, Yu.V. Rostovtsev, G. Kurizki, M.O. Scully.** Phys. Rev. Lett., **85**, 4510 (2000).
 32. **Yu. Rostovtsev, S. Trendafilov, A. Artemyev, K. Kapale, G. Kurizki, M.O. Scully.** Phys. Rev. Lett., **90**, 214802 (2003).

ՃԱՌԱԳԱՅԹԱԾ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՀԱՇՎԱՐԿԸ ԱՌԱՆՑ ԻՆՎԵՐՍԻԱՅԻ
ԱԶԱՏ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐՈՎ ԼԱԶԵՐՆԵՐՈՒՄ

Կ.Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ստացված են առանց ինվերսիայով ազատ էլեկտրոններով լազերներում (ԱԲԱԷԼ) մասնիկների շարժման հավասարումները օգտագործելով Համիլտոնյան ֆորմալիզմը: Թույլ ազդանշանի ռեժիմում ստացված է ճոճանակի հավասարման տեսքով չկապված միաչափ փուլային հավասարումը: Պրակտիկ գնահատականների համար այդ հավասարումը, էներգիայի փոփոխության հավասարման հետ լուծվել են խոտորումների տեսությամբ ել գտնվել են ԱԷԼ ռեժիմի ուժեղացման գործակցի ել առաջին օնդոլյատորից դուրս գալուց անկյան արտահայտությունները: Գտնված են ուժեղացման գործակցի, փուլի ել էներգիայի փոփոխության արտահայտությունները կախված փնջի ել սարքի պարամետրերից:

RADIATED ENERGY CALCULATION IN
FREE ELECTRON LASERS WITHOUT INVERSION

K.B. OGANESYAN

The equations of particle motion in the free electron lasers without inversion are derived using the Hamiltonian formalism. In small signal regime the uncoupled one dimensional phase equation is derived in the form of pendulum equation. For the practical estimations the same equation along with the equation of particle energy change are solved using perturbation theory and the expressions for gain in FEL regime and particle angle dependence of energy at the exit of first undulator are obtained. Results for gain, particle phase and energy change depending on beam parameters and device are presented.

УДК 535.14

КВАНТОВАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ И ЗАПУТАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ТРЕТЬЕЙ СУБГАРМОНИКИ

М.С. ГЕВОРКЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: gmenua@gmail.com

(Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.)

Исследована динамика корреляции флуктуаций числа фотонов взаимодействующих мод для процесса внутрирезонаторной генерации третьей субгармоники. Показано, что в этой системе можно получить запутанные состояния поля по переменным числа фотонов. Исследованы также квантовая динамика числа фотонов, динамика квантовой энтропии и функции Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и моды третьей субгармоники. Найдено, что динамика этих величин сильно зависит от значения коэффициента связи между взаимодействующими модами. Показано, что для больших значений коэффициента связи между модами мода третьей субгармоники в больших временах взаимодействия локализуется в трехкомпонентном состоянии с одинаковой вероятностью обнаружения моды в каждой компоненте состояния. Квантовая энтропия этого состояния меньше максимальной энтропии трехкомпонентного состояния $\ln 3$, что указывает на наличие квантово-механической интерференции между компонентами состояния моды третьей субгармоники.

1. Введение

Процесс внутрирезонаторной генерации субгармоник является простым и интересным явлением для исследования задач квантовой физики в оптических системах. С этой точки зрения хорошо исследован вырожденный параметрический осциллятор или процесс генерации второй субгармоники [1]. В настоящей работе показано, что в положительном Р-представлении [2] с помощью адиабатического исключения из ланжевеновских уравнений движения фундаментальной моды, в стационарной области взаимодействия этой системы можно получить как свет, находящийся в сжатом состоянии, так и в суперпозиционном состоянии четного типа двух когерентных компонент. Квантовое поведение этой системы методом Монте-Карло [3] было исследовано в работе [4], в которой с помощью исследования корреляции флуктуаций числа фотонов между взаимодействующими модами показано, что можно получить запутанные состояния

света по переменным числа фотонов. В этой же работе с помощью исследования динамики квантовой энтропии и функции Вигнера состояния мод поля показано, что в этой системе в области больших времен взаимодействия можно получить двухкомпонентное состояние поля моды второй субгармоники с одинаковой вероятностью обнаружения поля в каждой компоненте состояния. Квантовая энтропия этого состояния меньше максимальной энтропии двухкомпонентного состояния $\ln 2$, что указывает на наличие квантово-механической интерференции между когерентными компонентами состояния моды субгармоники. В этой работе исследована также динамика корреляции флуктуаций числа фотонов взаимодействующих мод. Показано, что корреляция сильно зависит от коэффициента нелинейной связи между модами. В случае малых коэффициентов связи корреляция флуктуаций числа фотонов мала. При росте коэффициента связи корреляция растет (состояние подсистем начинает запутываться) и от некоторого значения коэффициента связи при его дальнейшем росте она начинает уменьшаться и постепенно стремится к нулю (запутанность между состояниями подсистем уменьшается).

В настоящей работе методом Монте-Карло исследована квантовая динамика процесса внутриврезонаторной генерации третьей субгармоники. Исследована квантовая динамика числа фотонов, квантовой энтропии и функции Вигнера взаимодействующих мод поля.

2. Нелинейная система, основные уравнения и алгоритмы вычисления

Рассматривается модель генерации третьей субгармоники внутри двухмодового резонатора. Нелинейная среда помещена внутрь резонатора, который настроен на частоты фундаментальной моды ω_1 и моды третьей субгармоники ω_2 , где $\omega_1 = 3\omega_2$. Фундаментальная мода резонансно возмущается внешним классическим полем. Уравнение матрицы плотности этой системы можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (i\hbar)^{-1} [H_{\text{sys}}, \rho] + L(\rho), \quad (1)$$

где

$$H_{\text{sys}} = \frac{i\hbar\chi}{2} (a_1 a_2^{+3} - a_1^+ a_2^3) + i\hbar E (a_1^+ - a_1), \quad (2)$$

$$L(\rho) = \frac{\gamma_1}{2} (2a_1 \rho a_1^+ - \rho a_1^+ a_1 - a_1^+ a_1 \rho) + \frac{\gamma_2}{2} (2a_2 \rho a_2^+ - \rho a_2^+ a_2 - a_2^+ a_2 \rho). \quad (3)$$

Здесь a_i и a_i^+ ($i = 1, 2$) – операторы уничтожения и рождения фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники, соответственно, χ – коэффициент

связи между модами пропорциональный нелинейной восприимчивости среды $\chi^{(3)}$, E – классическая амплитуда возмущающего поля на частоте ω_1 , γ_i ($i=1, 2$) – коэффициенты затухания взаимодействующих мод через зеркала резонатора. В выражении (2) фаза возмущающего поля для простоты опущена.

Для исследования квантовых свойств оптической системы вычисляем функции Вигнера состояния мод поля. Эти функции вычисляем в полярных координатах $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ с помощью формулы [5]

$$W_i(r, \theta) = \sum_{m,n} \rho_{i,mn} w_{mn}(r, \theta), \quad (i=1, 2). \quad (4)$$

Здесь $\rho_{i,mn}$ – матричные элементы матриц плотности взаимодействующих мод в базисе Фока. Выражение для $w_{mn}(r, \theta)$ определяется с помощью следующей формулы:

$$w_{mn}(r, \theta) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} (-1)^n \left(\frac{n!}{m!} \right)^{1/2} \exp(i(m-n)\theta) \exp(-2r^2) (2r)^{m-n} L_n^{m-n}(4r^2), & m \geq n \\ \frac{2}{\pi} (-1)^m \left(\frac{m!}{n!} \right)^{1/2} \exp(i(m-n)\theta) \exp(-2r^2) (2r)^{n-m} L_m^{n-m}(4r^2), & m \leq n. \end{cases} \quad (5)$$

В последнем выражении L_p^q – полиномы Лагерра.

Исследуем квантовую динамику среднего значения числа фотонов мод поля и динамику квантовой энтропии $S_i(t) = -\text{Tr}(\rho_i(t) \ln \rho_i(t))$, где ($i=1, 2$) фундаментальной моды и моды субгармоники. Квантовую энтропию мод поля вычисляем с помощью численной диагонализации матриц плотности этих мод в базисе Фока.

Исследуем также динамику нормированной корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды субгармоники

$$g(t) = \frac{\langle ((n_1(t) - \langle n_1(t) \rangle) + (n_2(t) - \langle n_2(t) \rangle))^2 \rangle}{\langle n_1^2(t) \rangle - \langle n_1(t) \rangle^2 + \langle n_2^2(t) \rangle - \langle n_2(t) \rangle^2}. \quad (6)$$

Здесь $n_i = a_i^\dagger a_i$, ($i=1, 2$) – операторы числа фотонов фундаментальной моды и моды субгармоники, соответственно. Формулу (6) можно представить в следующем виде:

$$g(t) = 1 + \frac{2(\langle n_1(t)n_2(t) \rangle - \langle n_1(t) \rangle \langle n_2(t) \rangle)}{\langle n_1^2(t) \rangle - \langle n_1(t) \rangle^2 + \langle n_2^2(t) \rangle - \langle n_2(t) \rangle^2}. \quad (7)$$

При отсутствии корреляции между флуктуациями числа фотонов взаимодействующих мод значение корреляционной функции (5) стремится к единице.

Уравнение (1) для матрицы плотности оптической системы решаем численным методом «Монте-Карло, волновая функция» [3]. В этом методе матрица

плотности системы представляется как математическое ожидание матриц плотности квантовых траекторий, и каждая из этих матриц траекторий представляет чистое состояние, а его можно найти с помощью некоторого алгоритма вычисления

$$\rho(t) = M \left\{ \left| \varphi^{(\alpha)}(t) \right\rangle \left\langle \varphi^{(\alpha)}(t) \right| \right\} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)}^N \left| \varphi^{(\alpha)}(t) \right\rangle \left\langle \varphi^{(\alpha)}(t) \right|. \quad (8)$$

Здесь (α) представляет номер траекторий, а N – число независимых квантовых траекторий.

Алгоритм этого метода для вычисления одной квантовой траектории процесса внутрирезонаторной генерации третьей гармоники приведен в работе [6]. Алгоритм вычисления одной квантовой траектории нашей задачи аналогичен алгоритму вычисления квантовой траектории для процесса внутрирезонаторной генерации третьей гармоники и вследствие этого здесь не приводится.

Динамику системы исследуем в случае одинакового значения коэффициентов затухания мод в резонаторе ($\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$) в безразмерном времени $\tau = \gamma t$ и в безразмерных параметрах системы $\varepsilon = E / \gamma$ и $k = \chi / \gamma$. Все вычисления выполнены для случая эволюции системы из начального вакуумного состояния фундаментальной моды и моды третьей субгармоники. Для получения среднего значения числа фотонов, квантовой энтропии мод и функции Вигнера использованы 1000 независимых квантовых траекторий оптической системы. Исследование динамики системы проводилось для значения амплитуды возмущения фундаментальной моды $\varepsilon = 1.5$ и для разных значений коэффициента связи между модами.

3. Динамика системы в случае слабой связи между модами

Рассмотрим здесь квантовую динамику системы в случае малого коэффициента связи между модами $k = 0.03$. В этом случае взаимодействия система находится в подпороговом режиме генерации моды третьей субгармоники. Среднее значение числа фотонов моды третьей субгармоники близко к нулевому значению, а среднее значение числа фотонов фундаментальной моды ≈ 8 .

На рис. 1а и б представлены функции Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и моды третьей субгармоники, соответственно. Функции Вигнера представлены для времени взаимодействия $\tau = 20$. Фундаментальная мода при больших временах взаимодействия находится в однокомпонентном состоянии, функция Вигнера которого напоминает функцию Вигнера когерентного состояния. Квантовая энтропия этого состояния намного меньше единицы (энтропия состояния ≈ 0.0005). Можно сказать, что фундаментальная мода находится в чистом когерентном состоянии.

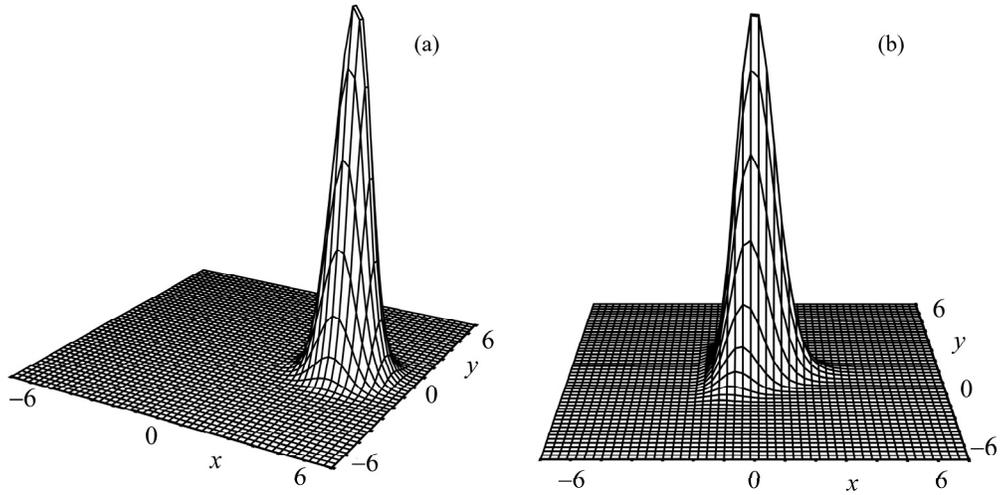


Рис.1. (а) Функция Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и (б) функция Вигнера стационарного состояния моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 0.03$.

Функция Вигнера моды третьей субгармоники напоминает функцию Вигнера вакуумного состояния, которая симметрично сжата по трем сторонам равностороннего треугольника (число фотонов этого состояния близко к нулю). Квантовая энтропия этого состояния ≈ 0.1 и показывает, что состояние нечистое. Для сравнения на рис.2 приведена функция Вигнера стационарного состояния моды второй субгармоники в подпороговом режиме генерации этой моды из работы [4]. Эти функции Вигнера сильно отличаются по своей симметрии, хотя обе

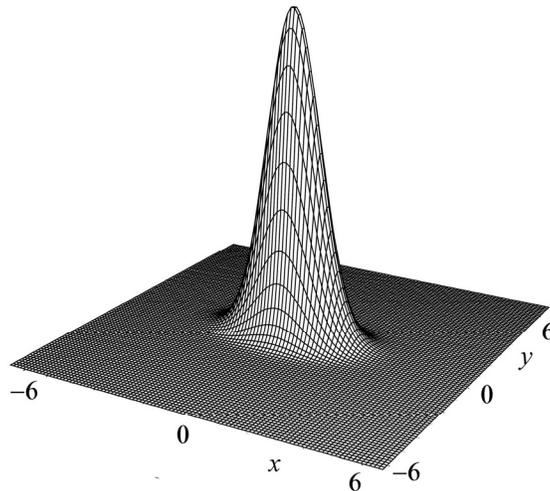


Рис.2. Функция Вигнера стационарного состояния моды второй субгармоники в подпороговом режиме генерации этой моды [4].

описывают вакуумное состояние мод в подпороговом режиме генерации соответствующих субгармоник.

На рис.3 представлена корреляционная функция флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники, которая вычислена с помощью формулы (7). В течение всего времени взаимодействия значение корреляционной функции флуктуаций взаимодействующих мод близко к единице, что указывает на отсутствие запутывания состояний фундаментальной моды и моды субгармоники по переменным числа фотонов в области взаимодействия с малым коэффициентом связи между модами $k = 0.03$.

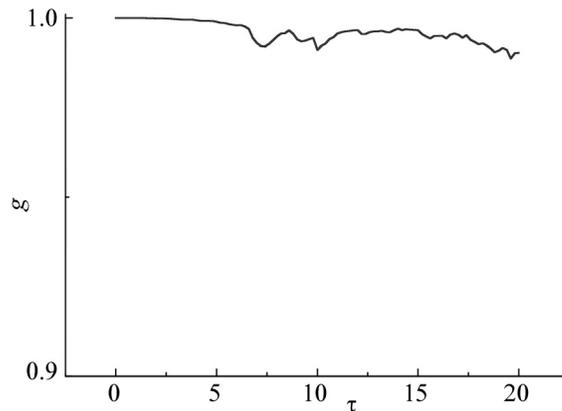


Рис.3. Динамика корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 0.03$.

4. Динамика системы в случае сильной связи между модами

Исследуем здесь квантовую динамику системы для в десять раз большего коэффициента нелинейной связи между модами ($k = 0.3$), чем в предыдущей главе ($k = 0.03$), и для той же амплитуды возмущения $\varepsilon = 1.5$. Квантовое поведение системы в этом случае сильно отличается от квантового поведения системы, описываемой ранее, стационарные значения средних значений числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники приблизительно равны ($\langle n_1 \rangle \approx \langle n_2 \rangle \approx 2.5$), и система находится в надпороговом режиме генерации третьей субгармоники.

На рис.4а и б представлены функции Вигнера фундаментальной моды и моды субгармоники стационарного состояния системы, соответственно. Функции Вигнера вычислены для времени взаимодействия $\tau = 20$. Функция Вигнера фундаментальной моды стационарного состояния системы сильно отличается от

функции Вигнера стационарного состояния этой же моды для предыдущего случая. Если для случая $k = 0.03$ она напоминала функцию Вигнера когерентного состояния, то для этого случая она напоминает функцию Вигнера сжатого состояния. Квантовая энтропия этого состояния ≈ 1.2 , что указывает на нечистое состояние. Резко поменялся и вид функции Вигнера моды третьей субгармоники. Если для случая $k = 0.03$ она напоминала функцию Вигнера с трех сторон сжатого вакуумного состояния, то для случая $k = 0.3$ она напоминает функцию Вигнера состояния, являющегося статистической смесью трех компонент. Она имеет трехкомпонентную структуру, каждая компонента которой похожа на функцию Вигнера сжатого состояния. Поле моды третьей субгармоники с одинаковой вероятностью можно обнаружить в каждой сжатой компоненте состояния. Квантовая энтропия этого состояния больше максимальной квантовой энтропии статистической смеси трехкомпонентного состояния $\ln 3$ (квантовая энтропия состояния ≈ 1.5). Последнее означает, что состояние поля имеет гораздо более сложную структуру, что не видно из функции Вигнера.

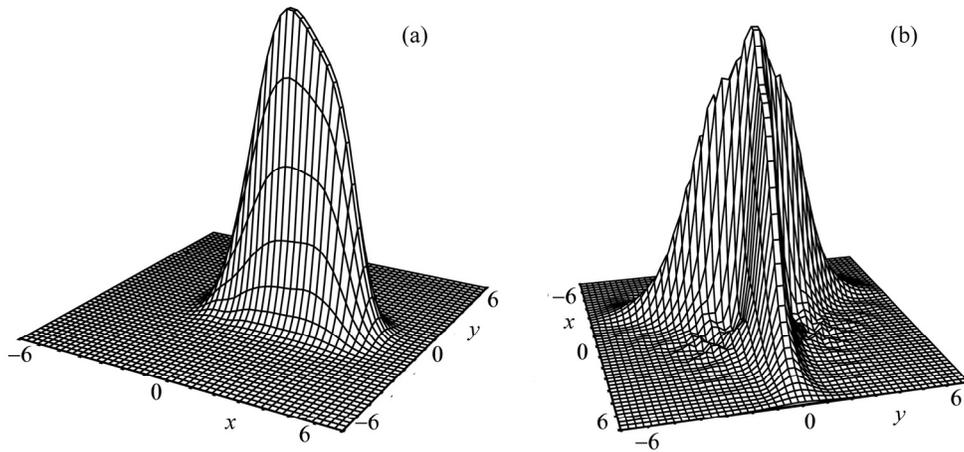


Рис.4. (а) Функция Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и (б) функция Вигнера стационарного состояния моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 0.3$.

На рис.5 представлена динамика корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники для случая $k = 0.3$. Она вычислена с помощью формулы (7). В отличие от предыдущего случая ($k = 0.03$), в котором корреляция между флуктуациями числа фотонов взаимодействующих мод отсутствовала, в этом случае в области больших времен взаимодействия корреляционная функция меньше единицы, что указывает на

возникновение корреляции между флуктуациями числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники. Это приводит к запутыванию состояния этих мод.

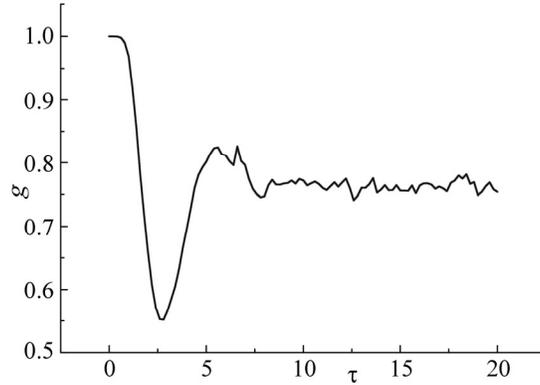


Рис.5. Динамика корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 0.3$.

5. Динамика системы в случае очень сильной связи между модами

Исследуем здесь динамику системы в случае достаточно большого коэффициента нелинейной связи между взаимодействующими модами $k = 4$. Квантовая динамика системы в этом случае сильно отличается от квантовой динамики системы, описываемой в двух предыдущих главах для коэффициентов нелинейной связи между модами $k = 0.03$ и $k = 0.3$, соответственно. Среднее значение числа фотонов стационарного состояния обеих мод меньше единицы, число фотонов стационарного состояния фундаментальной моды $\langle n_1 \rangle \approx 0.02$ и можно сказать, что мода находится близко к вакуумному состоянию, а число фотонов стационарного состояния моды субгармоники $\langle n_2 \rangle \approx 0.5$.

На рис.6а и б представлены функции Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и моды третьей субгармоники, соответственно. Функция Вигнера фундаментальной моды похожа на функцию Вигнера вакуумного состояния. Квантовая энтропия этого состояния тоже близка к нулевому значению и ≈ 0.05 . Таким образом, можно сказать, что в этом случае в области больших времен взаимодействия фундаментальная мода находится в чистом вакуумном состоянии.

Функция Вигнера стационарного состояния моды третьей субгармоники

для этого случая имеет трехкомпонентную структуру. Мода находится в трехкомпонентном состоянии с одинаковой вероятностью обнаружения поля в каждой компоненте состояния. Квантовая энтропия этого состояния ≈ 0.7 , которая меньше максимального значения квантовой энтропии трехкомпонентного состояния $\ln 3$, что указывает на наличие квантово-механической интерференции между компонентами состояния поля моды третьей субгармоники в этой области взаимодействия. Впервые возможность получения трехкомпонентных суперпозиционных состояний света в оптических системах было дано в работе [7]. Механизм возникновения трехкомпонентных состояний света с квантовой интерференцией между компонентами состояния поля в области малых значений амплитуды состояния (среднее значение числа фотонов меньше единицы) в диссипативной среде описан работе [8].

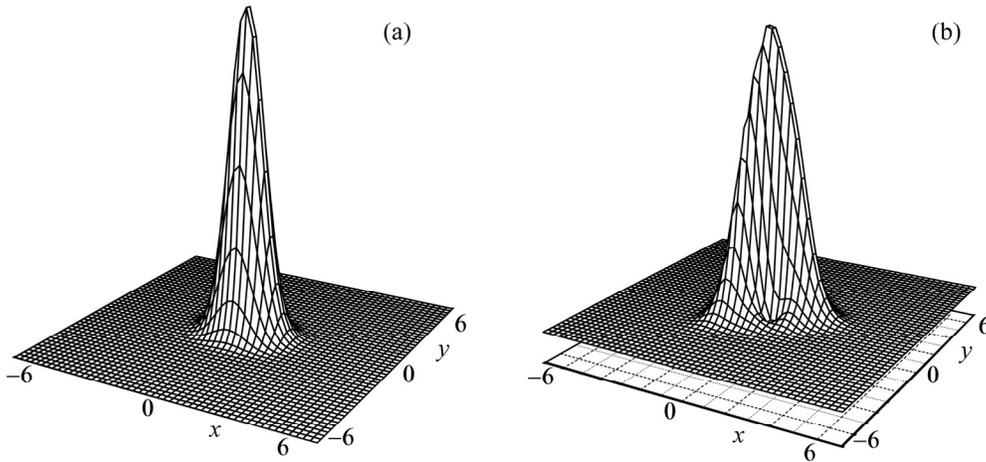


Рис.6. (а) Функция Вигнера стационарного состояния фундаментальной моды и (б) функция Вигнера стационарного состояния моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 4$.

На рис.7 представлена динамика корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники. Корреляционная функция в области больших времен взаимодействия близка к единице, что указывает на отсутствие корреляции между флуктуациями числа фотонов взаимодействующих мод. Перепутывание состояний фундаментальной моды и моды субгармоники в этом случае отсутствует, как в случае значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 0.03$ (см. рис.3 и 7).

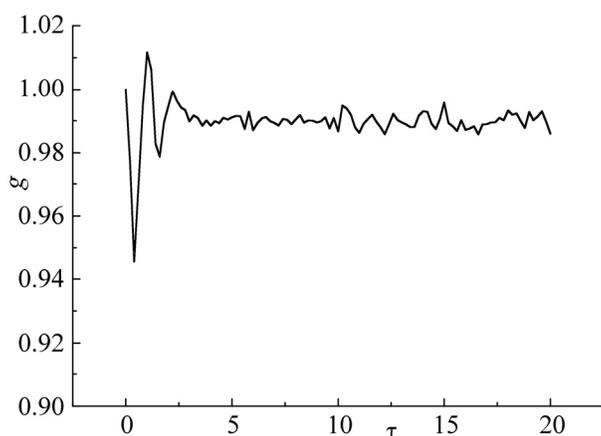


Рис.7. Динамика корреляционной функции флуктуаций числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники для значения коэффициента нелинейной связи между модами $k = 4$.

6. Заключение

Исследована квантовая динамика процесса внутриврезонаторной генерации третьей субгармоники методом Монте-Карло. Исследована квантовая динамика числа фотонов, квантовой энтропии и функции Вигнера взаимодействующих мод поля.

Показано, что динамика этих величин сильно зависит от коэффициента связи между модами. Показано, что в этой системе можно получить трехкомпонентное состояние поля моды третьей субгармоники с одинаковой вероятностью обнаружения поля в каждой компоненте состояния. Показано, что квантовая энтропия этого состояния меньше максимальной энтропии трехкомпонентного состояния $\ln 3$, что указывает на наличие квантово-механической интерференции между компонентами состояния моды третьей субгармоники. В работе исследована также динамика корреляции флуктуации числа фотонов фундаментальной моды и моды третьей субгармоники.

Автор выражает благодарность С.Т. Геворкяну за плодотворное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wolinski, H.J. Carmichael. Phys. Rev. Lett., **60**, 1836 (1988).
2. C.W. Gardiner. Handbook of Stochastic Methods. Berlin, Springer, 1986.
3. K. Molmer, Y. Gastin, J. Dalibard. JOSA B, **10**, 1447 (1992).

4. **С.Т. Геворкян, М.С. Геворкян.** Оптика и спектроскопия, **116**, 121 (2014).
5. **L. Gilles, В.М. Garraway, P.L. Knight, S.J.D. Phoenix.** Phys. Rev. A, **49**, 2785 (1994).
6. **С.Т. Геворкян, М.С. Геворкян.** Оптика и спектроскопия, **112**, 502 (2012).
7. **S.T. Gevorgyan, V.O. Chaltykyan.** J. Modern Opt., **46**, 1447 (1999).
8. **S.T. Gevorgyan, Min Xiao, V.O. Chaltykyan.** J. Modern Opt., **55**, 1923 (2008).

ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԿՈՇԵՐԵՆՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԽՃՃՎԱԾ ՎԻՃԱԿՆԵՐԸ
ՆԵՐՈՒԶՈՆԱՏՈՐԱՅԻՆ ԵՐՐՈՐԴ ԵՆԹԱՀԱՐՄՈՆԻԿԻ
ԳԵՆԵՐԱՅԻԱՅԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹՈՒՄ

Մ.Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հետազոտված է փոխազդող մոդերի ֆոտոնների թվերի ֆլուկտուացիաների կոռելացիայի դինամիկան երրորդ ենթահարմոնիկի երկույթի համար: Ցույց է տրված, որ այս համակարգում կարելի է ստանալ ֆոտոնների թվերի փոփոխականներով խճճված դաշտի վիճակներ: Հետազոտված է նաև ֆոտոնների թվերի և քվանտային էնտրոպիայի քվանտային դինամիկան, ինչպես նաև ֆունդամենտալ մոդի և երրորդ ենթահարմոնիկի մոդի ստացիոնար վիճակների Վիգների ֆունկցիաները: Ցույց է տրված, որ այդ մեծությունների դինամիկան խիստ կախված է փոխազդող մոդերի կապի գործակցից: Ցույց է տրված, որ կապի գործակցի մեծ արժեքների պարագայում երրորդ ենթահարմոնիկի մոդը մեծ ժամանակների փոխազդեցության տիրույթում լրկալացվում է եռակոմպոնենտ վիճակում յուրաքանչյուր կոմպոնենտում մոդի հայտնաբերելու միևնույն հավանականությամբ: Այդ վիճակի քվանտային էնտրոպիան փոքր է եռակոմպոնենտ վիճակի քվանտային էնտրոպիայի մեծագույն արժեք հանդիսացող $\ln 3$ -ից, որը ցույց է տալիս, որ երրորդ ենթահարմոնիկի վիճակի կոմպոնենտների միջև առկա է քվանտամեխանիկական ինտերֆերենցիա:

QUANTUM COHERENCE AND ENTANGLED STATES
IN INTRACAVITY THIRD SUBHARMONIC GENERATION PROCESS

M.S. GEVORGYAN

The dynamics of correlation of photon number fluctuations of interacting modes for the process of intracavity third subharmonic generation is studied. It is shown that the entangled field states by the variables of photon number can be obtained in this system. The quantum dynamics of the photons number, of the quantum entropy and of the Wigner function of the stationary states of the fundamental mode and of the third subharmonic mode are also studied. It is found that the dynamics of these values are highly dependent on the value of the coupling coefficient of the interacting modes. In the region of large interaction times, for large values of the coupling coefficient of the modes, it is shown that the third subharmonic mode localizes in the three-component state with the same probability of detection of the mode in each component of the state. The quantum entropy of the state is less than the maximal entropy of the three-component state $\ln 3$, which shows presence of quantum mechanical interference between the components of the state of third subharmonic mode.

УДК 539.12

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ТОК–ТОК ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Е.А. АПРЕСЯН

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

e-mail: elena-apresyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.)

Рассмотрена $(2 + 1)$ -мерная электронная система, в которой используется связь между функциями Грина и проводимостью. Найдена корреляционная функция ток–ток $\Pi_{\mu\nu}(B)$ фермионной системы в присутствии неквантованного магнитного поля B , химического потенциала η и щели m . Из этой функции можно получить выражение для поляризационного оператора, рассчитанного без магнитного поля. Полученный результат может быть применен для графена.

Экспериментальное и теоретическое исследование графена является чрезвычайно быстро растущей областью сегодняшних исследований конденсированных сред. Многообразие химических и физических свойств обусловлено кристаллической структурой и π -электронами атомов углерода, составляющих графен. Графен является полупроводником с нулевой энергетической щелью, т. к. валентная зона и зона проводимости сходятся в точке Дирака [1]. Благодаря линейному закону дисперсии эффективная масса электронов и дырок в графене равна нулю. Электронные свойства графена чувствительны к условиям окружающей среды, следовательно, они изменятся в присутствии других слоев. Графен имеет своеобразную зонную структуру, в результате электрон при энергиях Ферми описывается эффективной инвариантной теорией Лоренца. Графен отличается высочайшей теплопроводностью, электропроводностью и способностью изменять эти свойства в зависимости от модификации структуры и от природы внешних воздействий [2].

В последнее время проводятся теоретические и экспериментальные исследования влияния внешних полей на транспортные особенности графена [3, 4]. Постоянное магнитное поле действует как сильный катализатор динамической симметрии, который приводит к генерации масс фермионов в $(2 + 1)$ измерении.

Из квантово-механических расчетов хорошо известно, что магнитное поле, приложенное к проводнику, заставляет электроны проводимости двигаться (в рамках квазиклассического приближения) в ограниченной области пространства с дискретным и равномерно распределенным набором энергий. Такие проквантованные орбиты называются уровнями Ландау. Эти уровни в графене распределены неравномерно, поскольку электроны проводимости ведут себя в нем как безмассовые фермионы, скорость которых не зависит от их энергии. В частности, недавно впервые экспериментально удалось зафиксировать уровни Ландау в графене [5–8].

Целью настоящей работы является вычисление корреляционной функции тока плотности, когда имеется диаграмма Фейнмана третьего порядка при наличии щели m , химического потенциала η и магнитного поля B , из которой вытекает выражение для поляризационного оператора без магнитного поля [9]. Полученный результат можно применять для исследования транспортных и магнитных свойств графена.

В рамках эффективной теории поля графен описывается с помощью четырех-компонентных массивных фермионов Дирака с мгновенным трехмерным кулоновским взаимодействием. Для такой системы действие имеет следующий вид (в евклидовом пространстве и времени) [10, 11]:

$$S_g = -\sum_{i=1}^{N_f} \int d^2x dt \bar{\Psi}_i (\gamma^0 \partial_0 + v \gamma^k \partial_k + i A_0 \gamma^0 + m) \Psi_i + \frac{1}{2g^2} \int d^2x dt (\partial_k A_\mu), \quad (1)$$

где v – скорость, которую можно считать равной единице. В реальном графене $N_f = 2$ и γ -матрицы удовлетворяют евклидовой алгебре Клиффорда, которые можно представить в виде

$$\gamma^0 = \sigma^3 \otimes \sigma^3, \quad \gamma^i = \sigma^i \otimes 1, \quad \{\gamma^\mu \gamma^\nu\} = 2\delta^{\mu\nu}. \quad (2)$$

Четырехкомпонентная фермионная структура обусловлена наличием квазивозбуждения частиц в двух подрешетках графена вокруг двух точек Дирака. Так как каждая точка Дирака вносит свой вклад в функции отклика аддитивно, то для простоты сосредоточимся на вычислении корреляционной функции токов только для одной точки Дирака. Поэтому мы начинаем со свободного действия Дирака в трехмерном пространстве–времени с химическим потенциалом η , щелью m и магнитным полем B , которое после виковского вращения приобретает следующий вид:

$$S = \int \frac{d\mathbf{k} d\omega}{(2\pi)^3} \bar{\Psi}_{\mathbf{k},\omega} [\boldsymbol{\sigma} \mathbf{k} + \sigma_3 m - (\omega - i\eta)] \Psi_{\mathbf{k},\omega}, \quad (3)$$

где выполняется Фурье-преобразование $\mathbf{k} = \{k_1, k_2\}$ и в качестве γ -функции принимаются матрицы Паули. Вычислим корреляционную функцию ток-ток для трехмерной теории с выше представленной кинетической частью для фермионов и с членом взаимодействия A_μ в приближении третьего порядка. Зависимость магнитного поля от корреляционной функции определяется с помощью диаграммы Фейнмана третьего порядка (рис.1). После некоторых преобразований для диаграммы (рис.1a) можно написать

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu 0}(B) &= Ng^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \text{Tr}[\sigma_\mu G(\hat{k}^+) A_p \sigma_p G(\hat{k}^+ + \hat{p}) \sigma_3 G(\hat{k}^-)] \\ &= Ng^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \text{Tr}[\sigma_\mu G(\hat{k}^+) A_p \sigma_p \frac{\hat{p}}{p^2 + m^2} \sigma_3 G(\hat{k}^-)], \end{aligned} \quad (4)$$

где $G(\hat{k}) = \frac{\hat{k} - m}{k^2 + m^2}$ – функция Грина для фермиона и $k^\pm = (\mathbf{k} \pm \mathbf{q} / 2, \Omega \pm \omega / 2)$.

Используя $A_p \sigma_p \hat{p} = \mathbf{A} \mathbf{p} + i\epsilon_{\nu\rho} A_\nu p_\rho \sigma_3 = iB\sigma_3$, для шпура получаем

$$\begin{aligned} B \text{Tr}[\sigma_\mu (\hat{k}^+ - m) \sigma_3 \sigma_\nu (\hat{k}^- - m)] &= 2B(\epsilon_{\mu\nu\sigma} k_\nu^+ k_\sigma^- - m(k^+ + k^-)_\mu) \\ &= 2B[\epsilon_{\mu\nu}(q_\nu \Omega - k_\nu \omega) - 2mk_\mu]. \end{aligned} \quad (5)$$

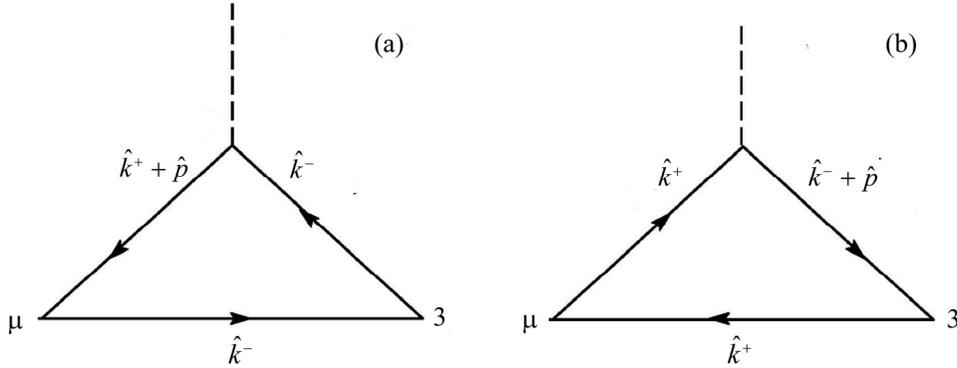


Рис.1. Диаграмма третьего порядка для корреляционной функции ток-ток.

Шпур, представленный на рис.1b, совпадает с результатом (5). В квантовой электродинамике сумма обеих диаграмм третьего порядка на рис.1 равна нулю, согласно теореме Фарри. Видно, что в трехмерном пространстве фейнмановская диаграмма третьего порядка не исчезает, в результате для шпура получаем выражение

$$4B[\epsilon_{\mu\nu}(q_\nu \Omega - k_\nu \omega) - 2mk_\mu].$$

Используя вышеприведенные вычисления для шпура, $\Pi_{\mu 0}(B)$ приобретает следующий вид:

$$\Pi_{\mu 0}(B) = Ng^2 \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{4B[\epsilon_{\mu\nu}(q_\nu \Omega - k_\nu \omega) - 2mk_\mu]}{(k^{+2} + m^2)(k^{-2} + m^2)^2} + \frac{4B[\epsilon_{\mu\nu}(q_\nu \Omega - k_\nu \omega) - 2mk_\mu]}{(k^{-2} + m^2)(k^{+2} + m^2)^2} \right), \quad (6)$$

где $k^2 = \mathbf{k}^2 + (\Omega + \Gamma + i\eta)$. $\Pi_{\mu\nu}$ должно удовлетворять условию сохранения заряда $\partial_\mu \Pi_{\mu\nu} = 0$. Оценка таких интегралов выполняется методом параметризации Фейнмана, который дает возможность собрать три множителя в знаменателе в одном квадратичном многочлене по k . После интегрирования по k производим сдвиг $k^\pm = k'^\pm + (1/2 - u)q$.

Начнем с тривиального случая, когда в знаменателе имеется два множителя

$$\frac{1}{AB} = 2 \int_0^1 dx_1 dx_2 \frac{\delta(x_1 + x_2 - 1)}{[x_1 A + x_2 B]^2}. \quad (7)$$

Для случая трех множителей в знаменателе имеем

$$\frac{1}{ABC} = 2 \int_0^1 dx_1 dx_2 dx_3 \frac{\delta(x_1 + x_2 + x_3 - 1)}{[x_1 A + x_2 B + x_3 C]^3}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{AB^2} = \frac{\Gamma(1+2)}{\Gamma(1)\Gamma(2)} \int_0^1 du_1 du_2 \frac{\delta(u_1 + u_2 - 1)u_2}{(u_1 A + u_2 B)^3} = 2 \int_0^1 du \frac{1-u}{(uA + (1-u))^3}. \quad (9)$$

Здесь $A = k^{-2} + m^2$ и $B = k^{+2} + m^2$, когда делается замена переменных $k^\pm = k'^\pm + (1/2 - u)q$. Тогда

$$\frac{1}{AB^2} = 2 \int_0^1 du \frac{1-u}{[k'^2 + u(1-u)q^2 + m^2]^3}, \quad (10)$$

$$\frac{1}{A^2 B} = 2 \int_0^1 du \frac{u}{[k'^2 + u(1-u)q^2 + m^2]^3}.$$

В результате для поляризационного оператора $\Pi_{\mu 0}(B)$ получаем

$$\Pi_{\mu 0}(B) = 8BNg^2 \int_0^1 du \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \times \frac{[\epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Omega' + (1/2 - u)\omega) - (k' + (1/2 - u)q)_\nu \omega - 2m(k' + (1/2 - u)q)_\nu]}{(k'^2 + m^2 + u(1-u)q^2)^3}. \quad (11)$$

В выражении (11) имеем полюс третьего порядка. Используя формулу

Каучи и дифференцируя по Ω , получаем

$$\Pi_{\mu 0}(B) = \frac{3iB}{2} \int_0^1 du \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \frac{\epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta) - m(1-2u)q_\mu}{(\mathbf{k} + m^2 + u(1-u)q^2)^{5/2}}. \quad (12)$$

Выполним в этой формуле интегрирование по \mathbf{k} , используя формулу размерной регуляризации

$$\int \frac{d^2k}{(2\pi)^d} \frac{1}{(k^2 + \Delta)^n} = \frac{1}{(4\pi)^{d/2}} \frac{\Gamma(n-d/2)}{\Gamma(n)} \frac{1}{\Delta^{n-d/2}}. \quad (13)$$

Разделяя предел интегрирования $[0, 1]$ на три части, получим

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu 0}(B) = & -\frac{Bi}{\pi} \frac{\epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta)}{(4m^2 + q^2)|\eta|} \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} \\ & - \frac{Bi}{4\pi|\eta|} \frac{\epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta)}{\eta^3} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где выражения $u_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} \right)$ и $u_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} \right)$ получаем из уравнения $m^2 + u(1-u)q^2 = \eta^2$.

В случае, когда $q^2/4 \geq (\eta^2 - m^2) \geq 0$ и корень квадратный в выражениях для $u_{1,2}$ реален, интегрирование по u приводит к результату

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu 0}(B) = & -\frac{iB}{4\pi|\eta|} \epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta) \\ & \times \left(\frac{1}{m^2 + \frac{q^2}{4}} \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} + \frac{1}{\eta^2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4(\eta^2 - m^2)}{q^2}} \right) \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Заметим, что для поляризованного оператора имеет место закон сохранения заряда.

При $\eta^2 - m^2 \geq q^2/4$ и $u_1 = u_2 = 1/2$ получаем следующий результат:

$$\Pi_{\mu 0}(B) = -\frac{iB}{4\pi|\eta|^3} \epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta). \quad (16)$$

При $\eta^2 - m^2 \leq 0$, $u_1 = 0$ и $u_2 = 1$ имеем

$$\Pi_{\mu\nu}(B) = -\frac{iB}{\pi m} \epsilon_{\mu\nu} q_\nu (\Gamma + i\eta) \frac{1}{4m^2 + q^2}. \quad (17)$$

Выражаю благодарность А. Седракяну за постановку задачи. Работа выполнена в рамках гранта ARC 15T-1C058.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Sabio, J. Nilsson, A.H.C. Neto.** Phys. Rev. B, **78**, 075410 (2008).
2. **K. Novoselov, A. Geim.** Nature, **6**, 183 (2007).
3. **M. Tahir, K. Sabeeh.** Phys. Rev. B, **77**, 195421 (2008).
4. **N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H.C. Neto.** Phys. Rev. B, **73**, 125411 (2006).
5. **R. Jakiw.** Phys. Rev. D, **29**, 2375 (1984).
6. **K. Zigler.** Phys. Rev. Lett., **80**, 3113(1998).
7. **S.V. Kryuchkov, E.I. Kukhar.** Modern Physics, **3**, 994 (2012).
8. **V.R. Khalilov, I.V. Mamsurov.** Eur. Phys. J. C, **75**, 167 (2015).
9. **E. Apresyan, Sh. Khachatryan, A. Sedrakyan.** Mod. Phys. Lett. A, **30**, 155003 (2015).
10. **G. Semeno.** Phys. Rev. Lett., **53**, 2449 (1984).
11. **D.T. Son.** Phys. Rev. B, **75**, 235423 (2007).

ՀՈՍԱՆՔ-ՀՈՍԱՆՔ ԿՈՌԵԼՅԱՑԻՈՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆ ԱՐՏԱՔԻՆ
ՄԱԳՆԻՏԱԿԱՆ ԴԱՇՏԻ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ
ԴԵՊՔՈՒՄ

Ե.Ա. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Դիտարկվել է Դիրակի անզանգված ֆերմիոններից կազմված (2+1)-չափանի համակարգ, որտեղ օգտագործվել է Գրինի ֆունկցիաների ու հաղորդականության միջև կապը: Հաշվվել է հոսանք-հոսանք կոռելյացիոն ֆունկցիան երրորդ կարգի Ֆեյնմանի դիագրամի համար՝ չքվանտացված B մագնիսական դաշտի, m զանգվածի և η քիմիական պոտենցիալի առկայության դեպքում: Այդ ֆունկցիայից բխում է բևեռացման օպերատորի արտահայտությունը՝ մագնիսական դաշտի բացակայության դեպքի համար: Ստացված արդյունքը կիրառելի է նաև գրաֆենի համար:

CURRENT-CURRENT CORRELATION FUNCTION IN PRESENCE
OF CHEMICAL POTENTIAL AND EXTERNAL MAGNETIC FIELD

E.A. APRESYAN

The (2+1)-dimensional electron system was observed, where relation between the Green functions and conductivity was used. The current-current correlation function $\Pi_{\mu\nu}(B)$ for the fermion system was calculated in presence of non-quantizing magnetic field B , chemical potential η and gap m . From this function it's possible to obtain the equation for polarization operator calculated without the magnetic field. The result is also applicable for graphene.

УДК 53.083.62, 621.384.6

ПРЕЦИЗИОННАЯ ВНЕВАКУУМНАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ПРОТОННОГО ПУЧКА НА ОСНОВЕ ВИБРИРУЮЩЕЙ СТРУНЫ

М.А. АГИНЯН¹, С.Г. АРУТЮНЯН¹, D. СНОЕ², M. CHUNG²,
Г.С. АРУТЮНЯН¹, S.-Y. KIM², Э.Г. ЛАЗАРЕВА^{1*}, А.В. МАРГАРЯН¹

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

²Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, Korea

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

(Поступила в редакцию 9 января 2017 г.)

В качестве инструмента профилирования протонного пучка Корейского многоцелевого ускорительного комплекса (КОМАС) предложен датчик вибрирующей струны, который был установлен и испытан в мишенном зале TR23. Эксперименты проводились в условиях очень низких токов пучка (100 нА). При количестве частиц около 10^{11} в одном пучке и частоте повторения пучков 0.1 Гц был измерен профиль пучка с использованием нескольких положений сканирования. Опыт, накопленный в этих экспериментах, будет востребован для модернизации датчика (например, изучение взаимодействия протонов с материалом струны и процессов теплопередачи). Предложенный способ представляется особенно полезным для измерений в области гало пучка при функционировании установки КОМАС с высокими токами.

1. Введение

Для измерения профиля пучка протонов был использован датчик вибрирующей струны с большой апертурой [1]. Принцип работы этого устройства [2], следующий: при падении пучка на первоначально натянутую струну последняя нагревается частицами пучка, что приводит к уменьшению ее натяжения. В случае, если струна вибрирует на своей собственной частоте, такое изменение натяжения влияет на величину частоты. Точные измерения частоты позволяют в итоге получить информацию о потоке частиц на струну. Изменяя положение струны относительно пучка, можно измерить профиль пучка. Колебания струны в датчике возбуждаются взаимодействием проходящего через струну тока с постоянным магнитным полем. Механические колебания в струне создают электродвижущую силу, которая усиливается и прикладывается к струне с использованием схемы обратной связи. Данный процесс приводит к усилению случайного механического движения. Благодаря высокой добротности струны

вблизи резонанса «выживают» колебания только на собственной частоте струны. В результате струна начинает вибрировать на собственной частоте. Электронный блок для генерации колебаний струны, разработанный в Ереванском институте физики, обеспечивает очень устойчивые колебания струны. Используемые микроконтроллерные технологии и точный кварцевый генератор дают возможность измерения частоты с точностью лучшей, чем 0.01 Гц для интервалов измерения 1 с.

Равновесная температура вибрирующей струны в результате взаимодействия с пучком зависит от параметров датчика, а также от параметров передачи тепла от частиц пучка материалу струны. Условия, в которых происходят колебания струны (вибрирующая струна может быть размещена как в вакууме, так и в газовой атмосфере), также оказывают влияние на процесс теплоотвода и, следовательно, могут влиять на равновесную температуру струны. Абсолютные измерения потока частиц пучка требуют точного определения всех этих параметров. Может оказаться полезной также нормировка полного тока пучка другим известным методом.

Высокое разрешение датчика дает возможность измерения пучка вне вакуумной камеры, что значительно упрощает инфраструктуру измерения (например, не требуется специальная вакуумная камера с механизмом подачи, оборудованная высоковакуумными электрическими тоководами и т. д. [3]).

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по измерению поперечного профиля пучка в установке КОМАС [4–5] с максимальной энергией пучка протонов 20 МэВ. Измерения проводились в воздухе на расстоянии ~1 м от выходного фланца вакуумной камеры, где энергия пучка составляла 14.5 МэВ. Также представлен подробный анализ потерь протонов в материале с учетом максимальной передачи энергии в одном столкновении (формула Бете–Блоха), а также эффекта плотности и поправки на эффект связи электронов на K - и L -оболочках. Расчеты проведены в диапазоне энергий 10–10000 МэВ для вольфрамовой струны, используемой в эксперименте. Этот анализ позволяет корректировать значения коэффициентов конвекции и теплопередачи частиц пучка с использованием экспериментальных результатов частотных сдвигов.

2. Взаимодействие пучка протонов со струной

Падающий на струну пучок теряет в ней некоторую энергию, которая нагревает струну. Превышение температуры струны относительно начальной можно рассчитать с помощью уравнения баланса между депонированной в струну мощностью и теплоотводом через все возможные тепловые механизмы: проводимость вдоль струны между зажимами, потери на конвекцию в атмосферу

окружающей среды (в случае, если она присутствует) и потери за счет излучения в окружающее пространство. Предполагается, что помимо воздействия пучка нет никаких других источников тепла и что результирующий профиль температуры имеет треугольный вид. Уравнение баланса записывается в виде

$$W_{\text{beam}} = W_{\lambda} + W_{\text{rad}} + W_{\text{conv}}, \quad (1)$$

где

$$W_{\lambda} = 2(T - T_0)\lambda \frac{S}{L/2} \quad (2)$$

– теплоотвод посредством теплопроводности,

$$W_{\text{rad}} = \varepsilon\sigma_{\text{ST-B}}T_{\text{mean}}^4\pi dL - \varepsilon\sigma_{\text{ST-B}}T_0^4\pi dL \approx 2\varepsilon\sigma_{\text{ST-B}}T_0^3(T - T_0)\pi dL \quad (3)$$

– теплоотвод посредством излучения,

$$W_{\text{conv}} = \eta \frac{T - T_0}{2} \alpha_{\text{conv}} \pi dL \quad (4)$$

– теплоотвод посредством конвекции.

Здесь T_0 – температура окружающей среды, T – максимальное повышение температуры (максимальное значение температурного профиля), $T_{\text{mean}} = (T + T_0)/2$ – средняя температура струны, d – диаметр и L – длина струны, S – поперечное сечение струны, λ – теплопроводность материала струны, $\sigma_{\text{ST-B}}$ – постоянная Стефана–Больцмана, ε – коэффициент излучения струны, α_{conv} – коэффициент конвекционной теплоотдачи, $\eta = 1$, если струна помещена в атмосфере, и $\eta = 0$, если струна находится в вакууме.

Вводя $\Delta T = (T - T_0) / 2$ (средний перегрев струны), можно найти следующее соотношение между ΔT и W_{beam} :

$$\Delta T = \frac{W_{\text{beam}}}{8\lambda S / L + 4\varepsilon\sigma_{\text{ST-B}}T_0^3\pi dL + \eta\alpha_{\text{conv}}\pi dL}. \quad (5)$$

Для параметра α_{conv} используется формула для обдувания цилиндра воздухом со скоростью v [6]:

$$\alpha_{\text{conv}} = 4.13 \frac{v^{0.8}}{d^{0.2}}. \quad (6)$$

Например, для струны с длиной $L = 80$ мм и частотой колебаний ~ 2000 Гц на первой гармонике мы находим $v \approx 0.3$ м/с (амплитуда колебаний составляет около двух диаметров струны) и соответственно $\alpha_{\text{conv}} \approx 17$ Вт/(м²К). Отсюда следует, что при комнатной температуре теплоотвод конвекцией воздухом всегда доминирует по сравнению с радиационным теплоотводом.

Для того, чтобы определить параметр W_{beam} , следует рассчитывать,

сколько энергии в веществе струны теряет протон. При прохождении через вещество протон взаимодействует с присутствующими в материале электронами и ядрами посредством электромагнитного взаимодействия (ионизационные потери). Кроме этого, протон также может испытывать ядерные взаимодействия. Присутствуют также процессы излучения протоном. Тем не менее, по причине большой массы протона последние два эффекта пренебрежимо малы по сравнению с ионизационными потерями в диапазоне энергий протонов меньше 5000 ГэВ [7]. Уравнение для конкретных ионизационных потерь dE/dx частицы с массой $M \gg m_e$ (m_e – масса электрона) и скоростью v известно как формула Бете–Блоха [8] и является основным выражением, которое используется для расчета потерь энергии

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_A r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z z^2}{A \beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e c^2 \gamma^2 \beta^2 W_{\max}}{\Phi^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{z} \right], \quad (7)$$

где $2\pi N_A r_e^2 m_e c^2 = 0.1535$ МэВ см²/моль, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $r_e = 2.817 \times 10^{-13}$ см – классический радиус электрона, $m_e c^2 = 0.511$ МэВ, ρ – плотность поглощающего материала в г/см³, Z – атомный номер поглощающего материала, z – заряд падающей частицы в единицах заряда электрона, A – атомный вес поглощающего материала в г/моль, Φ – средний потенциал ионизации в эВ, $\beta = v/c$, $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$, c – скорость света, δ – поправка, учитывающая эффект плотности среды, C – поправка на эффект связи электронов на K - и L -оболочках и W_{\max} – максимальная передача энергии при одном столкновении. Максимальная передача энергии, в случае массы протона $m_p \gg m_e$, равна $W_{\max} \approx 2m_e c^2 \gamma^2 \beta^2$ (см., например, [8, 9]). Для электронов и позитронов формула Бете–Блоха отличается от выражения (7).

В табл.1 приведены некоторые типичные значения ионизационных потерь для протона в вольфраме ($Z = 74$, $A = 183.84$ г/моль и $\rho = 19.3$ г/см³) без поправок и в двух диапазонах энергии протонов. Для получения среднего значения ионизационного потенциала атомов поглощающего вещества используется значение $I = 727$ эВ для W_{\max} , следующее из прямых экспериментальных данных [10], вместо полуэмпирической формулы, представленной в работе [8].

Для одного протона потери δ_p в струне в первом приближении можно представить как

$$\delta_p = \left(\frac{dE_p}{dx} \right) \times (\pi d / 4). \quad (8)$$

Некоторое количество потерь энергии протона трансформируется в тепло и нагревает материал струны. Доля преобразования потерь в тепло зависит от энергии протона, параметров материала струны и ее геометрии. В работе [11]

Табл.1. Кинетическая энергия протона E_p и ионизационные потери dE_p/dx для протона в вольфраме

E_p , МэВ	dE_p/dx , МэВ/см	E_p , МэВ	dE_p/dx , МэВ/см
10	384.63	1000	23.87
11	359.92	2000	22.63
12	338.57	3000	23.04
13	319.92	4000	23.66
14	303.46	5000	24.29
15	288.83	6000	24.88
16	275.73	7000	25.43
17	263.91	8000	25.92
18	253.20	9000	26.37
19	243.44	10000	26.79
20	234.50		
21	226.29		
22	218.71		
23	211.70		
24	205.18		
25	199.11		

было проведено моделирование с целью вычисления преобразующейся в тепло доли потерь энергии протонов (фактически, ионизационных потерь). Объектом исследования была выбрана углеродная струна для сканера [12]. Авторы работы [11] оценили, что для протона с энергией 100 МэВ, проходящего сквозь углеродную струну диаметром 30 мкм, ионизационные потери ~ 35.5 кэВ полностью нагревают струну и только 0.67 кэВ покидает струну посредством ядерного взаимодействия. Таким образом, мы можем предположить, что $\varepsilon_{\text{heat}} \approx 1$ (в наших предыдущих публикациях, см., например, [2], мы использовали меньшее значение $\varepsilon_{\text{heat}} \approx 0.3$).

В итоге находится уравнение, определяющее сдвиг частоты колебаний струны в зависимости от тока падающего на струну пучка протонов I_p :

$$\frac{\Delta F}{F_0} = - \frac{E}{2\sigma_0} \frac{\alpha \varepsilon_{\text{heat}} (\delta_p I_p / e)}{[8\lambda S / L + 4\varepsilon \sigma_{\text{ST-B}} T_0^3 \pi dL + \eta \alpha_{\text{conv}} \pi dL]}, \quad (9)$$

где $F_0 = (1/L)\sqrt{\sigma_0/\rho}$ – начальная частота струны, вибрирующей на второй гармонике. Здесь σ_0 – начальное натяжение струны, ρ – плотность, α – коэффициент теплового расширения и E – модуль упругости материала струны.

Например, для $E = 15$ МэВ и диаметра вольфрамовой проволоки $d = 100$ мкм получаем $\delta_p = 2.27$ МэВ. Для протонного пучка с гауссовым профилем (с шириной пучка 15 мм) и средним током пучка $I_{\text{total}} = 100$ нА, падающего на помещенную в центре тока пучка струну, $I_p = 2.175 \times 10^{-10}$ А (длина струны $L = 80$ мм). При коэффициентах конверсии потерь в тепло $\epsilon_{\text{heat}} = 0.9$ и конвекции воздуха $\alpha_{\text{conv}} = 17$ Вт/(м²К) повышение температуры струны ΔT составляет 0.8 К и депонированная в струне мощность ~ 0.44 мВт (диапазон датчика с используемыми параметрами составляет 1.5×10^{-6} –0.15 Вт). При начальной частоте примерно 2000 Гц частотный сдвиг составляет ~ 2.9 Гц.

3. Описание датчика вибрирующей струны

Основной вид датчика вибрирующей струны (ДВС) представлен на рис. 1. Струна (1) натянута между двумя зажимами (4). Начальное натяжение струны определяет частоту ее колебаний. Струна проходит через два участка магнитного поля, образованных парой постоянных магнитов (2) с полюсами из мягкого железа (3). Зазор между магнитами составляет около 1 мм и колебания происходят в плоскости зазора. Если магнитное поле в зазорах направлено в одном и том же

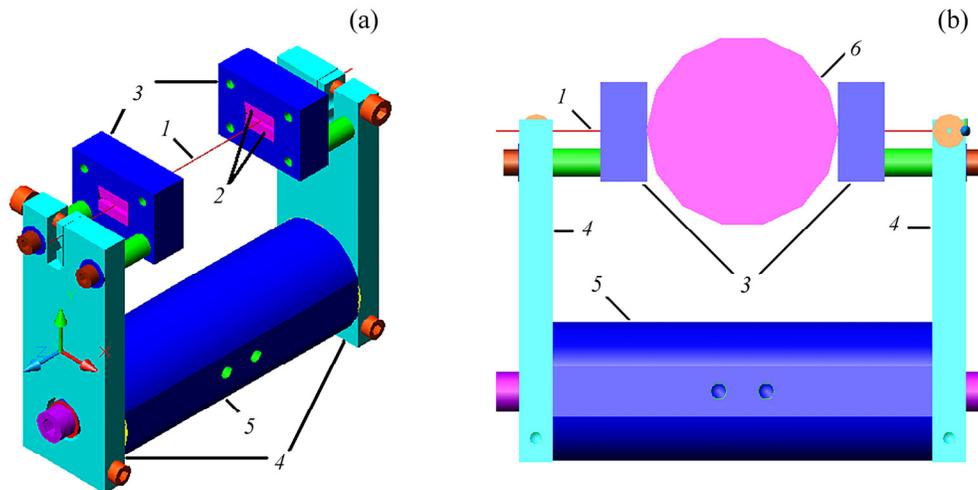


Рис. 1. (а) Общий вид датчика с апертурой 40 мм и длиной струны 80 мм: 1 – вибрирующая струна, 2 – магниты, 3 – полюса магнита, 4 – зажимы, 5 – основание. (б) Апертура датчика изображена в виде круга 6, помещенного между магнитными полюсами.

направлении, в системе генерируются колебания первой гармоники. В случае противоположных направлений магнитного поля, генерируется вторая гармоника колебаний. Генерация основана на взаимодействии электрического тока, протекающего через струну, с магнитным полем. Вибрирующая струна подключена к положительной обратной связи усилительной цепи электронной схемы. Схема состоит из операционных усилителей, усиливающих колебания на собственной частоте (подробнее см. [13]).

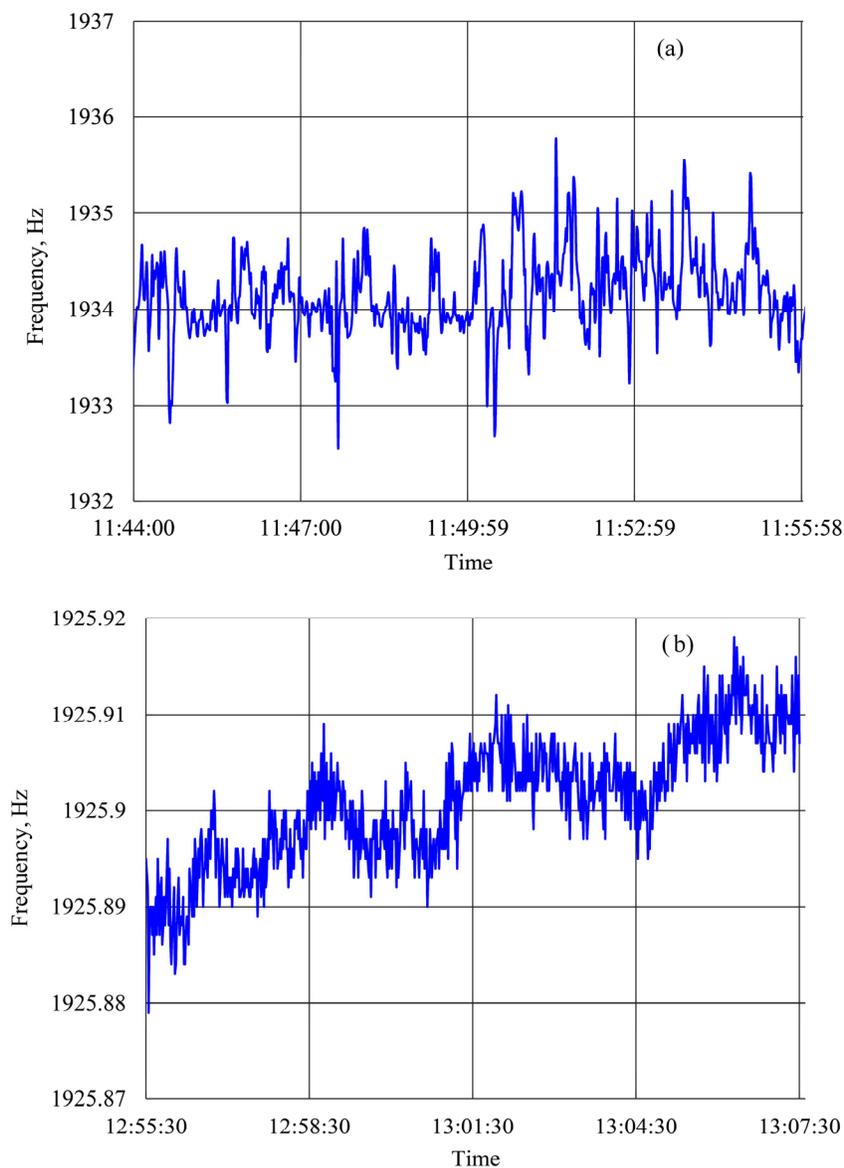


Рис.2. Частотный сигнал (а) без защиты от конвекции и (б) с защитой от конвекции.

Датчик может работать в вакууме или в воздухе. В вакууме уровень стабильности частоты сигнала лучше, чем 0.01 Гц. В случае, когда датчик используется в воздухе, из-за конвекции флуктуации частоты колебаний становятся больше. Проблема особенно существенна для струн с большими длинами. На рис.2 приведены сигналы датчика без защиты от конвекции (рис.2а) и с коробкой, защищающей датчик от конвекции (рис.2б).

Стандартная ошибка линейной регрессии экспериментальных точек на рис.2а составляет 0.4 Гц, а экспериментальных точек на рис.2б только 0.0038 Гц, т. е. воздействие коробки, защищающей от конвекции, очень существенное.

4. Результаты эксперимента

4.1. Установка КОМАС и профилирование пучка с помощью радиохромных пленок

Корейский многоцелевой ускорительный комплекс (КОМАС) состоит из линейного ускорителя протонов с энергией 100 МэВ, включающий источник ионов на 50 кэВ, и выводов пучка на 20 МэВ и 100 МэВ [4]. Проект разработан для обеспечения интенсивных пучков протонов (со средним током пучка на 20 МэВ 4.8 мА и для пучка в 100 МэВ 1.6 мА), которые могут быть использованы как в широкой области исследований и разработок, так и применяться для различных промышленных приложений [5]. Сконструировано пять выводов пучка на 20 МэВ и пять выводов пучка на 100 МэВ с соответствующими мишенными залами. В настоящий момент два таких вывода пучка (TR23 с частотой следования цугов до 30 Гц, с максимальным средним током пучка 0.6 мА и энергией протонов 20 МэВ и TR103 с частотой следования цугов до 15 Гц, с максимальным средним током 0.3 мА и энергией протонов 100 МэВ) находятся в эксплуатации. Параллельно с вводом в строй новых выводов пучка идет развитие и установка приборов диагностики пучков. В мишенном зале TR23 пучок выводится в воздух из вакуумной камеры ускорителя через титановую фольгу. Для различных применений зал оснащен 3D-подвижным столом с управлением из диспетчерской комнаты. Протонный пучок рассеивается в воздухе и его энергия снижается, так что энергия и профиль пучка сильно зависят от расстояния выходного фланца вакуумной камеры.

Для контроля профиля пучка протонов в воздухе в мишенном зале TR23 используются радиохромные дозиметрические пленки GAFCHROMIC H-V2 [14]. Такого рода пленки обычно используются для количественного измерения поглощенной дозы фотонов высокой энергии, а также для дозиметрии широкого спектра других источников излучения (электронов, протонов, фотонов [15], а

также альфа-частиц [16]). Пленка является самопроявляющейся, т. е. не требует химикатов и оборудования для ее проявки. Динамический диапазон доз от 10 до 1000 Гр практически энергонезависим, энергетическое разрешение составляет около 100 кэВ в диапазоне нескольких МэВ. Пленка имеет высокое пространственное разрешение (<5 мкм) и состоит из активного слоя, содержащего активный компонент, маркерный краситель, стабилизаторы и другие компоненты, определяющие отклик пленки. Степень окрашивания материала зависит от энергии, поглощаемой продуцирующими цвет элементами (хромофорами) [16].

Радиоцветная пленка имеет хорошие интегральные характеристики: разница откликов при суммарной дозе около 10 Гр со скоростями облучения 3.4 Гр/мин и 0.034 Гр/мин составляет менее 5% от полного сигнала [14]. После экспонирования, как правило, пленки сканируются на специальном сканере, а затем оцифровываются с помощью специальной программы обработки изображений. На рис.3 представлены результаты использования радиоцветной пленки в нашем эксперименте перед датчиком.

Недостатком этого метода является то, что пленка, начиная с некоторого количества прошедших частиц, чернеет и требует замены. В качестве дополнения к профилированию посредством радиоцветной пленки предложено использовать датчик вибрирующей струны с повышенной чувствительностью и точностью. Кроме того, этот выбор обоснован тем, что в условиях эксперимента необходимо было измерить очень низкий ток пучка (только 10^{11} протонов в цуге вместо намеченного номинального значения количества протонов в цуге 1.25×10^{14}).

4.2. Профилирование пучка с помощью ДВС

ДВС был установлен на 3D-столе вывода пучка TR23 (см. рис.3). Положение датчика было выбрано на расстоянии 1 м от выходного фланца вакуумной камеры. Исходная энергия протонов 20 МэВ в этой позиции уменьшалась до 14.5 МэВ.

Для того, чтобы предотвратить магнитную систему от протонов за пределами апертуры струны (см. рис.1b) до датчика вибрирующей струны был установлен алюминиевый коллиматор с диаметром отверстия 30 мм. Коллиматор и датчик представлены на рис.3b. Все компоненты установлены на подвижном 3D-столе, который дает возможность регулировать положение датчика по высоте и организовать сканирование в поперечном горизонтальном направлении.

Затем датчик покрывался коробкой, защищающей его от конвекционных помех. Диафрагма коллиматора и отверстие в коробке были покрыты пленкой GAFCHROMIC для позиционирования коллиматора и датчика по линии пучка.

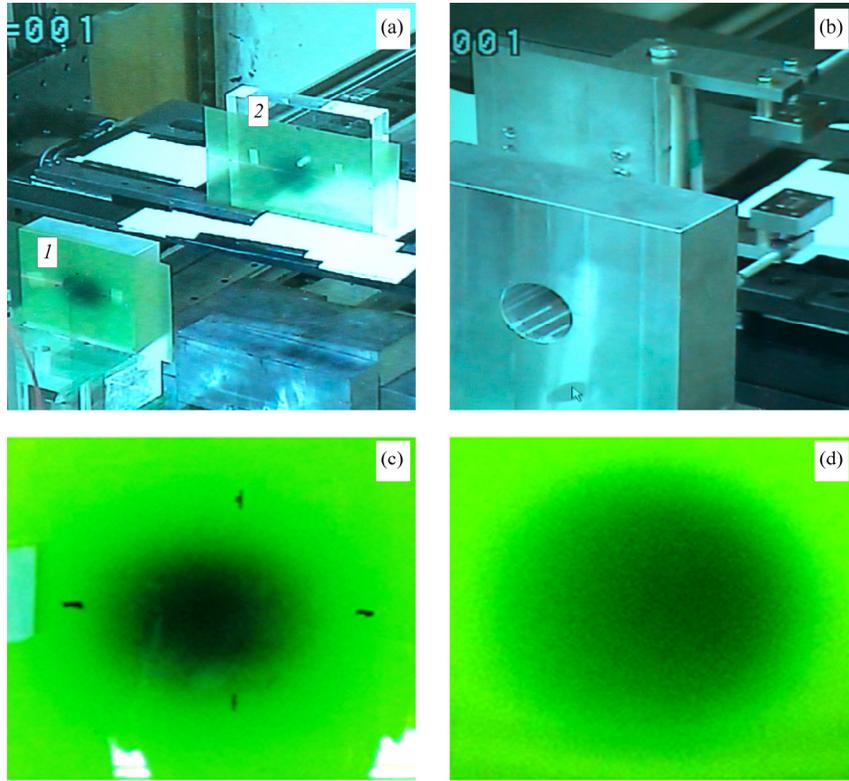


Рис.3. Профилирование протонного пучка посредством пленки GAFCHROMIC: (а) алюминиевый коллиматор (1) толщиной 20 мм и диаметром отверстия 30 мм и оргстекло (2) (здесь в дальнейшем будет установлен датчик) покрыты радиохромной пленкой; (б) алюминиевый коллиматор толщиной 20 мм и диаметром отверстия 30 мм без пленки в увеличенном масштабе (на заднем плане расположен датчик); (с) профиль пучка на пленке, установленной на коллиматоре и (d) профиль пучка на пленке, установленной на блоке из оргстекла.

Один цуг протонного пучка имеет длительность около 100 мкс, в данном эксперименте частота следования цугов была ограничена величиной 1 Гц. Соответствующая задержка между цугами составляла 1 с и больше. Это время следует сравнить с временем отклика датчика, которое определяется тремя различными процессами теплоотвода (проводимостью через струну, излучением и конвекцией с поверхности струны). Для $L = 80$ мм, $d = 100$ мкм, $\varepsilon = 0.3$, $\alpha_{\text{conv}} = 17$ Вт/(м²К) время отклика датчика составляет около 2.6 с [17]. В первых экспериментах с частотой повторения 1 Гц частотный отклик датчика не разделял друг от друга последовательные цуги. В итоге наблюдалась перекрывающаяся структура таких цугов. Для уверенного разделения цугов была выставлена задержка между цугами 10 с (частота следования 0.1 Гц).

Результирующий эксперимент был проведен по следующей схеме: 5 цугов с частотой повторения 0.1 Гц в фиксированном положении датчика, затем задержка в 1 мин, в течение которой датчик сдвигался в поперечном направлении на 4 мм. Диапазон позиций, где наблюдался уверенный сигнал с датчика, составлял от +2 до -46 мм (всего 13 позиций). Результат измерений представлен на рис.4, где сгруппированы тринадцать измерений в различных положениях датчика.

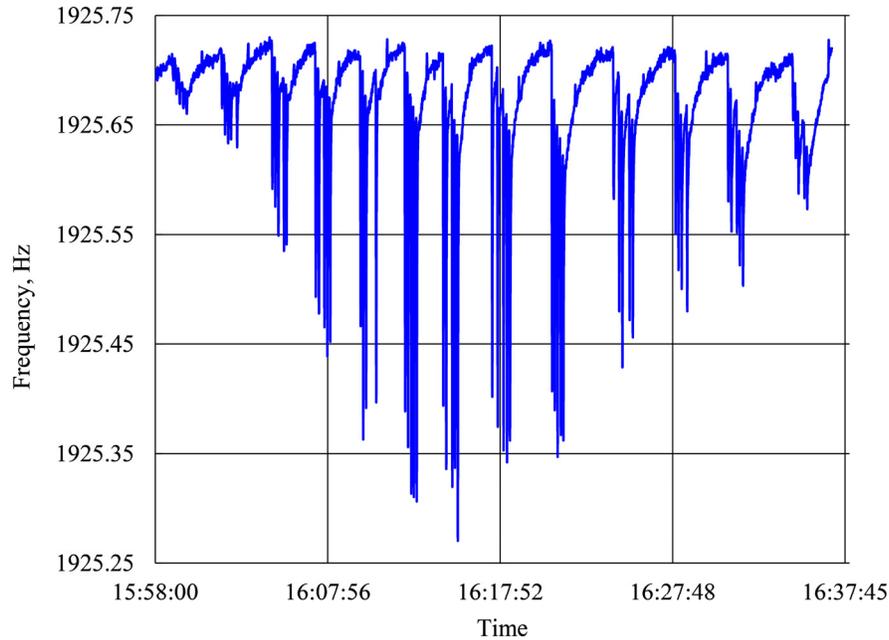


Рис.4. Сводная информация по эксперименту полного сканирования. Видно, что только для позиций 2, -18 и -30 мм цуги пучка имеют регулярную временную структуру. Серия измерений позиций -14 мм и -38 мм содержит только четыре цуга вместо пяти.

Как видно из рис.4, наблюдается существенная разница между измерениями цугов в одной серии, соответствующей фиксированной позиции датчика вибрирующей струны. Эта разница может быть объяснена либо разницей числа частиц в цуге, либо поперечными сдвигами цугов. Для решения этого вопроса желательно использование датчиков с несколькими вибрирующими струнами. В дальнейшем мы предполагаем, что поперечные смещения цугов отсутствуют, и по сериям измерений в фиксированном положении датчика вычисляем среднее от величин падения частоты после прохождения цуга.

На рис.5 представлена серия измерений цугов, соответствующих положению -18 мм, из которого видно резкое падение частоты при попадании цуга на струну и последующее возвращение частоты на исходное значение после короткого по времени воздействия цуга. Такое поведение типично для процессов нагрева и дальнейшего охлаждения струны. Так как процесс охлаждения прерывается падением на струну последующего цуга, наблюдается небольшой наклон точек, в которых происходит прерывание процесса охлаждения. В качестве численного значения воздействия цуга на частоту струны вычисляется падение частоты от начала ее падения до минимального значения. Набор таких значений для различных положений дает представление об усредненном профиле пучка в течение времени эксперимента (см. рис.6).

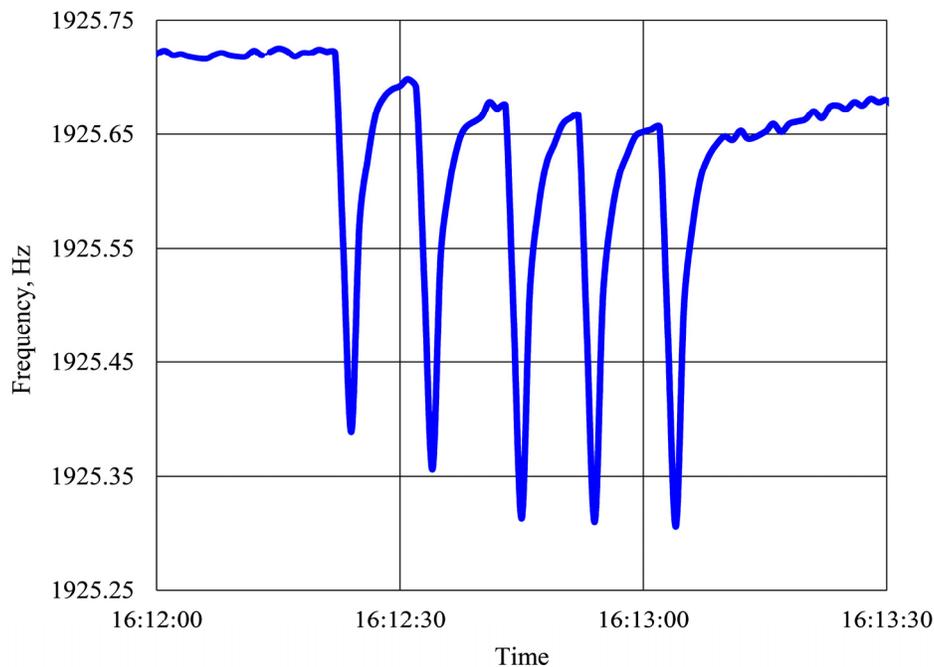


Рис.5. Регулярная временная структура отклика датчика вибрирующей струны 5 цугов в положении -18 мм.

В серии измерений, соответствующих положению -34 мм, одна экспериментальная точка в вычислениях не учитывалась. Серии, соответствующие положениям -14 и -18 мм, содержали только 4 цуга. Фитирование экспериментальных точек произведено с помощью гауссовой кривой $G \exp(-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2)$ со следующими значениями параметров: $\sigma = 15$ мм, $x_0 = -20$ мм, $G = 0.345$ Гц (x – поперечная координата).

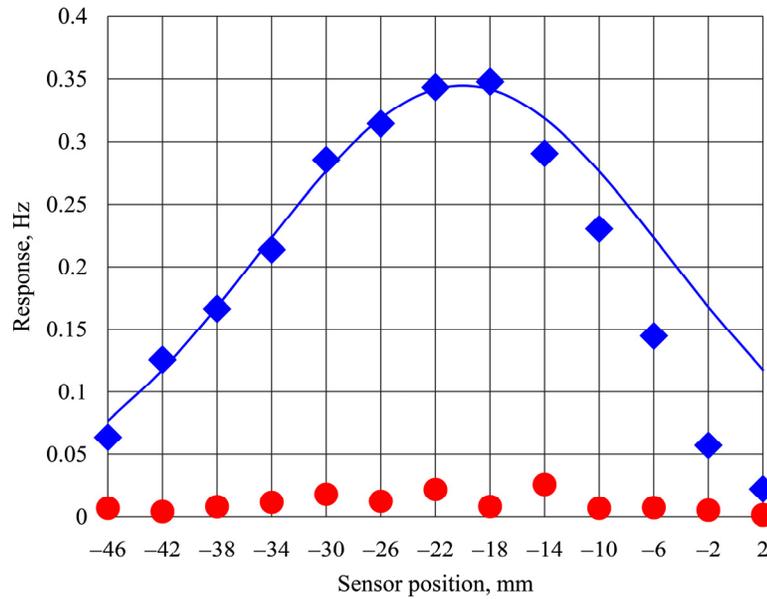


Рис.6. Профиль пучка, восстановленный с помощью процедуры измерения падения частоты от каждого цуга. Ромбики – средние значения серии измерений в фиксированных положениях датчика вибрирующей струны (кружочки соответствуют среднеквадратичным отклонениям по серии). Сплошная кривая – фитирование экспериментальных точек гауссовой кривой.

5. Заключение

Датчик вибрирующей струны был применен для измерения профиля протонного пучка установки КОМАС в условиях очень малого тока. Соответствующее падение частоты около 0.5 Гц было достаточным для анализа структуры отдельного цуга. Данный анализ показал существенную разницу между последовательными цугами. Средний профиль пучка протонов был восстановлен по серии измерений в фиксированных положениях пучка. Благодаря большому динамическому диапазону вибрирующей струны (максимальный сдвиг частоты до 1000 Гц) измерения протонов могут быть проведены при существенно больших значениях интенсивности пучка. Для номинальных значений тока установки КОМАС (например, 0.6 мА для TR23) ДВС может быть использован для измерения области гало пучка. Важной задачей является дальнейшее уточнение параметров ДВС, в частности, определение коэффициента конвертации потерь частиц в тепло и коэффициентов конвекционных потерь вибрирующей струны. Спецификация указанных параметров даст возможность производить измерения абсолютных значений интенсивности пучков. В дальнейших экспериментах рекомендуется использовать разработанную в [13] технику резонансной мишени,

существенно ускоряющую процесс сканирования пучка.

Авторы благодарны К.-К. Kim, S.-J. Kim, M.-H. Chung и J.-C. Park за помощь при работе на установке КОМАС. Авторы также благодарны R. Reetz and J. Bergoz за многолетнюю постоянную поддержку. Работа выполнена при поддержке National Research Foundation of Korea (NRF-2015M2B2A4033273).

ЛИТЕРАТУРА

1. **S.G. Arutunian, A.E. Avetisyan, M.M. Davtyan, G.S. Harutyunyan, I.E. Vasiniuk, M. Chung, V. Scarpine.** Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams, **17**, 032802-1 (2014).
2. **S.G. Arutunian, M.R. Mailian, K. Wittenburg.** NIM A, **572**, 1022 (2007).
3. **G. Decker, S. Arutunian, M. Mailian, I. Vasiniuk.** Beam Instrumentation Workshop, BIW08, May 4–8, 2008, Lake Tahoe, USA, pp. 36–40.
4. **Y.-S. Cho, H.-J. Kwon, D.-I. Kim, H.-S. Kim, J. Y. Ryu, B.-S. Park, K. T. Seol, Y.-G. Song, S.-P. Yun, J.-H. Jang.** Proc. IPAC2013, May 12–17, 2013, Shanghai, China, pp. 2052–2054.
5. **K.-R. Kim, K. Y. Kim, Y.-S. Cho, J.-Y. Kim, J.-W. Park, B.-H. Choi.** J. Korean Phys. Soc., **59**, 521 (2011).
6. **A.-E. Nowak, G. Stein.** Feuerfestbau, Werkstoffe-Konstruktion-Ausfuhrung. Essen, Vulkan-Verlag, 2002.
7. **D.H. Perkins.** Introduction to High Energy Physics. Boston, Addison-Wesley, 1972.
8. **W.R. Leo.** Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments. New York, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1987.
9. **J.F. Janni.** Calculations of Energy Loss, Range, Pathlength, Straggling, Multiple Scattering, and the Probability of Inelastic Nuclear Collisions for 0.1 to 1000 MeV Protons, Tech. Report no. AFWL-TR-65-150, Air Force Weapons Laboratory, New Mexico, 1966.
10. **R.M. Sternheimer, S.M. Seltzer, M.J. Berger.** Phys. Rev. B, **26**, 6067 (1982).
11. **P. Elmfors, A. Fasso, M. Huhtinen, M. Lindroos, J. Olsfors, U. Raich.** arXiv: physics/9703018v1 [physics.acc-ph] 12 March 1997.
12. **H. Kumawat, D. Dutta, V. Mantha, A.K. Mohanty, P. Satyamurthy, R.K. Choudhury, S. Kailas.** NIM B, **266**, 604 (2008).
13. **S.G. Arutunian, M. Chung, G.S. Harutyunyan, A.V. Margaryan, E.G. Lazareva, L.M. Lazarev, L.A. Shahinyan.** Rev. Sci. Instrum., **87**, 023108 (2016).
14. <http://www.gafchromic.com/documents/gafchromic-hdv2.pdf>
15. **S.N. Chen, M. Gauthier, M. Bazalova-Carter, S. Bolanos, S. Glenzer, R. Riquier, G. Revet, P. Antici, A. Morabito, A. Propp, M. Starodubstev, J. Fuchs.** Absolute Dosimetric Characterization of Gafchromic EBT3 and HDv2 Films Using Commercial Flat-Bed Scanners and Evaluation of the Scanner Response Function Variability. <http://waset.org/publications/16486/characterization-of-hd-v2-gafchromic-film-for-measurement-of-spatial-dose-distribution-from-alpha-particle-of-5.5-mev>
16. **J. Kalef-Ezra.** Radiochromic Film Dosimetry, www.efie.gr/index.php/gr/
17. **S.G. Arutunian, D. Choe, M. Chung, G.S. Harutyunyan, A.V. Margaryan, E.G. Lazareva.** Proc. 25th Annual Int. Laser Physics Workshop 2016, July 11–15, 2016, Yerevan, Armenia (will be published).

ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ՓԼՁԻ ԱՐՏԱՎԱԿՈՒՈՒՄԱՅԻՆ ՃՇԳՐԻՏ ՉԱՓՄԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳ
ՏՍՏԱՆՎՈՂ ԼԱՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Մ.Ա. ԱՂԻՆՅԱՆ, Ս.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, D. CHOE, M. CHUNG,
Գ.Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, S.-Y. KIM, Է.Գ. ԼԱԶԱՐԵՎԱ, Ա.Վ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Որպես Կորեայի Բազմանպատակ Արագացուցչային Համալիրի (KOMAC) փնջի պրոֆիլավորման գործիք առաջարկվել է օգտագործել տատանվող լարով մոնիտոր, որն տեղադրվել և փորձարկվել է TR23 թիրախային դահլիճում: Փորձերը կատարվել են փնջի շատ ցածր հոսանքի պայմաններում (մինչև 100 նԱ): Փնջի պրոֆիլը մի քանի սկանավորման դիրքերով չափվել է, երբ մասնիկների թիվը մեկ ցուգում կազմում էր մոտավորապես 10^{11} , իսկ ցուգի կրկնման հաճախությունն էր 0.1 Հց: Այս փորձերում կուտակված տվյալները օգտակար կլինեն մոնիտորի մոդերնիզացիայի համար (կարևոր է, օրինակ, պրոտոնների հետ լարի նյութի փոխազդեցության և ձերմափոխանակման պրոցեսների ուսումնասիրությունը): Առաջարկվող չափման մեթոդը հասկապես օգտակար է փնջի հալոյի տիրույթը չափելու համար, երբ KOMAC համալիրի սարքավորումները գործեն բարձր հոսանքների պայմաններում:

PRECISE OUT-VACUUM PROTON BEAM MONITORING SYSTEM
BASED ON VIBRATING WIRE

M.A. AGINIAN, S.G. ARUTUNIAN, D. CHOE, M. CHUNG,
G.S. HARUTYUNYAN, S.-Y. KIM, E.G. LAZAREVA, A.V. MARGARYAN

As an instrument for Korea Multi-purpose Accelerator Complex (KOMAC) facility proton beam profiling, a vibrating wire monitor (VWM) has been installed and tested at TR23 target room. Experiments were done at very low (100 nA) beam current conditions. At the number of particles about 10^{11} proton/train and trains repetition rate of 0.1 Hz we have measured the beam profile by a few scanning steps. The experience accumulated in these experiments turned out to be useful for the VWM upgrades (e.g. understanding interactions of protons with wire materials and heat transfer processes) and will be particularly helpful for the KOMAC beam halo measurements in the future high-current operation.

УДК 538.9

К ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА ТОКА В МЕХАНИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫХ ОБРЫВНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ф.В. ГАСПАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: fgaspar@ysu.am

(Поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.)

Исследованы механизмы протекания тока на переходе металл–молекула–металл. Получено и проанализировано теоретическое выражение для порогового напряжения при переходе от механизма прямого туннелирования к механизму туннелирования Фоулера–Нордгейма. Показано, что пороговое напряжение зависит от работы выхода металла электродов и от величины обрыва (сдвига) между электродами. С ростом сдвига пороговое напряжение резко возрастает. Дифференциальное сопротивление при слабых и высоких режимах напряжения растет с увеличением сдвига и в режиме туннелирования Фоулера–Нордгейма дифференциальное сопротивление возрастает с уменьшением напряжения. Показано, что для часто используемых в качестве электродов металлов (Ag, Au, Pt) пороговое напряжение линейно зависит от работы выхода металлов.

1. Введение

Область применения молекулярных переходов охватывает молекулярные проволоки, двухэлектродные переключатели и диоды, трехэлектродные транзистороподобные и гибридные приборы, которые используют различные сигналы (световые, магнитные, химические и механические) для управления транспортом электронов в молекулах [1]. Первое сообщение о построении электронного устройства, использующего переходы одиночной органической молекулы, было сделано в 1974 году [2]. Электрические свойства переходов с одиночными молекулами могут быть исследованы путем регулирования расстояния между двумя металлическими электродами с помощью механически управляемых обрывных переходов (mechanically controllable break junction – MCBJ) [3–8], сканирующего туннельного микроскопа [9] или атомно-силового микроскопа [10]. Перенос заряда через молекулярный переход управляется путем смешивания дискретных орбиталей в молекуле и плотности состояний в металле. Молекулярные орбитальные состояния уширяются и смещаются в широкой области плотности состояний в металле [11–17].

Как показано в работе [18], размеры металлических контактов сильно влияют на вольт–амперную характеристики (ВАХ) молекулярного перехода. Исследования показали, что ВАХ имеет как линейный (омический), так и нелинейный (квадратичный или экспоненциальный) характер [3, 8]. Линейная (режим слабых напряжений) и нелинейная (режим высоких напряжений) области ВАХ для случая молекулы ТЗ (трийодтиронин – фармацевтический препарат, гормон) получены и детально исследованы в работе [8]. С использованием формулы Ландауера вычислены симметричные и асимметричные ВАХ молекулярных переходов из BDT-молекулы (1.4 бензол-дитиолейт) при различных режимах работы. С использованием функциональной теории скорректированной плотности собственной энергии (density functional theory – DFT) и приближения когерентного рассеяния объяснены результаты измерения ВАХ четырех пиредин–Au и амин–Au подобных молекулярных переходов [19]. В условиях отсутствия резонансной инжекции получено аналитическое выражение ВАХ для модели сильной связи перехода молекула–металл [20].

В работе [21] приведены результаты вычислений асимметричных ВАХ для сопряженного олигомера диблок дифенил-бипирамидина с двумя тиоловыми конечными группами, зажатого между поверхностями электродов из Au (111). Метод расчета основан на DFT и самосогласованно определяет электронную структуру молекулы, соединенной с золотыми электродами, имеющими различные электрохимические потенциалы. ВАХ переходов из бензолдиамина обычно проявляют зазоры проводимости ~ 0.9 В при 300 и 77 К [4]. Ток увеличивается довольно стабильно с уменьшением размера зазора. Зависимость I/V^2 от $1/V$ не показывает обычного уменьшения, что характерно для режима туннелирования Фоулера–Нордгейма. Следует отметить, что эти зависимости согласуются с моделью Симмонса для туннелирования. Измерения ВАХ переходов металл–молекула–металл, образованных из π -сопряженных тиолов, проявляют точку перегиба на зависимости $\ln(I/V^2)$ от $1/V$ в соответствии с изменением механизма токопрохождения от прямого туннелирования к полевой эмиссии. Напряжение перехода линейно уменьшалось со смещением энергии между уровнем Ферми золота и высшей заселенной молекулярной орбиталью НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital). На двух границах раздела металл–молекула величина асимметричного напряжения снижается, что объясняется зависимостью напряжения перехода от полярности смещения [22].

Результаты экспериментального анализа переноса заряда через свободные от серы фотохромные молекулярные переходы приведены в работе [23]. Проводимость отдельных молекул, контактирующих с золотыми электродами, и

ВАХ этих переходов измерялись при комнатной температуре и в жидкой среде методом МСВЛ.

Значение порогового напряжения при переходе механизмов токопрохождения зависит как от смещения между электродами, так и типа функционализированных молекул и металлических электродов. Все эти факторы определяют вид и поведение ВАХ.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического расчета порогового напряжения при переходе механизмов переноса тока от прямого туннелирования к режиму туннелирования Фаулера–Нордгейма. Численные оценки проведены для случая молекулярного перехода золото–BDT-молекула ($C_6H_6S_2$ –1.4 бензол–дитиолейт)–золото.

2. Расчет переходного порогового напряжения

На рис.1 показаны схематическое представление BDT-молекулы и исследуемая структура.

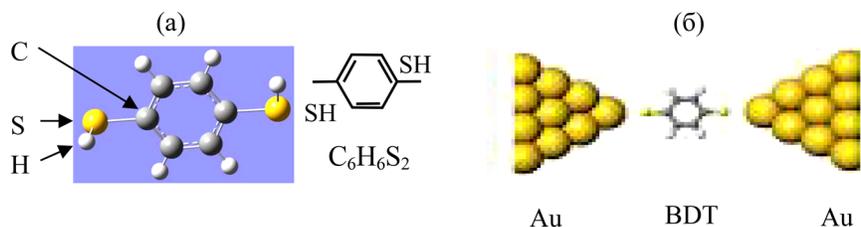


Рис.1. (а) Схематическое изображение BDT-молекулы и (б) исследуемый переход Au–BDT-молекула–Au.

На рис.2 представлены энергетические зонные диаграммы перехода Au–BDT-молекула–Au при различных значениях приложенного внешнего напряжения. В общем случае, при наличии приложенного напряжения через переход металл–молекула–металл протекают термоионные и туннельные токи. Туннельные токи будут двух типов: прямой туннельный ток при низких напряжениях, когда $V < \Phi/e$ и так называемый туннельный ток Фаулера–Нордгейма при $eV \gg \Phi$, где V – приложенное напряжение, Φ – работа выхода электронов из металла электрода. Рассматриваемые случаи показаны на рис.2, где схематически изображены также надбарьерый термоионный и туннельный токи при приложении внешнего напряжения (отрицательная полярность приложена к правому электроду).

В рамках теории термоионной эмиссии предполагается, что электроны с

энергией больше, чем высота барьера E_g , будут преодолевать барьер при условии, что они движутся к барьеру. Фактическая форма барьера обычно игнорируется. Плотность тока термоэмиссии J_{therm} может быть выражена в виде [24]:

$$J_{\text{therm}} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \times \exp\left(-\frac{e\Phi}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (1)$$

Здесь h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура и m – масса свободного электрона.

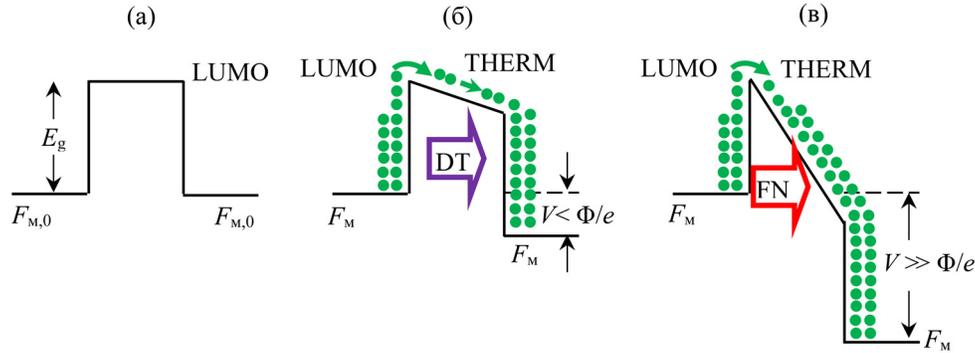


Рис.2. Энергетическая зонная диаграмма перехода Au–BDT-молекула–Au: (а) в случае отсутствия приложенного напряжения ($V = 0$), (б) приложено слабое напряжение ($V < \Phi/e$) и (в) приложено высокое напряжение ($V \gg \Phi/e$). $F_{M,0}$ – равновесный и F_M – неравновесный уровни Ферми металлического слоя электродов, DT – прямое туннелирование, LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) – слабо-заселенная молекулярная орбиталь, THERM – термоионный, FN – туннелирование Фоулера–Нордгейма, точками показаны электроны проводимости.

Для системы металл–диэлектрик–металл хорошо известна формула Симонса для туннельного тока [25]. Поскольку молекулы имеют гораздо более высокое сопротивление, чем металл, можно легко использовать формулу Симонса для нашего случая. Предполагая, что поправочный коэффициент в формуле Симонса $\beta = 1$ [25], для плотности полного туннельного тока J имеем:

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar d^2} \left\{ \Phi \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}\right) - (\Phi + eV) \exp\left[-\frac{2d\sqrt{2m\Phi(\Phi + eV)}}{\hbar}\right] \right\}, \quad (2)$$

где d – ширина барьера (в рассматриваемом нами случае это щель или сдвиг между металлическими электродами).

При слабых напряжениях, когда

$$eV \ll \Phi,$$

выражение (2) упрощается и описывает ток прямого туннелирования J_{DT} :

$$J_{\text{DT}} = \frac{e^2 V \sqrt{2m\Phi}}{4\pi^2 \hbar^2 d} \times \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}\right). \quad (3)$$

При высоких напряжениях в режиме полевой эмиссии, когда

$$eV > \Phi, \quad (4)$$

выражение (2) переходит в формулу Фоулера–Нордгейма

$$J_{\text{FN}} = \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar d^2 \Phi} \left\{ \exp\left(-\frac{2d\Phi\sqrt{2m\Phi}}{eV\hbar}\right) - \left(1 + \frac{2eV}{\Phi}\right) \exp\left[-\frac{2d\Phi\sqrt{2m\Phi}}{eV\hbar} \sqrt{1 + \frac{2eV}{\Phi}}\right] \right\}. \quad (5)$$

Здесь J_{FN} – плотность тока туннелирования Фоулера–Нордгейма. Так как высота энергетического барьера перехода Au–BDT составляет около 5 эВ [26–28] и одновременно ширина барьера очень мала (размер молекулы BDT ~ 0.68 нм), то термоионный ток очень мал по сравнению с туннельными токами. Поэтому в последующих расчетах пренебрегается влиянием термоионного тока. Длина молекулы BDT рассчитана с использованием данных работы [29]. Длина связи углерод–углерод $d_{\text{C-C}} = 0.1395$ нм и длина связи углерод–сера $d_{\text{C-S}} = 0.1855$ нм. Тогда длина молекулы BDT будет равна (см. рис.1а): $2 \times d_{\text{C-S}} + d_{\text{C-C}} + \sqrt{2d_{\text{C-C}}} \approx 0.68$ нм.

Пороговое напряжение перехода V_{th} от линейной ВАХ (3) к квадратичной зависимости (5) определим из условия равенства дифференциальных сопротивлений для обеих областей ВАХ при условии $V \equiv V_{\text{th}}$:

$$(R_{\text{dif}})_{\text{DT}} = (R_{\text{dif}})_{\text{FN}}. \quad (6)$$

Из формулы (3) имеем

$$(R_{\text{dif}})_{\text{DT}} = \frac{1}{A} \times \frac{\partial V}{\partial J_{\text{DT}}} = \frac{4\pi^2 \hbar d^2}{e^2 \gamma} \times \exp(2\gamma), \quad (7)$$

где

$$\gamma \equiv \frac{d\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}.$$

Из формулы (5) следует:

$$(R_{\text{dif}})_{\text{FN}} = (G_{\text{dif}})_{\text{FN}}^{-1} = \left(A \times \frac{\partial J_{\text{FN}}}{\partial V} \right)^{-1},$$

$$(R_{\text{dif}})_{\text{FN}} = \frac{4\pi\hbar d^2}{Ae^2\nu} \left\{ \left[1 + \frac{\gamma}{\nu} + \gamma(1+2\nu) \left(1 - \frac{\sqrt{(1+2\nu)}}{\nu} \right) \right] \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{2\gamma}{\nu}\right) - (1+3\nu) \times \exp\left(-\frac{2\gamma}{\nu} \times \sqrt{(1+2\nu)}\right) \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Здесь A – площадь поперечного сечения щели и $\nu \equiv eV/\Phi$.

Из условия (6) получаем квадратичное уравнение для $\nu_{\text{th}} = eV_{\text{th}}/\Phi$:

$$2\gamma^2(5\gamma-1)\nu_{\text{th}}^2 - [2\gamma^2 + 10\gamma - \gamma \exp(-2\gamma) - 1]\nu_{\text{th}} - 2\gamma(\gamma-1) = 0. \quad (9)$$

Принимая

$$\left(\frac{2\gamma}{\nu_{\text{th}}} \right)^2 < \infty, \quad (2\nu_{\text{th}})^2 < 1, \quad (10)$$

получим

$$\exp\left(-\frac{2\gamma}{\nu_{\text{th}}}\right) \approx 1 - \frac{\gamma}{\nu_{\text{th}}}, \quad (1+2\nu_{\text{th}})^{1/2} \approx 1 + \nu_{\text{th}}.$$

Первое условие в (10) является обычным, а применимость второго условия будет обсуждаться далее.

Решением уравнения (9) является:

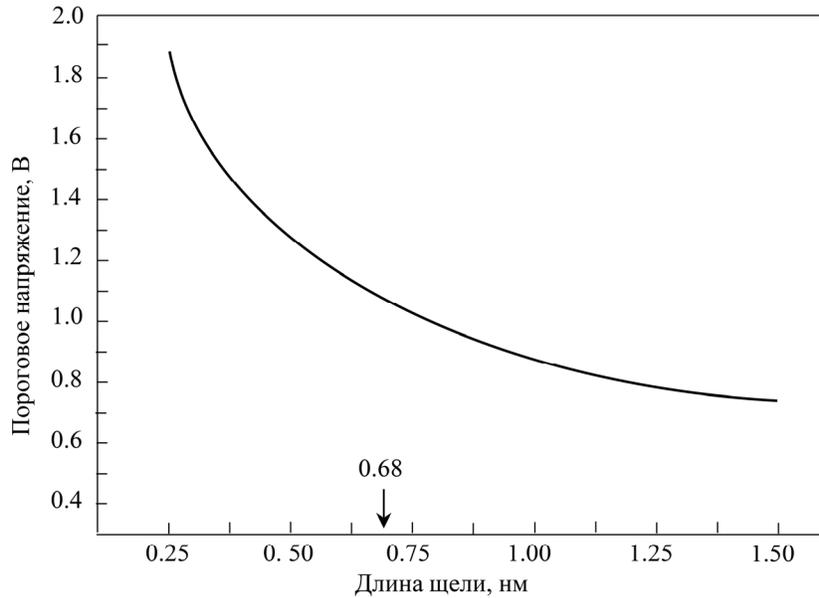


Рис.3. Зависимость порогового напряжения V_{th} от размера щели между электродами.

$$V_{th} = \frac{\Phi}{e} \times \frac{2\gamma^2 + 10\gamma - \gamma \exp(-2\gamma) - 1}{4\gamma^2(5\gamma - 1)} \times \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{16\gamma^3(\gamma - 1)(5\gamma - 1)}{[2\gamma^2 + 10\gamma - \gamma \exp(-2\gamma) - 1]^2}} \right\}. \quad (11)$$

Для численных оценок в случае золотых электродов использовано значение $\Phi = 5.45$ эВ. Для свежесажженной при 50°C пленки золота $\Phi = 5.30$ эВ, после спекания при 200°C оно возрастает до 5.38 эВ. Для пленки золота, осажденной при более высокой температуре, $\Phi = 5.45$ эВ [26]. Известны также следующие значения для Φ : 4.83 ± 0.02 эВ [27] и 5.47 эВ [28].

На рис.3 приведена зависимость порогового напряжения от размера щели между электродами. Значения порогового напряжения уменьшаются с увеличением размера щели. Это означает, что с увеличением размера щели переход от линейной к квадратичной ВАХ начинается при более низких напряжениях. Чем шире барьер, тем труднее прямое туннелирование, и для сохранения непрерывности тока процесс туннелирования Фоулера–Нордгейма начинается при более низких пороговых напряжениях. Отметим, что переход от прямого туннелирования к туннелированию Фоулера–Нордгейма в переходе наночастица–олигомерная молекула фенилен этинилен–наночастица наблюдался при ~ 1.5 В [30]. Это

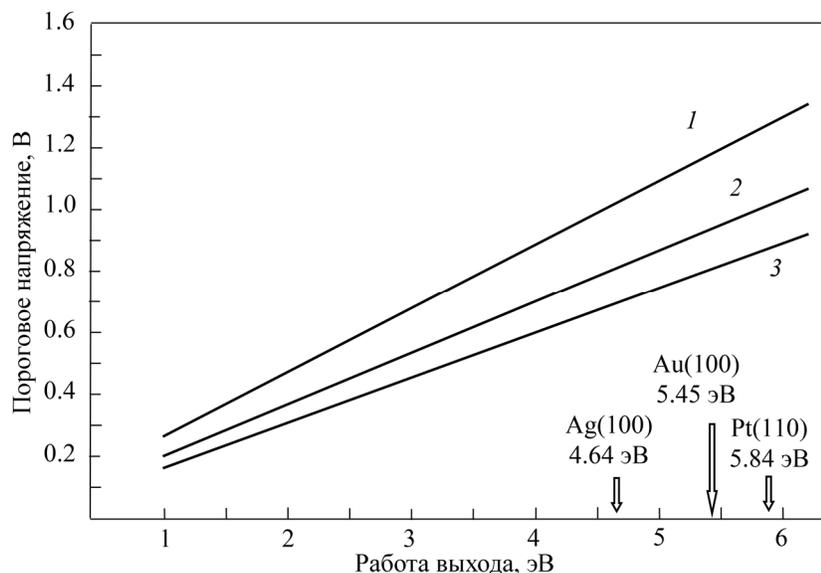


Рис.4. Зависимость порогового напряжения от работы выхода электронов из металлов при различных значениях размера щели между электродами: 1 – 0.46 нм, 2 – 0.69 нм и 3 – 0.92 нм. Стрелками отмечены работа выхода электронов для Ag, Au и Pt [31].

значение приблизительно равно величине V_{th} , полученной в наших расчетах. На одномолекулярном BDT канале $d \approx 0.68$ нм и $V_{th} \approx 1.1$ В.

На рис.4 представлены зависимости порогового напряжения от работы выхода электронов из металла при различных значениях размера щели между электродами. Пороговое напряжение линейно зависит от работы выхода металлов электродов Ag, Au и Pt. Напряжение перехода также линейно зависит от смещения между энергиями уровня Ферми в Au и высшей заселенной молекулярной орбитали [22].

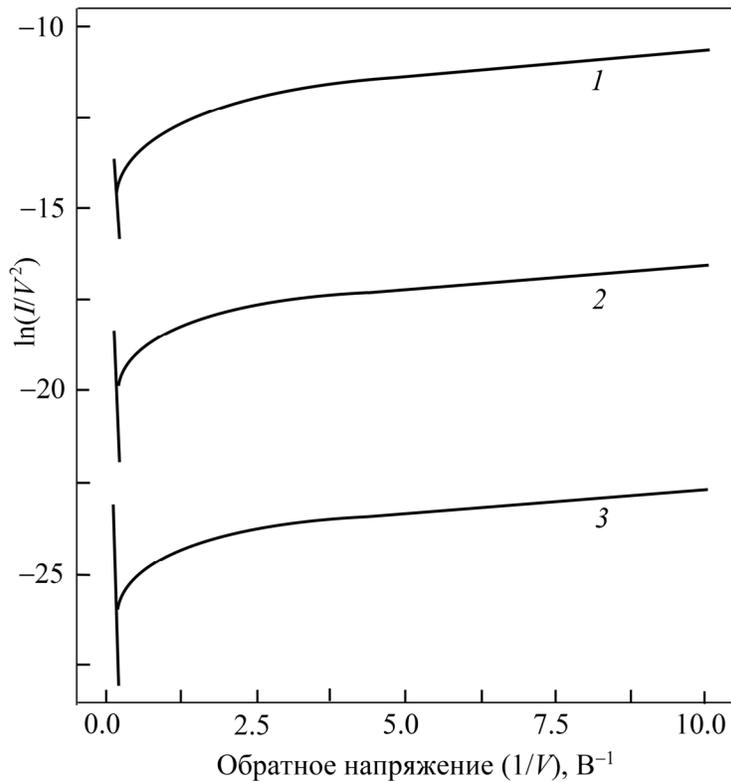


Рис.5. Зависимость $\ln(I/V^2)$ от обратного напряжения при различных значениях размера щели между электродами: 1 – 0.46 нм, 2 – 0.69 нм и 3 – 0.92 нм.

На рис.5 представлена зависимость $\ln(I/V^2)$ от обратного напряжения при нескольких значениях размера щели 0.46, 0.69 и 0.92 нм (ток возрастает с уменьшением величины щели). Заметим, что значение полного туннельного тока I равно сумме прямого туннельного тока и тока туннелирования Фоулера–Нордгейма. Из уравнений (3) и (5) для I имеем

$$I = A(J_{\text{DT}} + J_{\text{FN}}) = \frac{Ae^2V\sqrt{2m\Phi}}{4\pi^2\hbar^2d} \times \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}\right) + \frac{Ae^3V^2}{8\pi^2\hbar d^2\Phi} \quad (12)$$

$$\times \left\{ \exp\left(-\frac{2d\Phi\sqrt{2m\Phi}}{eV\hbar}\right) - \left(1 + \frac{2eV}{\Phi}\right) \exp\left[-\frac{2d\Phi\sqrt{2m\Phi}}{eV\hbar} \sqrt{1 + \frac{2eV}{\Phi}}\right] \right\}.$$

Полученная нами теоретическая кривая зависимости $\ln(I/V^2)$ для случая перехода Au–BDT-молекула–Au (рис.5) качественно соответствует экспериментальной кривой, представленной в работе [30].

Как следует из уравнения (5), ВАХ несимметричные. При низких напряжениях они имеют линейный характер как на прямых, так и на обратных ветвях ВАХ. С увеличением напряжения рост туннельного тока Фоулера–Нордгейма усиливается и они приобретают асимметричный характер. Такое поведение характерно для большой группы молекулярных переходов [3,8,18, 21–23].

3. Заключение

Анализируются механизмы переноса тока на переходе металл–молекула–металл (Au–BDT-молекула–Au) после обрыва электродов. Получено и проанализировано теоретическое выражение для порогового напряжения при переходе тока прямого туннелирования к туннельному току Фоулера–Нордгейма. Показано, что пороговое напряжение зависит только от работы выхода электронов из металла и размера щели между электродами. С увеличением размера щели пороговое напряжение быстро уменьшается. Дифференциальные сопротивления для обоих режимов напряжения (низкого и высокого) возрастают с увеличением щели. В режиме туннелирования Фоулера–Нордгейма дифференциальное сопротивление увеличивается при уменьшении напряжения. Для многих применений необходимо иметь линейные ВАХ, что может быть достигнуто путем манипуляции размером щели и порогового напряжения перехода. Показано также, что для обычно используемых металлов в качестве электродов (Ag, Au и Pt) пороговое напряжение линейно зависит от работы выхода металла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН Армении в рамках научного проекта № 15Т-1С279 и поддержки со стороны Германской службы академических обменов (DAAD) в виде исследовательского гранта.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.J. Tao. Nature Nanotechnology, **1**,173 (2006).
2. A. Aviram, M.A. Ratner. Chem. Phys. Lett., **29**, 277 (1974).
3. Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, E. Scheer. Nano Lett., **11**, 3734 (2011).

4. **C.A. Martin, D. Ding, H.S. van der Zant, J.M. van Ruitenbeek.** *New J. Phys.*, **10**, 065008 (2008).
5. **M.L. Perrin, C.J. Verzijl, C.A. Martin, A.J. Shaikh, R. Eelkema, J.H. van Esch, J.M. van Ruitenbeek, J.M. Thijssen, H.S. van der Zant, D. Dulic.** *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 282 (2013).
6. **C. Schinabeck, R. Härtle, H.B. Weber, M. Thoss.** *Phys. Rev. B*, **90**, 075409 (2014).
7. **D. Xiang, Y. Zhang, F. Pyatkov, A. Offenhäusser, D. Mayer.** *Chem. Commun.*, **47**, 4760 (2011).
8. **C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim.** *Phys. Rev. B*, **59**, 12505 (1999).
9. **J.C. Cuevas, E. Scheer.** *Molecular Electronics. An Introduction to Theory and Experiment.* Singapore, World Scientific Publishing, 2010.
10. **G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber.** *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
11. **A. Nitzan, M.A. Ratner.** *Science*, **300**, 1384 (2003).
12. **X.D. Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A. Primak, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris, S.M. Lindsay.** *Nanotechnology*, **13**, 5 (2002).
13. **Y. Selzer, A. Salomon, D. Cahen.** *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10432 (2002).
14. **S. Datta.** *Nanotechnology*, **15**, S433 (2004).
15. **R. McCreery.** *Chem. Mater.*, **16**, 4477 (2004).
16. **Y. Selzer, L. Cai, M.A. Cabassi, Y. Yao, J.M. Tour, T.S. Mayer, D.L. Allara.** *Nano Lett.*, **5**, 61 (2005).
17. **A. Troisi, M. Ratner.** *Small*, **2**, 172 (2006).
18. **C.-K. Wang, Y. Luo.** *J. Chem. Phys.*, **119**, 4923 (2003).
19. **P. Darancet, J.R. Widawsky, H.J. Choi, L. Venkataraman, J.B. Neaton.** *Nano Lett.*, **12**, 6250 (2012).
20. **V. Mujica, M.A. Ratner.** *Chem. Phys.*, **264**, 365 (2001).
21. **Z.L. Gasyna, G.M. Morales, A. Sanchez, L. Yu.** *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 401 (2006).
22. **J.M. Beebe, B-S. Kim, J.W. Gadzuk, C.D. Frisbie, J.G. Kushmerick.** *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 026801 (2006).
23. **B.M. Briechle, Y. Kim, P. Ehrenreich, A. Erbe, D. Sysoiev, T. Huhn, U. Groth, E. Scheer.** *Beilstein J. Nanotechnol.*, **3**, 798 (2012).
24. **M.S. Sze.** *The Physics of Semiconductor Devices.* New York, Wiley, 1981.
25. **J.G. Simmons.** *J. Appl. Phys.*, **34**, 793 (1963).
26. **W.M.H. Sachtler, G.J.M. Dorgelo, A.A. Holscher.** *Surf. Sci.*, **5**, 221 (1966).
27. **P.A. Anderson.** *Phys. Rev.*, **115**, 553 (1959).
28. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, 2015.
29. **K.T. Rafsa, S. Devisree, K. Anand, R. Rusel.** 2016 UKSim AMSS 18th Int. Conf. on Computer Modeling and Simulation, 2016, pp. 87–92.
30. **J.-S. Na, J. Ayres, K.L. Chandra, C. Chu, C.B. Gorman, G.N. Parsons.** *Nanotechnology*, **18**, 035203 (2007).
31. **J. Hölzl, F.K. Schulte.** *Work Function of Metals*, In: *Solid Surface Physics*, G. Höhler, Ed., Berlin, Springer-Verlag, 1979.

ՄԵԽԱՆԻԿՈՐԵՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎՈՂ ԽԶՎԱԾ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐՈՒՄ ՀՈՍԱՆՔԻ
ՏԵՂԱՓՈԽՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են հոսանքի տեղափոխման մեխանիզմները մետաղ-մոլեկուլ-մետաղ անցումներում: Ստացված և տեսականորեն վերլուծված է ուղիղ թունելավորման մեխանիզմից Ֆոուլեր-Նորդհեյմի թունելավորմանն անցնելու շեմային լարման արտահայտությունը: Ցույց է տրված, որ շեմային լարումը կախված է էլեկտրոդների միջև եղած հեռավորության (շեղման) մեծությունից: Այդ հեռավորության աճից մեծանում է շեմային հոսանքը: Ինչպես թույլ, այնպես էլ բարձր լարման ռեժիմներում դիֆերենցիալ դիմադրությունը աճում է էլեկտրոդների միջև եղած հեռավորության մեծացումից, և Ֆոուլեր-Նորդհեյմի թունելավորման ռեժիմում դիֆերենցիալ դիմադրությունը աճում է կիրառված լարման նվազումից: Ցույց է տրված, որ հաճախ կիրառվող մետաղների (Ag, Au, Pt) համար շեմային լարումը գծայնորեն է կախված մետաղներից էլեկտրոնի ելքի աշխատանքից:

TO THE THEORY OF CURRENT TRANSPORT
IN THE MECHANICALLY CONTROLLABLE BREAK JUNCTIONS

F.V. GASPARYAN

The transport mechanisms for metal-molecule-metal junction after break are analyzed. Theoretical expression for threshold voltage for transmission of direct tunneling current to Fowler-Nordheim tunneling is obtained and analyzed. It is shown that threshold voltage depends on electrode metal work function and displacement. With the increase of displacement threshold voltage quickly decreases. Differential resistances for low and high voltage modes increase with increasing in the displacement, and in the Fowler-Nordheim tunneling mode differential resistance increases when voltage is decreased. It is shown that for the cases commonly used metals as electrodes (Ag, Au, Pt) threshold voltage is linearly dependent on the work function of metals.

УДК 621.315

КОНИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА: ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

Д.А. БАГДАСАРЯН¹, Д.Б. АЙРАПЕТЯН^{1,2*}, А.А. САРКИСЯН^{1,2,3},
Э.М. КАЗАРЯН^{1,2}, А. МЕДВИД⁴

¹Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Рижский технический университет, Рига, Латвия

*e-mail: dhayrap82@gmail.com

(Поступила в редакцию 21 декабря 2016 г.)

Рассмотрены электронные состояния в конической квантовой точке как в рамках адиабатического приближения, так и комбинированного подхода вместе с теорией возмущений. Проведено сравнение полученных результатов с результатами численных методов – методом конечных элементов и методом Арнольди. Получены интерполяционная формула для поправки энергии и ее зависимость от геометрических параметров конической квантовой точки. Проведено сравнение волновых функций, полученных разными методами, и определены области применимости различных подходов. Рассмотрена зависимость z -компоненты дипольного момента от геометрических параметров структуры.

1. Введение

Конические квантовые точки (ККТ) – это нульмерные системы с нетривиальной геометрией [1–5]. Аналитическое описание ККТ является чрезвычайно трудной задачей [6–9]. С другой стороны, наличие многих геометрических параметров в этих системах позволяет осуществлять гибкую манипуляцию уровнями энергии носителей заряда. Такими параметрами здесь являются радиус основания R и высота конуса H . Очевидно, что, изменяя эти параметры, можно манипулировать уровнями энергии и волновыми функциями электронов и дырок. Важной особенностью таких структур является асимметрия по направлению роста структуры, что проявляется в физических свойствах таких структур. В частности, если внешнее электростатическое поле приложено по аксиальной оси, то направление поля играет важную роль. В том случае, когда поле направлено противоположно, к вершине ККТ, оно стремится локализовать электрон в меньшей

области, чем если поле направлено в обратном направлении. А это в свою очередь означает, что значение энергии электрона зависит не только от величины электростатического поля, но и от его направления.

Теоретическое исследование физических процессов в ККТ было проведено в работах [6–9]. Следует отметить, что для теоретического описания ККТ форма потенциала ограничения наноструктуры имеет принципиальное значение. В указанных работах профиль потенциала ограничения ККТ рассматривался в рамках модели прямоугольной, бесконечно глубокой ямы. Следует отметить, что бесконечно глубокий потенциал ограничения позволяет частичное разделение переменных, и это в значительной степени облегчает описание ККТ. В случае малых углов раствора θ эффективным аналитическим методом описания таких систем является адиабатическое приближение [10–13]. При таком подходе квантовая система может быть представлена двумя подсистемами: быстрой и медленной. Гамильтониан быстрой подсистемы включает в себя переменные медленной подсистемы в качестве параметров, а энергия быстрой подсистемы является эффективным потенциалом для медленной. Однако, как это будет показано, в случае конической геометрии адиабатическое приближение может не давать желаемой точности. Поэтому для увеличения точности расчетов после применения адиабатического метода нами будет использована также теория возмущений для нахождения поправок как для значений энергии, так и для волновых функций электрона в ККТ.

Исследование физических, в частности, оптических свойств ККТ осуществлялось в работах [14–17]. При этом важно отметить, что в таких структурах возникают вопросы, связанные с механическими напряжениями, которые были изучены в работах [18–21], однако в [14–17] этими эффектами авторы пренебрегали.

В настоящей работе рассматриваются электронные состояния в ККТ в рамках адиабатического метода, а также комбинированного с теорией возмущений адиабатического метода. Проводится сравнение полученных результатов с результатами численных методов.

2. Теория

Рассмотрим электронные состояния в ККТ с непроницаемыми стенками в случае сильно вытянутого конуса. Это означает, что $R \ll H$ и поэтому

$$\tan(\theta/2) = R/H \ll 1. \quad (1)$$

Отметим, что в задаче имеются, не считая R и H , две характерные длины a_c и a_h , которые являются эффективными радиусами Бора электрона и дырки, соответственно, $a_{c(h)} = \hbar^2 \epsilon / m_{c(h)}^* e^2$, где $m_{c(h)}^*$ – эффективная масса электрона

(дырки) и ε – диэлектрическая проницаемость материала ККТ. Все длины и энергии в задаче измеряются в эффективных радиусах Бора и эффективных энергиях Ридберга электрона $E_R = \hbar^2/2m_e^*a_c^2$. В зависимости от их отношений, мы можем выделить три режима размерного квантования: сильный, промежуточный и слабый. В режиме сильного размерного квантования, когда $\{a_c, a_h\} \gg \{R, H\}$, энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки значительно меньше энергии, обусловленной стенками ККТ. Кулоновским взаимодействием между частицами в этом режиме можно пренебречь, тогда задача сводится к определению энергетических состояний и волновых функций электрона и дырки по отдельности.

В настоящей работе будет рассмотрен режим сильного размерного квантования. В этом режиме потенциальная энергия электрона в такой структуре при учете непроницаемости стенок будет иметь следующий вид:

$$V_{\text{conf}}(\rho, \varphi, z) = \begin{cases} 0, & \text{внутри ККТ} \\ \infty, & \text{вне ККТ.} \end{cases} \quad (2)$$

Благодаря малости угла раствора ККТ характерная частота движения частицы в радиальном направлении преобладает над частотой вдоль направления z , что позволяет использовать адиабатическое приближение. Гамильтониан системы в цилиндрических координатах имеет вид

$$\hat{H}(\rho, \varphi, z) = -\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{\text{conf}}(\rho, \varphi, z). \quad (3)$$

В рамках адиабатического приближения гамильтониан системы можно представить в виде суммы гамильтонианов для «быстрой» \hat{H}_f и «медленной» \hat{H}_s подсистем:

$$\hat{H} = \hat{H}_f + \hat{H}_s,$$

где

$$\hat{H}_f(\rho, \varphi, z) = -\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V_{\text{conf}}(\rho, \varphi, z),$$

$$\hat{H}_s(z) = -\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

В соответствии с геометрическим адиабатическим методом, волновая функция системы представляется следующим образом:

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = f(\rho, \varphi; z)\chi(z). \quad (4)$$

Волновая функция и энергетический спектр быстрой подсистемы задаются следующими выражениями:

$$f(\rho, \varphi; z) = \left(\sqrt{\pi} (1 - z/H) R J_{|m|+1}(\lambda_{n_p+1, |m|}) \right)^{-1} e^{im\varphi} J_m \left(\frac{\lambda_{n_p+1, |m|} \rho}{(1 - z/H) R} \right), \quad (5)$$

$$E_{n_p, |m|}(z) = \frac{\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{(1 - z/H)^2 R^2}.$$

Здесь J_m – функции Бесселя первого рода, $\lambda_{n_p+1, |m|}$ являются нулями функции Бесселя первого рода, $n_p = 0, 1, 2, \dots$ – радиальное квантовое число и $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – магнитное квантовое число. Выражение для радиальной энергии может быть разложено в ряд Тейлора с точностью до квадратичного члена:

$$E_{n_p, |m|}(z) \approx \frac{\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{R^2} \left(1 + 2 \frac{z}{H} + 3 \left(\frac{z}{H} \right)^2 \right). \quad (6)$$

Рассмотрим сначала только линейный член в соотношении (6). Как было уже отмечено энергия «быстрой» подсистемы выступает в качестве эффективного потенциала для «медленной» подсистемы. Для волновой функции «медленной» подсистемы $\chi(z)$ и энергетического спектра всей системы $E_{n_p, |m|, n}$ получаем:

$$\chi(z) = \left(f^{-1/3} Ai'(\alpha_{n+1}) \right)^{-1/2} Ai(f^{1/3} z + \alpha_{n+1}), \quad (7)$$

$$E_{n_p, |m|, n} = \frac{\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{R^2} - \alpha_{n+1} f^{2/3}, \quad f = \left(\frac{2\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{HR^2} \right).$$

Здесь $n = 0, 1, 2, \dots$ – аксиальное квантовое число, $Ai'(z)$ – производная функции Эйри [22]. Далее квадратичный член $\hat{V} = \frac{3\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{R^2 H^2} z^2$ в соотношении (6) рассматривается в качестве возмущения. На основе теории возмущений [23] мы можем записать волновую функцию и поправку к энергии в виде:

$$\Psi_v^{(1)}(\rho, \varphi, z) = \sum_{\substack{v' \\ (v \neq v')}} \frac{V_{vv'}}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} \Psi_{v'}^{(0)}(\rho, \varphi, z), \quad (8)$$

$$\Delta E_{vv} = V_{vv} = \langle v | \hat{V} | v \rangle,$$

где $v = \{n_p, |m|, n\}$ – набор квантовых чисел. Поправка к энергии имеет вид

$$\Delta E_{vv} = \frac{3\lambda_{n_p+1, |m|}^2}{R^2 H^2} \int \Psi_{v'}^{(0)*}(\rho, \varphi, z) z^2 \Psi_v^{(0)}(\rho, \varphi, z) \rho d\rho d\varphi dz. \quad (9)$$

Хотя интеграл в выражении (9) вычисляется численно, однако поправка ΔE_{gr} к энергии основного состояния может быть с большой точностью аппроксимирована следующим выражением:

$$\Delta E_{\text{gr}} = \frac{3\lambda_{1,0}^2}{R^2 H^2} (0.11\sqrt{H} + 1.56\sqrt{R} + 0.27\sqrt{HR}). \quad (10)$$

На рис.1 представлена зависимость квадратичной поправки от геометрических параметров конуса. Как видно из рисунка, в области малых значений радиуса основания ККТ поправка к энергии становится существенной. Следовательно, для больших значений параметра R и достаточно больших значений параметра H можно ограничиться применением адиабатического приближения для расчета энергетических уровней ККТ.

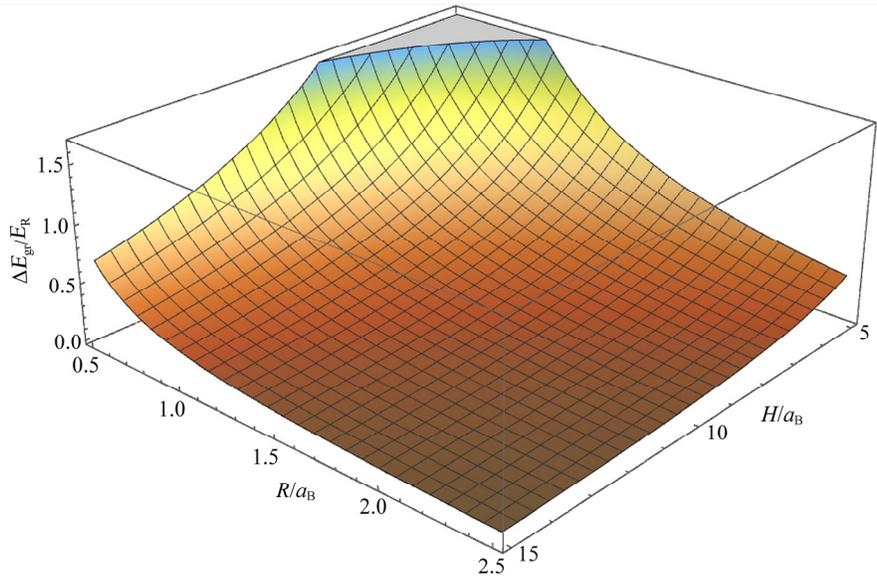


Рис.1. Зависимость квадратичной поправки к энергии основного состояния от параметров ККТ.

Отметим, что проблема нахождения энергетических состояний ККТ была рассмотрена также с помощью двух численных методов: метода конечных элементов [24–26] и итерационного алгоритма Арнольди [24, 27]. Рассмотрение задачи с помощью этих численных методов даст возможность оценить применимость вышерассмотренных аналитических методов.

Многие физические характеристики КТ определяются дипольным и квадрупольным моментами носителей заряда [28–30]. Асимметрия распределения электрона в направлении z может существенно повлиять на свойства электростатического поля, создаваемого электроном. При этом, благодаря асимметрии ККТ

вдоль оси z зависимость дипольного момента от высоты ККТ будет проявлять нелинейный характер. Поэтому интересно выявить зависимости электростатического дипольного момента

$$\mathbf{d} = \int \Psi(\rho, \varphi, z) e r \Psi(\rho, \varphi, z) dV \quad (11)$$

от геометрических параметров ККТ.

3. Результаты и их обсуждение

Для сравнения энергии основного и первого возбужденного уровней в адиабатическом приближении, адиабатическом приближении с квадратичной и кубической поправками и для двух вышеупомянутых численных методов приведены в табл.1.

Из табл.1 видно, что с увеличением отношения H/R отклонение адиабатического метода от точного значения становится меньше. Аналогичная картина наблюдается при использовании комбинированного метода адиабатического приближения с квадратичной и кубической поправками, с той лишь разницей, что эти методы дают хорошие результаты даже при относительно небольших значениях H/R . Отметим также, что значения, полученные численными методами, близки друг к другу.

Табл.1. Энергии основного состояния ($R = 0.5$) для адиабатического приближения, адиабатического приближения с квадратичной и кубической поправками, методов конечных элементов (МКЭ) и Арнольди

H/R	8	12	16	20	24	26
Адиабатическое приближение	29.794	28.216	27.329	26.749	26.335	26.022
Адиабатическое приближение с квадратичной поправкой	36.189	31.764	29.448	28.175	27.369	26.812
Адиабатическое приближение с кубической поправкой	36.811	33.150	30.096	28.533	27.589	26.956
МКЭ	38.375	34.225	32.075	30.735	29.800	29.111
Метод Арнольди	38.287	34.157	32.017	30.683	29.758	29.089

Из рис.2 видно, что плотность вероятности распределения электрона с учетом квадратичной поправки ближе к реальной, полученной методом конечных элементов. Однако, адиабатическое приближение качественно описывает распределение плотности вероятности электрона по направлению z . При этом

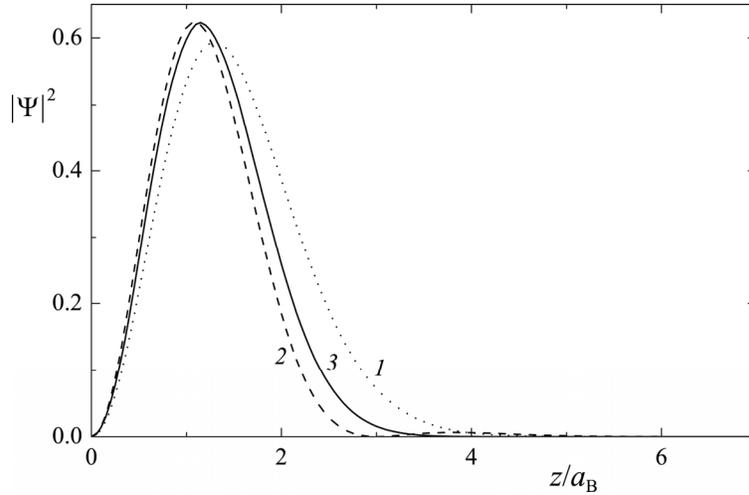


Рис.2. Плотность вероятности в z -направлении, вычисления на основе: 1 – адиабатического приближения, 2 – адиабатического приближения с квадратичной поправкой и 3 – МКЭ. Кривые приведены для основного состояния при следующих значениях параметров ККТ: $R = 1$, $H = 10$.

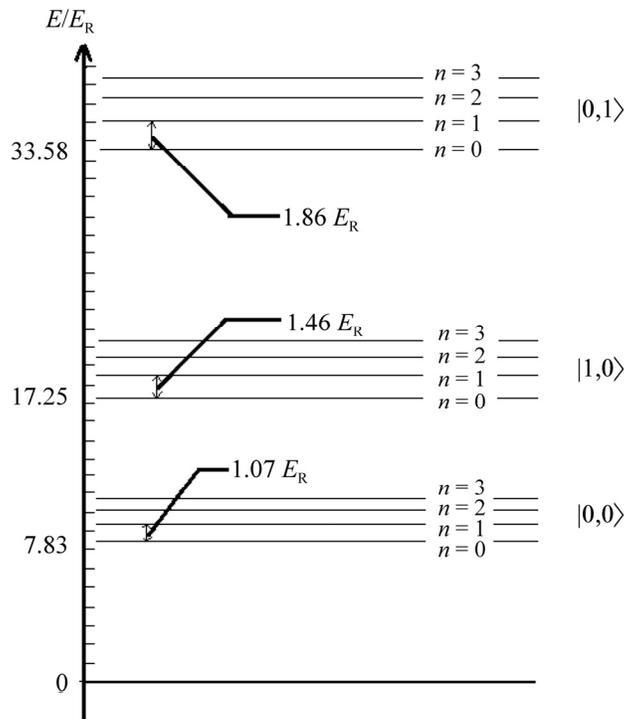


Рис.3. Схема энергетических уровней вытянутой ККТ.

волновую функцию в направлении z можно аппроксимировать следующим выражением (см. рис.2):

$$\chi_{\text{approx}}(z) = \frac{2}{\pi^{1/4} (HR^2)^{1/6}} z \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{HR^2} \right)^{2/9} z^2 \right]. \quad (12)$$

Перейдем к детальному рассмотрению энергетической структуры ККТ. На рис.3 изображена диаграмма энергетических уровней вытянутой ККТ с непроницаемыми стенками. Как видно из рисунка, каждому уровню энергии соответствует семейство подуровней размерного квантования в направлении z . Энергетическое расстояние между соседними уровнями энергии в данном семействе (квантовое число n) порядка одного ридберга или 5.833 мэВ, что соответствует терагерцовому диапазону.

На рис.4 изображены плотности вероятности распределения электрона в разрезе ККТ. Как видно из рисунка, с увеличением квантового числа n (рис.4а–с) область локализации электрона смещается от основания конуса в направлении z . Отметим также, что с увеличением квантового числа n появляются дополни-

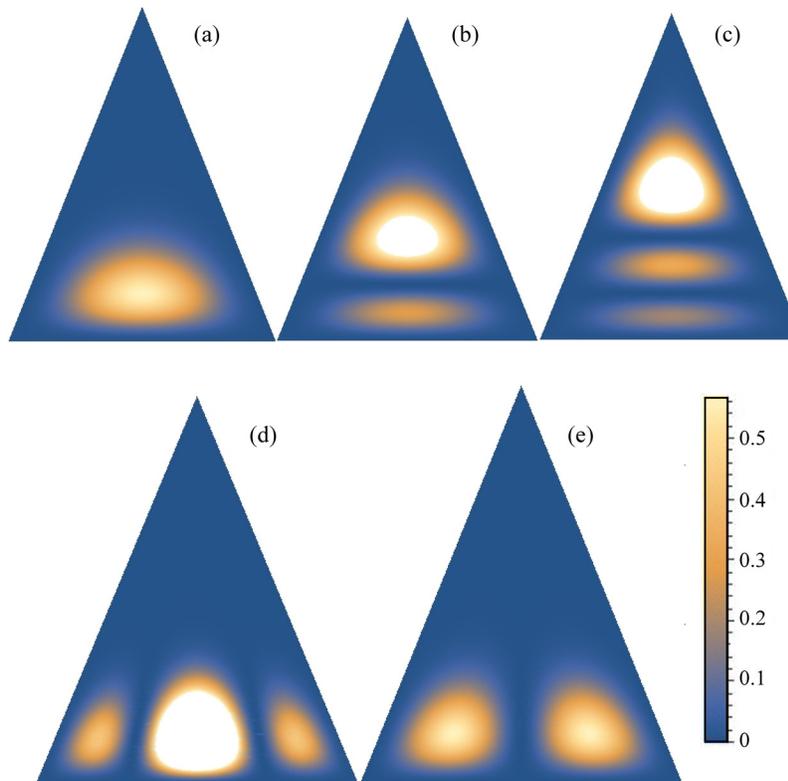


Рис.4. Плотность распределения вероятности электрона в разрезе ККТ: (a) $n_p = 0, m = 0, n = 0$, (b) $n_p = 0, m = 0, n = 1$, (c) $n_p = 0, m = 0, n = 2$, (d) $n_p = 0, m = 1, n = 0$ и (e) $n_p = 1, m = 0, n = 0$.

тельные максимумы плотности вероятности. Плотность распределения вероятности в разрезе ККТ для первых возбужденных уровней с $m = 1$ и $n_p = 1$ показаны на рис.4d и 4е, соответственно.

На рис.5 показана зависимость уровней энергии от H/R с фиксированным значением $R = 1$ для различных значений аксиального квантового числа. Как видно из рисунка, с увеличением отношения H/R энергия частицы уменьшается и в пределе стремится к энергии частицы в цилиндрической КТ с радиусом R . Очевидно, что для малых значений квантовых чисел различие между уровнями энергии в обоих случаях мало, а с увеличением квантового числа n различие становится существенным. Это объясняется тем фактом, что при увеличении квантового числа n область локализации смещается в сторону вершины ККТ (см. рис.4а–с), где область локализации меньше из-за конической формы. В случае же цилиндрической КТ область локализации не меняется.

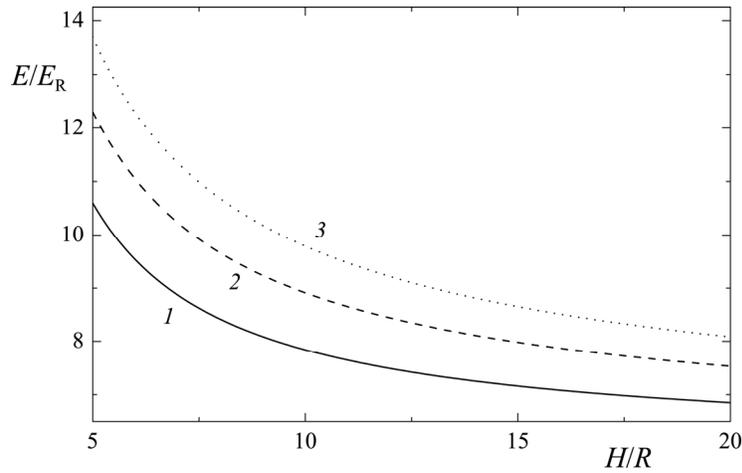


Рис.5. Зависимость энергии электрона в ККТ от H/R с фиксированным $R = 1$: 1 – $n = 0$, 2 – $n = 1$ и 3 – $n = 2$.

Отмеченные выше закономерности, связанные с симметрией структуры, отражают тот факт, что кривая дипольного момента электрона в ККТ не является линейной. Зависимости дипольного момента в направлении z от параметра H/R для различных значений радиусов основания представлены на рис.6. Как видно из рисунка, с увеличением параметра H/R значение дипольного момента монотонно растет.

При малых значениях H/R зависимость имеет слабовыраженный нелинейный характер, а с увеличением этого отношения зависимость z -компоненты дипольного момента становится сугубо линейной. Отметим, что в случае цилиндрической КТ эта зависимость является линейной. Можно констатировать, что с

увеличением отношения H/R эффект конической формы ослабевает и поэтому пропадает нелинейный характер зависимости z -компоненты дипольного момента.

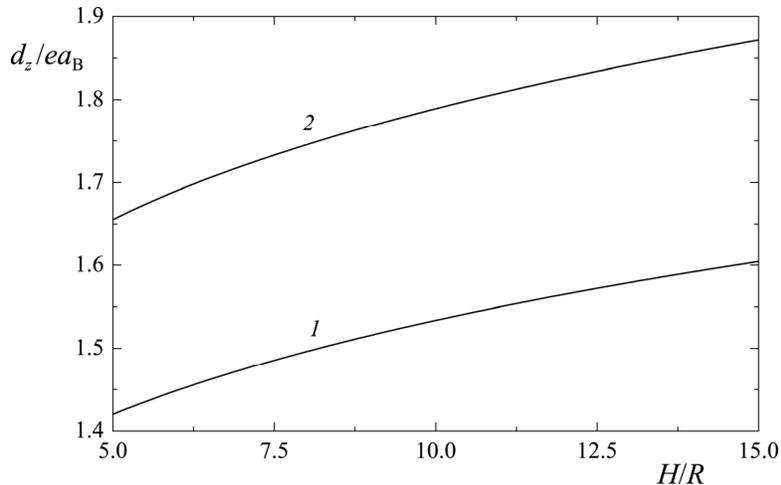


Рис.6. Зависимость дипольного момента в направлении z от параметра H/R .

4. Заключение

Таким образом, при рассмотрении электронных состояний в ККТ для более точного описания как энергетических уровней, так и волновых функций, необходимо учитывать следующие поправки в разложении эффективного потенциала для «медленной» подсистемы. В случае, когда отношение H/R принимает достаточно большие значения, адиабатический подход без поправок дает приемлемые результаты. Анализ аксиальных волновых функций показал, что с ростом аксиального квантового числа область локализации электрона смещается в сторону вершины ККТ. Для малых значений отношения H/R зависимость z -компоненты дипольного момента имеет нелинейный характер.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1C022 и Латвийской Национальной программы исследований в области материаловедения (IMIS2) (2014-2017)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lenz, R. Timm, H. Eisle, Ch. Hennig, S. Becker, R. Sellin, U. Pohl, D. Bimberg, M. Dahne. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5150 (2002).
2. A. Medvid, A. Mychko, V. Gnatyuk, S. Levytskyi, Y. Naseka. *Opt. Materials*, **32**, 836 (2010).

3. **A. Medvid, P. Onufrijevs, A. Mychko.** *Nanoscale Research Lett.*, **6**, 1 (2011).
4. **A. Medvid, P. Onufrijevs, R. Jarimaviciute-Gudaitiene, E. Dauksta, I. Prosycevas.** *Nanoscale Research Lett.*, **8**, 1 (2013).
5. **J. Huh, C. Hermannstädter, K. Akahane, H. Sasakura, N. Jahan, M. Sasaki, I. Suemene.** *Jap. J. Appl. Phys.*, **50**, 6 (2011).
6. **E. Kazaryan, L. Petrosyan, V. Shahnazaryan, H. Sarkisyan.** *Commun. Theoretical Physics*, **63**, 255 (2015).
7. **V. Lozovski, V. Piatnytsia.** *J. Comp. Theor. Nanoscience*, **8**, 2335 (2011).
8. **Д. Наурапетыан, А. Чалыан, Е. Казарян, Н. Саркисян.** *J. Nanomaterials*, **2015**, 6 (2015).
9. **Д. Наурапетыан, Е. Казарян, Н. Саркисян.** *Opt. Comm.*, **371**, 138 (2016).
10. **A. Gusev, O. Chuluunbaatar, S. Vinitzky, E. Kazaryan, H. Sarkisyan.** *J. Physics: Confer. Ser.*, **248**, 1 (2010).
11. **Д. Багдасарян, Д. Айрапетян, Э. Казарян.** *Известия НАН Армении, Физика*, **51**, 211 (2016).
12. **Д. Айрапетян, Э. Казарян.** *Известия НАН Армении, Физика*, **47**, 350 (2012).
13. **Д. Айрапетян, К. Двоян, Э. Казарян.** *Известия НАН Армении, Физика*, **42**, 227 (2007).
14. **R. Khordad, H. Bahramiyan.** *Optics and Spectroscopy*, **117**, 447 (2014).
15. **B. Vochorishvili, H. Beka.** *IOP Confer. Ser.: Materials Science and Engineering*, **6**, 012026 (2009).
16. **R. Melnik, M. Willatzen.** *Nanotechnology*, **15**, 1 (2003).
17. **C. Cornet, A. Schliwa, J. Even, F. Dore, C. Celebi, A. Letoublon, E. Mace, C. Paranthoen, A. Simon, P. M. Koenraad, N. Bertru, D. Bimberg, S. Loualiche.** *Phys. Rev. B*, **74**, 035312 (2006).
18. **Y. Liu, W. Lu, Z. Yu, B. Jia, Z. Xu, P. Lu, L. Han.** *J. Nonlinear Optical Physics & Materials*, **18**, 561 (2009).
19. **A. Andreev, J. Downes, D. Faux, E. O'Reilly.** *J. Appl. Phys.*, **86**, 297 (1999).
20. **G. Muralidharan.** *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**, 65 (2000).
21. **L. Seravalli, M. Minelli, P. Frigeri, P. Allegri, V. Avanzini, S. Franchi.** *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2341 (2003).
22. *Справочник по специальным функциям. Под ред. М. Абрамовица и И. Стигана. Москва, Наука, 1979.*
23. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** *Теоретическая физика. том 7. Москва, Наука, 1987.*
24. **В. Арутюнян, Д. Айрапетян, Д. Багдасарян.** *Известия НАН Армении, Физика*, **51**, 471 (2016).
25. **O. Zienkiewicz, R. Taylor, O. Zienkiewicz, R. Taylor.** *The Finite Element Method*, 3. London, McGraw-Hill, 1977.
26. **P. Craig.** *Phys. Rev. B*, **56**, 10404 (1997).
27. **V. Heinrich.** *Comp. Phys. Commun.*, **174**, 441 (2006).
28. **D. Baghdasaryan, D. Naourapetyan, E. Kazaryan.** *Physica B: Condensed Matter*, **479**, 85 (2015).
29. **S. Moonsub, P. Guyot-Sionnest.** *J. Chem. Phys.*, **111**, 6955 (1999).
30. **P.W. Fry, I.E. Itskevich, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick, J.J. Finley, J.A. Barker, E.P. O'Reilly, L.R. Wilson, I.A. Larkin, P.A. Maksym, M. Hopkinson, M. Al-Khafaji, J.P.R. David, A.G. Cullis, G. Hill, J.C. Clark.** *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 733 (2000).

ԿՈՆԱԿԱՆ ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԿԵՏ. ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԸ
ԵՎ ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՄՈՄԵՆՏԸ

Դ.Ա. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Դ.Բ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Է.Մ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. ՄԵԴՎԻԴ

Ադիաբատական մոտավորության շրջանակներում և գրգռումների տեսության հետ կոմբինացված մոտեցմամբ դիտարկված են էլեկտրոնային վիճակները կոնական քվանտային կետում: Կատարված են ստացված արդյունքների համեմատություն թվային մեթոդների հետ. վերջավոր տարրերի մեթոդի և Առնոլդիի մեթոդի հետ: Ստացված է էներգիայի ուղղման ինտերպոլյացիոն բանաձևը և դրա կախվածությունը կոնական քվանտային կետի երկրաչափական պարամետրերից: Համեմատված են տարբեր մեթոդներով ստացված ալիքային ֆունկցիաները և որոշված են տարբեր մեթոդների կիրառության սահմանները: Դիտարկված է դիպոլային մոմենտի z -բաղադրիչի կախվածությունը համակարգի երկրաչափական պարամետրերից:

CONICAL QUANTUM DOT: ELECTRONIC STATES AND THE DIPOLE MOMENT

D.A. BAGHDASARYAN, D.B. HAYRAPETYAN, H.A. SARKISYAN,
E.M. KAZARYAN, A. MEDVIDS

The electronic states in a conical quantum dot in the framework of the adiabatic approximation and the combined approach with the perturbation theory have been considered. The obtained results have been compared with the results of numerical methods – finite element method and the Arnoldi method. The interpolation formula for the energy correction has been revealed and its dependence on the geometric parameters of a conical quantum dot have been obtained. The wave functions obtained by the different methods have been compared and the range of applicability of different methods have been identified. The dependence of the z -component of the dipole moment on the geometric parameters of the structure have been considered.

УДК 538.945

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗВРАТНЫХ ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

В.О. ВАРДАНЯН, В.С. КУЗАНЯН, А.С. КУЗАНЯН*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 20 декабря 2016 г.)

Изучены условия возникновения возвратной сверхпроводимости в гранулярных сверхпроводниках. Приведены параметры синтеза керамических образцов состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$, результаты исследований их микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления. Получены образцы, которые воспроизводимо демонстрируют возвратную сверхпроводимость после десятков термоциклирований. Взаимосвязь между возникновением возвратной сверхпроводимости и содержанием кислорода в образцах не установлена.

1. Введение

Развитие науки, техники и современных технологий невозможно представить без широкого использования чувствительных инструментов измерений физических величин, к которым относятся детекторы, способные регистрировать одиночные фотоны. Среди однофотонных детекторов рекордными характеристиками обладают детекторы, работающие на границе сверхпроводящего перехода, так называемые TES (Transition Edge Sensor) детекторы [1–3]. В работе [4] предложена идея TES детектора на возвратных сверхпроводниках, обладающего рядом преимуществ по сравнению с детекторами на обычных сверхпроводниках. Возвратными называются сверхпроводники, в которых наблюдается переход из сверхпроводящего состояния в нормальное при температуре T_r , которая ниже критической температуры T_c сверхпроводящего перехода. В ряде работ приведены экспериментальные результаты исследований возвратной сверхпроводимости в различных сверхпроводящих системах [4–10]. Явление возвратной сверхпроводимости наблюдалось в соединениях $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$ [4], $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ [5], $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [6], $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{LnSrBaCu}_3\text{O}_x$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

[7, 8] и $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [9, 10]. По физической природе возникновения возвратной сверхпроводимости эти соединения можно разделить на две группы: магнитные и гранулярные. К группе магнитных возвратных сверхпроводников относятся соединения, содержащие магнитный элемент, например, $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (где $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{ и } \text{Dy}$), в которых распад куперовских пар происходит из-за локального магнитного момента. Вообще говоря, магнетизм и сверхпроводимость – проявление двух различных упорядоченных состояний, в которые соединения могут конденсироваться при низких температурах. Обычно эти состояния взаимоисключающие [11], они не существуют в одном и том же месте одного и того же образца. Исследования взаимосвязи этих состояний в последнее время были возобновлены в связи с открытием борокарбидов (LaNBC), которые являются антиферромагнетиками и сверхпроводниками при низких температурах [12]. Предполагается, что магнитное и сверхпроводящее упорядочение может сосуществовать в этих материалах в атомном масштабе [13].

Немагнитная природа возвратной сверхпроводимости была обнаружена в гранулярных сверхпроводящих системах. В этом случае возвратная сверхпроводимость обусловлена разрушением слабых джозефсоновских связей, вызванных увеличением межгранулярного туннельного сопротивления при низких температурах. К немагнитным возвратным сверхпроводникам можно отнести $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$, $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLnBaCu}_3\text{O}_x$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu} \text{ и } \text{Gd}$). При этом наименьшими значениями T_c и T_T обладает соединение $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$, а наибольшими – соединения $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{LnSrBaCu}_3\text{O}$. Наличие соединений с широким разбросом значений параметра T_T весьма привлекательно, так как открывает возможность для вариации в больших пределах рабочей температуры датчиков TES детекторов на возвратных сверхпроводниках.

В литературе имеются противоречивые сведения об обнаружении возвратной сверхпроводимости в соединении $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$. Одни авторы утверждают, что возможно получить образцы с возвратной сверхпроводимостью изменением в них содержания кислорода [7, 8], другие это не подтверждают [14].

Целью настоящей работы являлось исследование условий возникновения возвратной сверхпроводимости в гранулярных сверхпроводниках. В работе приведены параметры синтеза керамических образцов исходного состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$, результаты исследований их микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления.

2. Экспериментальная часть

Керамические образцы состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 2 мм синтезировались из порошков CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , La_2O_3 и CuO (SCI Engineered Materials, чистота 99.9%) методом твердофазной реакции на воздухе в муфельной печи Nabertherm N3C8. Предварительный отжиг порошков проводился при температуре 300°C в течение 10 час, а оксид лантана отжигался дополнительно 10 час при 1000°C .

Исходные оксиды в стехиометрическом соотношении перетирались в сапфировой ступке 2 час, затем 1 час перемешивались в спирте. Далее порошки отжигались при температуре 880°C в течение 10 час. После повторного перетирания порошки прессовались в таблетки, подвергались термообработке при 950°C 15 час и охлаждались до комнатной температуры 20 час. Номера образцов и температура третьей термообработки T_q , которая завершалась быстрым перемещением образцов из горячей печи в жидкий азот, приведены в табл.1.

Табл.1. Температура третьей термообработки образцов $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$

Состав	№	$T_q, ^\circ\text{C}$	Состав	№	$T_q, ^\circ\text{C}$
$\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$	1	–	$\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$	5	–
	1a	–		5a	–
	2	600		6	600
	2a	600		6a	600
	3	450		7	450
	3a	450		7a	450
	4	300		8	300
	4a	300		8a	300

Следует отметить, что синтез образцов проводили по схеме, аналогичной приведенной в работах [7, 8], так как нашей целью было воспроизведение условий получения образцов с возвратной сверхпроводимостью. Однако при температуре термообработки 950°C из образцов состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ вытекло некоторое количество жидкой фазы и они значительно уменьшились в диаметре. Образцы состава $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ сохранили свою форму и массу.

Образцы $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$ и $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ получали также методом твердофазного синтеза по стандартной технологии. Исходную смесь готовили из порошков Y_2O_3 , SrCO_3 , BaCO_3 и SrS (Alfa Aesar, чистота 99.95%). После

тщательного перемешивания смесь прокаливали при 900°C в течение 1.6 час, повторно измельчали, перемешивали и таблетизировали для второй термообработки, которую проводили по следующей схеме. Равномерный подъем температуры от комнатной до 950°C за 2.5 час, выдержка 0.5 час, понижение температуры до 650°C в течение 0.7 час, выдержка 1.3 час и понижение до комнатной температуры за 1.5 час. В результате термической обработки образцы состава $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$ теряли около 10% своего первоначального веса. Таблетки диаметром 4 мм и толщиной 1 мм использовались при исследованиях микроструктуры и температурной зависимости сопротивления, цилиндры диаметром 1 мм и высотой 3 мм предназначались для исследования сенсорных характеристик.

Температурная зависимость сопротивления образцов измерялась в интервале 2.8–300 К в рефрижераторе замкнутого цикла PT/ST 405 Cryomech Inc стандартным 4-х зондовым методом с использованием медных проводов при периодическом изменении направления измерительного тока для исключения паразитных напряжений. Морфология поверхности исследовалась сканирующим электронным микроскопом VEGA TS5130MM, рентгеновский микроанализ химического состава проводился энергодисперсионным анализатором INCA Energy 300.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Образцы состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$

3.1.1. Микроструктура образцов

Характерные микрофотографии поверхности образцов состава $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ приведены на рис.1. Можно видеть, что образцы, содержащие Ca и Sr, имеют различную гранулярную структуру. В образцах $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ есть гранулы двух основных типов. Большие гранулы размером ~20 мкм имеют вытянутую форму без четко очерченных плоских граней. Маленькие гранулы размером ~1 мкм имеют форму куба и плоские грани. Такое отличие позволяет предположить, что образцы, как минимум, двухфазны. Гранулы образцов $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ однотипные, с плоскими гранями, размерами 1–5 мкм и преимущественно кубической формы. Для обоих составов не наблюдалось ощутимой разницы в гранулярной структуре верхней и нижней поверхности образцов, контактировавших во время второй термообработки с воздухом или алундовой подставкой. Отметим также, что третья термообработка не изменяла микроструктуру образцов: изменение формы, размера гранул и появление микротрещин не наблюдалось.

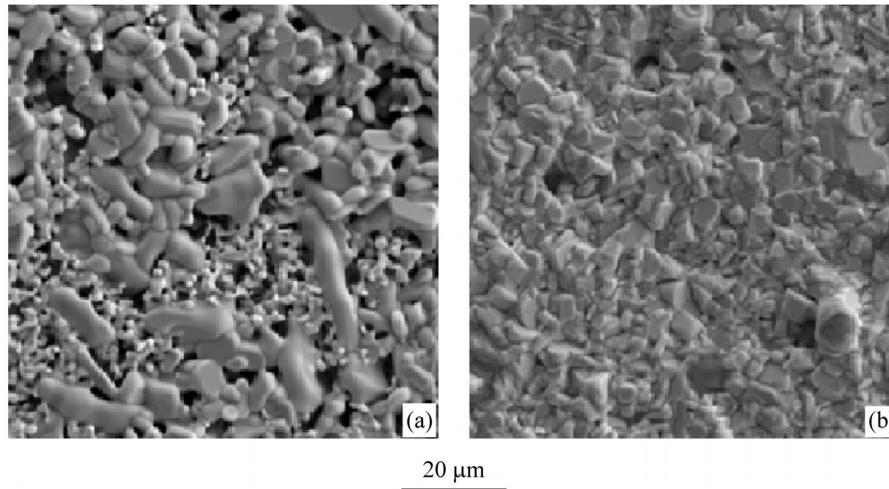


Рис.1. Микроструктура поверхности образцов (а) $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и (б) $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$, увеличение $\times 3000$.

3.1.2. Рентгеновский микроанализ

На всех образцах анализ произведен в пяти областях: I – в центре образца, II и IV, а также III и V – на взаимно противоположных краях образца. В колонках табл.2 и 3 указаны анализируемые элементы, концентрация элементов (C) в пяти областях поверхности образца и их среднее значение (C_{av}), дисперсия значений концентрации (C_d), определяемая как полуразность максимального и минимального значений C , индекс элементов в химической формуле (n) и рассчитанная в соответствии с формулой $\text{Ca}(\text{Sr})\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ дисперсия индекса (n_d).

Образец 1 по сравнению с начальным составом содержит мало La, очень мало Ba и много Cu. Отклонения концентрации большинства элементов от среднего значения по различным областям образца $\sim 10\%$. Только у Ba отклонения концентрации в процентном отношении значительно больше 10%, хотя абсолютные значения отклонений не сильно отличаются от остальных элементов. Состав образца 5 очень близок к номинальному при значительно меньших значениях параметров C_d и n_d , чем у образца 1. Приблизительно такими же характеристиками обладают и остальные образцы этих двух групп. Поэтому в табл.3 указаны только значения основного параметра n по всем элементам и химическая формула каждого образца. Для образца 6 приведены результаты анализа верхней (ба) и нижней (бб) поверхности, которые мало отличаются друг от друга.

Сравнивая химические формулы полученных образцов из табл. 3 со стехиометрическим составом можно заключить, что образцы 1–4 имеют разброс по

Табл.2. Данные рентгеновского микроанализа образцов 1 ($\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$) и 5 ($\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$)

Химич. элемент	C, ат%						C_d	n	n_d
	Область анализа								
	I	II	III	IV	V	C_{av}			
Образец 1									
Sr	9.36	9.84	9.32	8.32	9.7	9.308	0.76	1.21	0.1
La	5.79	5.16	6.1	7.44	5.2	5.938	1.14	0.77	0.15
Ba	3.17	2.75	3.29	4.48	2.45	3.228	1.02	0.42	0.13
Cu	34.5	34.79	33.92	33.03	34.48	34.14	0.88	4.44	0.11
O	47.18	47.46	47.37	46.74	48.16	47.38	0.71	6.16	0.09
Образец 5									
Ca	6.38	7.64	6.23	7.37	7.18	6.96	0.71	0.91	0.09
La	8.83	8.78	9.08	8.56	8.66	8.78	0.26	1.14	0.03
Ba	7.84	7.44	7.78	7.4	7.35	7.56	0.25	0.98	0.03
Cu	25.15	24.07	24.26	24.72	24.28	24.5	0.54	3.18	0.07
O	51.79	52.06	52.64	51.95	52.52	52.19	0.43	6.79	0.06

содержанию Sr, La и Ba как в меньшую, так и в большую сторону. Содержание Cu превосходит стехиометрическое значение во всех образцах. Образцы 1 и 2 содержат почти одинаковое количество кислорода, хотя первый не подвергался закаливанию, а второй закаливался от самой высокой температуры ($T_q = 600^\circ\text{C}$). Образцы 5–8 не имеют большого разброса содержания Ca, La и Ba. Содержание Cu превосходит стехиометрическое значение, но в меньшей степени, чем у образцов 1–4. Индекс кислорода $n = 6.71$, одинаковый в образцах ба и 8, хотя первый образец закаливался от 600°C , а второй – от 300°C .

Можно заключить, что данные табл.3 и 1 не выявляют четкой зависимости содержания кислорода в образцах от температуры, с которой в процессе третьей термообработки проводилось закаливание образцов.

Табл.3. Состав образцов 1–8 после третьей термообработки

№	<i>n</i>						Химическая формула
	Sr	Ca	La	Ba	Cu	O	
1	1.21		0.77	0.42	4.4	6.15	$\text{Sr}_{1.21}\text{La}_{0.77}\text{Ba}_{0.42}\text{Cu}_{4.4}\text{O}_{6.15}$
2	1.13		0.81	0.53	4.39	6.13	$\text{Sr}_{1.13}\text{La}_{0.81}\text{Ba}_{0.53}\text{Cu}_{4.39}\text{O}_{6.13}$
3	0.87		1.06	1.09	3.77	6.21	$\text{Sr}_{0.87}\text{La}_{1.06}\text{Ba}_{1.09}\text{Cu}_{3.77}\text{O}_{6.21}$
4	0.81		1.08	1.12	3.66	6.32	$\text{Sr}_{0.81}\text{La}_{1.08}\text{Ba}_{1.12}\text{Cu}_{3.66}\text{O}_{6.32}$
5		0.91	1.14	0.98	3.18	6.78	$\text{Ca}_{0.91}\text{La}_{1.14}\text{Ba}_{0.98}\text{Cu}_{3.18}\text{O}_{6.78}$
6a		0.87	1.08	1.01	3.33	6.71	$\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{1.08}\text{Ba}_{1.01}\text{Cu}_{3.33}\text{O}_{6.71}$
6b		1.02	1.07	0.96	3.26	6.69	$\text{Ca}_{1.02}\text{La}_{1.07}\text{Ba}_{0.96}\text{Cu}_{3.26}\text{O}_{6.69}$
7		0.87	1.12	0.97	3.26	6.78	$\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{1.12}\text{Ba}_{0.97}\text{Cu}_{3.26}\text{O}_{6.78}$
8		1.05	1.12	0.97	3.15	6.71	$\text{Ca}_{1.05}\text{La}_{1.12}\text{Ba}_{0.97}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_{6.71}$

3.1.3. Температурная зависимость сопротивления

Температурная зависимость сопротивления образцов приведена на рис.2–4. Отметим, что условия закаливания и величина пропускаемого через образец тока I_m , который изменялся в пределах 0.3–30 мА, оказывают значительное влияние на $R(T)$ -зависимость как в $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ так и $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ образцах. На рис.2 приведены $R(T)$ -зависимости образцов 1–4, полученные при $I_m = 0.3$ мА. Образец 2, закаленный от 600°C, имеет полупроводниковый характер $R(T)$. Образцы 1, 3 и 4 проявляют слабый металлический ход сопротивления с последующим переходом в сверхпроводящее состояние при температурах 40–20 К, причем наименьшей критической температурой обладает не подвергнутый закаливанию образец. На вставке рис.2 показана $R(T)$ -зависимость данного образца при температурах ниже 25 К. Можно утверждать, что ниже 10 К образец частично переходит в нормальное состояние, т. е. мы наблюдаем возвратную сверхпроводимость. Такими же свойствами обладает образец 3, закаленный от 450°C, тогда как в образце 4 ($T_q = 300^\circ\text{C}$) данная особенность проявляется слабо.

Температурные зависимости сопротивления образцов $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ представлены на рис.3. Возвратное сопротивление проявляется на всех образцах 5–8а при $I_m = 0.3$ мА (рис.3а). Двугорбый характер сверхпроводящего перехода незакаленного образца 5 свидетельствует о его двухфазности, что предполагалось

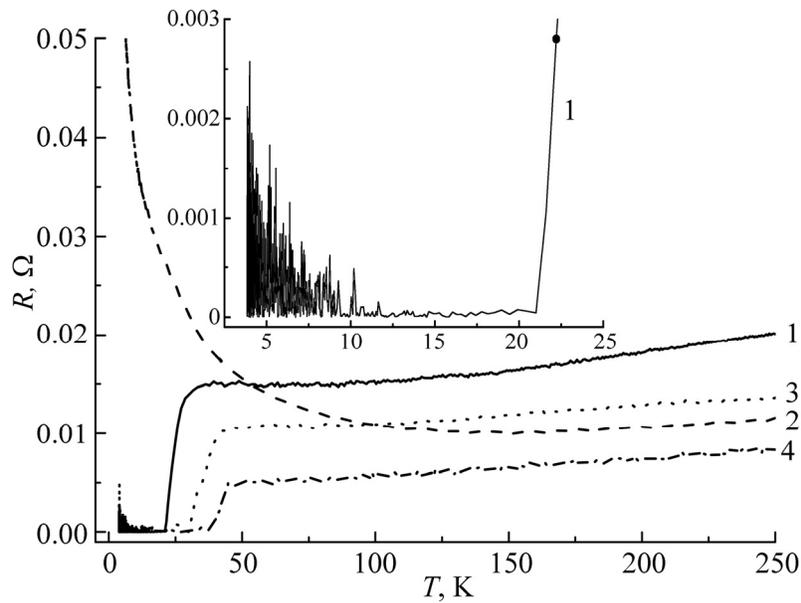


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ образцов 1–4. На вставке показана $R(T)$ -зависимость образца 1 при температурах ниже 25 К.

нами выше по результатам электронной микроскопии. Закаливанию от 600°C смещает температуру сверхпроводящего перехода в область низких температур (образец б), закаливанию от 450°C (образец 7) и 300°C (образец 8а) несколько повышает T_c . В остальном вид зависимости $R(T)$ не претерпевает значительных изменений в результате третьей термообработки.

Значительные изменения вида кривых $R(T)$ наблюдаются при увеличении измерительного тока. На рис. 3b приведены зависимости $R(T)$, полученные при $I_m = 10$ мА. Можно видеть, что возвратное сопротивление при температурах ниже сверхпроводящего перехода не обнаруживается. Более того, образец б не переходит в сверхпроводящее состояние вплоть до нижнего предела измерений 2.8 К. Очевидно, что в данном образце критический ток меньше 10 мА и сверхпроводимость подавляется. Тогда как в образцах 5, 7 и 8а увеличение I_m приводит к преодолению сопротивления, обусловленного межгранулярными слабыми связями, и образцы остаются сверхпроводниками в области низких температур. Отметим также, что образцы, демонстрирующие возвратную сверхпроводимость, не теряют своих свойств после нескольких десятков термоциклирований и измерений при различных значениях I_m , что указывает на возможность их использования в датчиках TES детекторов.

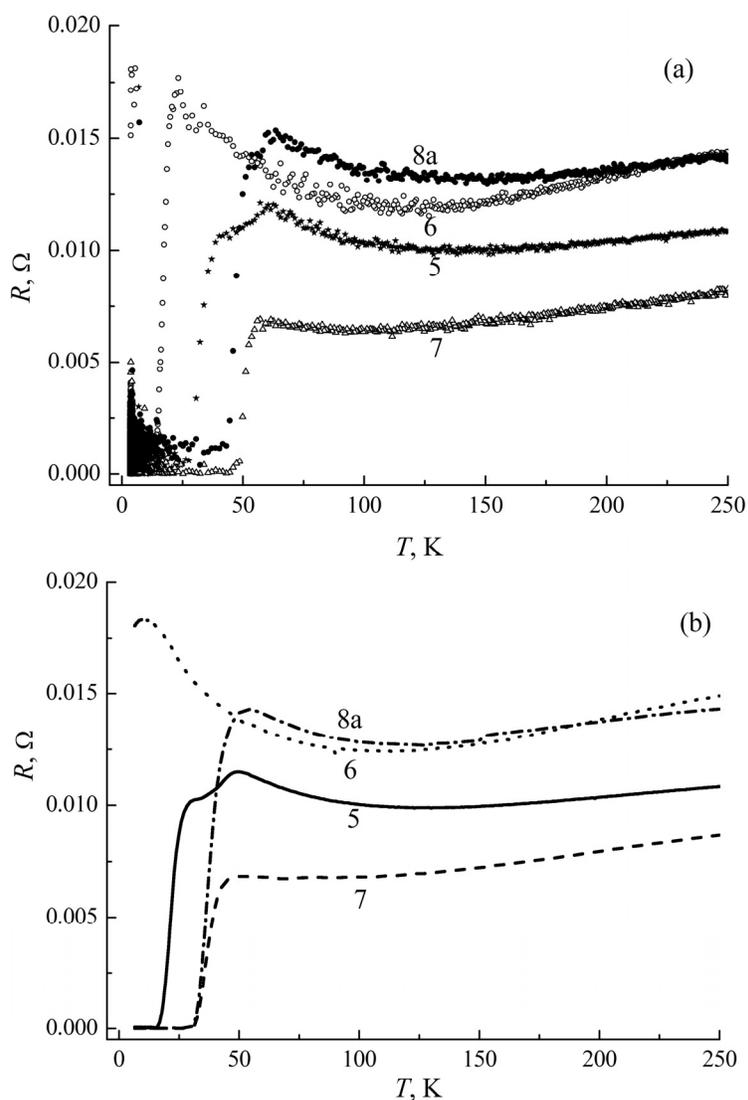


Рис.3. Температурная зависимость сопротивления $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ (образцы 5–8a) при (a) $I_m = 0.3$ мА и (b) $I_m = 10$ мА.

3.2. Образцы состава $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$

Данные по микроструктуре, фазовому и элементному составам образцов данной композиции приведены в нашей предыдущей работе [4]. Здесь обсудим результаты измерений температурной зависимости сопротивления трех образцов, синтезированных по одной и той же, описанной выше технологии. На рис.4 приведена зависимость $R(T)$ образцов 521.1 и 521.2.

Образец 521.2 достигает нулевого сопротивления при 25 К и при дальнейшем понижении температуры остается в сверхпроводящем состоянии. Образец 521.1 демонстрирует возврат в нормальное состояние после достижения нулевого сопротивления при 40 К. Зависимость $R(T)$ образца 522.2, полученного при таких же условиях синтеза, что и 521.1, также свидетельствует о наличии возвратной сверхпроводимости, но не столь выражено, как температурная зависимость сопротивления образца 521.1. Можно предположить, что отсутствие повторяемости свойств образцов $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$ обусловлено значительным изменением их начальной массы в процессе синтеза, которое при одинаковых условиях синтеза может приводить к небольшим отличиям элементного состава. Такая разница может не обнаруживаться методами анализа, но быть ответственной за отличие физических свойств, в частности, наличия или отсутствия возвратной сверхпроводимости.

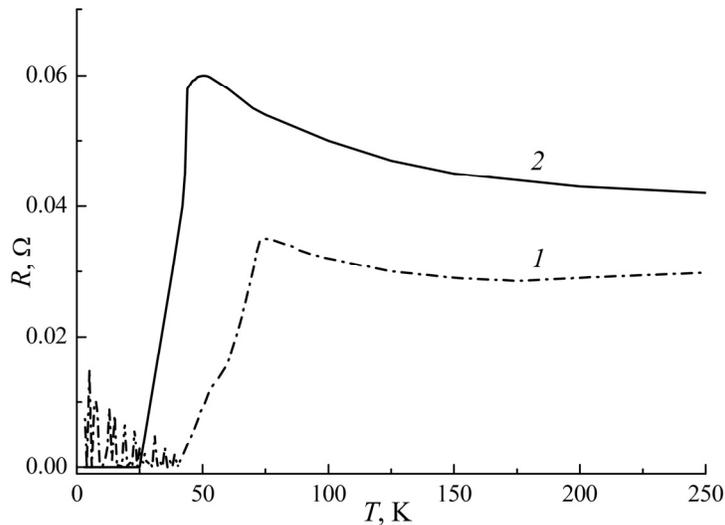


Рис.4. Температурная зависимость сопротивления образцов $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_6\text{Se}$: 1 – 521.1 и 2 – 521.2.

4. Заключение

Синтезированы и исследованы сверхпроводящие керамические образцы $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$ с разным содержанием кислорода при использовании различных условий термообработки. Практически все образцы многофазные. В образцах $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ и $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ наблюдалась возвратная сверхпроводимость, которая подавлялась при увеличении пропускаемого через образец тока до 10 мА. Образцы $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$, синтезированные

при одинаковых условиях, могут обладать свойством возвратной сверхпроводимости или оставаться сверхпроводящими при понижении температуры от T_c вплоть до 2.8 К.

Обсуждена взаимосвязь микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления образцов. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейших исследованиях условий получения гранулярных возвратных сверхпроводников.

Синтез и исследование возвратных сверхпроводников интересны как сами по себе, так и в плане применения их в датчиках TES детекторов. С этой точки зрения интерес представляют образцы как с высокими значениями параметра T_T (экономичные условия работы детектора), так и с низкими (меньший уровень температурных шумов).

Авторы выражают благодарность А.М. Гуляну за помощь в проведении экспериментов и полезные замечания.

Работа была поддержана фондом ANSEF (грант № condmatex 4125).

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.D. Irwin.** Scientific American, **295**, 86 (2006).
2. **T. Yamashita, S. Miki, H. Terai, Z. Wang.** Optics Express, **21**, 27177 (2013).
3. **G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolevski.** Appl. Phys. Lett., **79**, 705 (2001).
4. **A.M. Gulian, V. Nikoghosyan, J. Tollaksen, V. Vardanyan, A. Kuzanyan.** Physics Procedia, **67**, 834 (2015).
5. **T.H. Lin, X.U. Shao, M.K. Wu, P.H. Horn, X.C. Jin, C.W. Chu, N. Evans, R. Bayuzick.** Phys. Rev. B, **29**, 1493 (1984).
6. **S.M. Kazakov, C. Chaillout, P. Bordet, J.J. Capponi, M. Nunez-Regueiro, A. Rysak, J.L. Tholence, P.G. Radaelli, S.N. Putilin, E.V. Antipov.** Nature, **390**, 148 (1997).
7. **M. Akinaga, T. Hashiguchi.** Physika C, **235–240**, 2985 (1994).
8. **M. Akinaga.** Physika C, **282–287**, 1139 (1997).
9. **R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Dhar, K.V. Gopalakrishnan, L.C. Gupta, C. Godart, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan.** Phys. Rev. Lett., **72**, 274 (1994).
10. **R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr, T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida.** Nature, **367**, 252 (1994).
11. Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials. T. Matsubara, A. Kotani (Eds.). Springer, Berlin, 1984.
12. **B.K. Cho, P.C. Canfield, D.C. Johnston.** Phys. Rev. B, **52**, R3844 (1995).
13. **H. Esaki, H. Takagi, R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J.O. Lee, S. Uchida.** Phys. Rev. B, **50**, 647 (1994).
14. **S. Venkatesh, P. Srivastava, N.L. Saini, K.B. Garg, G.L. Dwivedi.** Phys. Stat. Sol. (a), **158**, 545 (1996).

ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԴԱՐՁԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶՈՒՄ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Վ.Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են վերադարձային գերհաղորդականության առաջացման պայմանները հատիկավոր գերհաղորդիչներում: Ներկայացված են $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ և $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$ պղնձի բարդ օքսիդների խեցե նմուշների սինթեզման պայմանները, միկրոկառուցվածքի, տարրային կազմի և դիմադրության ջերմաստիճանային կախվածության հետազոտման արդյունքները: Ստացվել են նմուշներ որոնք վերարտադրելիորեն ցույց են տալիս վերադարձային գերհաղորդականություն տասնյակ ջերմացիկլումից հետո: Վերադարձային գերհաղորդականության առաջացման և նմուշներում թթվածնի պարունակության միջև փոխկապակցվածություն չի հաստատվել:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF RE-ENTRANT OXIDE
SUPERCONDUCTORS

V.O. VARDANYAN, V.S. KUZANYAN, A.S. KUZANYAN

Conditions for the occurrence of re-entrant superconductivity in granular superconductors are studied. Synthesis parameters of the ceramic samples $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$, $\text{SrLaBaCu}_3\text{O}_x$ and $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Se}_z$ compositions, research results of their microstructure, elemental composition and temperature dependence of the resistance are presented. Samples which reproducibly exhibit re-entrant superconductivity after tens of thermal cycling are obtained. The relationship between the occurrence of re-entrant superconductivity and oxygen content in the samples was not established.

УДК 541.14

ФМР И ЭПР В НАНОКОМПОЗИТАХ Ni@C: РАЗМЕРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Э.Г. ШАРОЯН¹, А.А. МИРЗАХАНИЯН¹, А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹,
А.Н. КОЧАРЯН², А.С. МАНУКЯН^{1*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²California State University, Los Angeles, USA

*e-mail: manukyan.ipr@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 декабря 2016 г.)

Исследованы однодоменные наночастицы никеля, капсулированные в углеродной оболочке, наноккомпозиты Ni@C, в зависимости от размеров и концентрации Ni в углероде. Получены наночастицы Ni, усредненные диаметры которых меняются в широком интервале 4–45 нм, а концентрации Ni в C в пределах 2–12 вес%. Для получения наноккомпозитов Ni@C синтезированы твердые растворы фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин (NiPc)_x(H₂Pc)_{1-x}, где $0 \leq x \leq 1$, и проведен твердофазный пиролиз этих соединений. В спектрах ФМР при комнатной температуре в случае ультрадисперсных наночастиц Ni (1–10 нм – интервал квантовых точек) обнаружен значительный сдвиг резонансного поля и уширение резонансной линии поглощения. Данные интерпретированы с учетом существенного вклада поверхностной магнитной анизотропии, магнитное поле которой намного превосходит магнитное поле объемной анизотропии.

1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи многочисленными возможными практическими применениями. В частности, они могут быть использованы в биомедицине, спинтронике, как катализаторы, сенсоры, суперконденсаторы и т. д. [1–9]. Для применений значительный интерес представляют магнитные наночастицы металлов, капсулированные в углеродной (графитоподобной) оболочке M@C, т. к. углеродная матрица химически и термически стабильна. Углеродная оболочка не только предохраняет наночастицы металлов от окисления, но и защищает их от агрегации. Кроме того, углерод является биосовместимым материалом.

Для получения наночастиц металлов в различных углеродных матрицах мы разработали метод, основанный на твердофазном пиролизе металл-органических соединений. Метод простой, одностадийный, безопасный и экономичный. Результаты твердофазного пиролиза поликристаллических порошков металл-

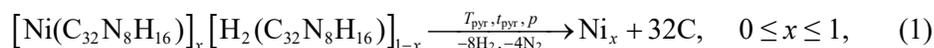
фталоцианинов МРс [$M(C_{32}N_8H_{16})$, $M = Ni, Cu, Fe, Co$ и Zn] представлены в работах [10–12]. Мы также разработали метод твердофазного пиролиза безметалльного фталоцианина H_2Pc [$H_2(C_{32}N_8H_{16})$]. При твердофазном пиролизе поликристаллических образцов получены углеродные микросферы, состоящие из нанографитовых кристаллитов и аморфного углерода [13–15]. Варьирование параметрами твердофазного пиролиза и разбавление порошков металл-фталоцианинов безметалльным фталоцианином дают уникальную возможность получать наночастицы металлов с размерами от 1 до 200 нм. При этом атомная концентрация металла в углероде меняется от 0 до 3 ат%. Одной из задач настоящей работы было получение твердых растворов $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$.

Наночастицы Ni, капсулированные в углеродной матрице – нанокompозиты Ni@C, исследовались в работах [16–24]. Несмотря на немалое число работ, отсутствует систематическое исследование магнитных свойств наночастиц никеля в зависимости от размеров и концентрации металла. В настоящей работе, благодаря пиролизу твердых растворов $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, изменяя состав растворов x и параметры пиролиза (температуру, время и давление), мы получили нанокompозиты Ni@C, в которых средний размер наночастиц никеля (диаметр) распределен в интервале 4–45 нм. Исследованный нами интервал размеров наночастиц Ni включает также диапазон 1–10 нм, который относится к квантовым точкам, где необходим учет квантовых состояний и поверхностных эффектов, в частности, поверхностной магнитной анизотропии, которая приводит к усилению эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} .

Магнитные свойства образцов исследованы методами ферромагнитного и электронного парамагнитного резонансов – ФМР и ЭПР. Исследованы зависимости параметров ФМР и ЭПР от концентрации и размеров наночастиц никеля. Выявлено влияние поверхностной магнитной анизотропии на параметры ФМР в случае ультрадисперсных наночастиц Ni.

2. Методика эксперимента

Ранее мы исследовали твердофазный пиролиз порошков фталоцианина никеля NiPc [$Ni(C_{32}N_8H_{16})$], в результате которого были получены наночастицы никеля в различных углеродных матрицах [10, 11]. Атомное содержание никеля при этом составляет 3 ат% (12 вес%). Мы также выявили, что при твердофазном пиролизе безметалльного фталоцианина H_2Pc [$H_2(C_{32}N_8H_{16})$] образуются углеродные микросферы, состоящие из нанографитовых кристаллитов и аморфного углерода [13]. В настоящей работе нами получены твердые растворы фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$. Твердофазный пиролиз этих твердых растворов можно представить в виде следующей химической реакции:



где T_{pyr} – температура пиролиза, t_{pyr} – время пиролиза и p – давление в реакционной ампуле. Условия пиролиза для всех исследованных образцов, кроме образца $S_{2.5}$, были одинаковыми: $T_{\text{pyr}} = 700^\circ\text{C}$, $t_{\text{pyr}} = 30$ мин. С целью получения наночастиц с малыми размерами, но с высокой концентрацией никеля, время пиролиза образца $S_{2.5}$ было выбрано значительно меньше 30 мин. Для получения наночастиц с большими размерами время пиролиза образца S^*_3 было 300 мин.

Нетрудно также получить соотношение, которое связывает концентрацию никеля в полученных соединениях, выраженную в атомных процентах c_{Ni} , с значениями x , используемыми в реакции (1):

$$c_{\text{Ni}} = \frac{x}{32 + x} 100 \text{ ат}\% . \quad (2)$$

Синтезирован широкий набор образцов с атомными концентрациями c_{Ni} , равными 0, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 и 3 ат%. Следует отметить, что распределение наночастиц никеля в углеродной матрице не упорядоченное, но достаточно равномерное. Усредненные значения концентрации никеля, взятые по разным участкам образца $\langle c_{\text{Ni}} \rangle$, с точностью до 10% совпадают с расчетными значениями по формуле (2). Образцы с соответствующими атомными концентрациями далее будут обозначены $S_0, S_{0.5}, S_{0.75}, S_1, S_{1.5}, S_2, S_{2.5}, S_3$ и S^*_3 . Соответствующие этим образцам весовые проценты равны 0, 2, 3, 4, 6, 8, 10 и 12 вес%. Средние размеры наночастиц никеля $\langle d \rangle$ составляют 0, 4, 6, 17, 20, 23, 12, 26 и 45 нм.

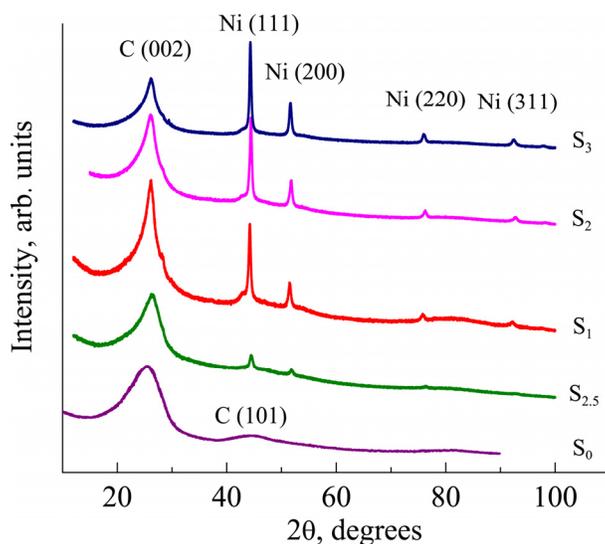


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры образцов $S_0, S_1, S_2, S_{2.5}$ и S_3 .

Элементный состав и размеры полученных наночастиц были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Tecnai F20 Supertwin и энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора INCA Energy 300. Структура нанокомпозитов определялась с помощью рентгеновского дифрактометра X'PERT PRO (излучение $\text{CuK}\alpha$).

Ферромагнитные характеристики наночастиц никеля, а также парамагнетизм углеродной матрицы были измерены при 300 К по стандартной схеме на радиоспектрометре ЭПР X-диапазона с фиксированной частотой возбуждения $\omega_0 = 9.3$ ГГц при подстройке внешнего магнитного поля. Зарегистрированные сигналы представляют собой первую производную кривой поглощения, а ширины линий – расстояние между пиками первой производной $\Delta H_{\text{FMR}} \equiv \Delta H_{\text{pp}}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные исследования. Рентгеновская дифракция и электронная микроскопия

На рис.1 представлены рентгенодифракционные спектры образцов, полученные при комнатной температуре. В них присутствуют пики от Ni и C: широкий пик около 26° соответствует графитоподобной углеродной структуре, узкие пики соответствуют нанокристаллам никеля с гранцентрированной кубической решеткой. Из рисунка следует, что при увеличении концентрации никеля резко возрастает степень графитизации углерода.

На ПЭМ изображениях (рис.2) представлены наночастицы Ni, близкие к сферической форме и покрытые графитоподобной оболочкой, которая предохраняет их от окисления и агрегации.

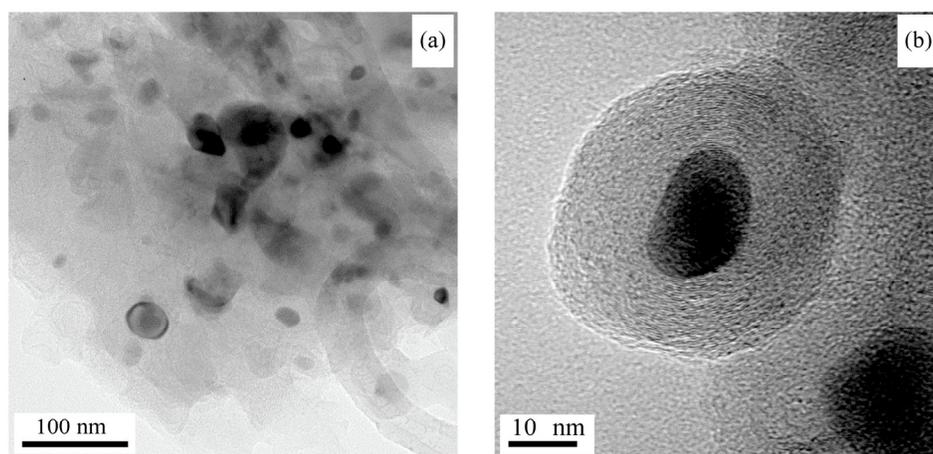


Рис.2. ПЭМ изображения нанокомпозитов Ni@C. Образец S₂.

3.2. Зависимость параметров ФМР и ЭПР от концентрации и размеров наночастиц никеля. Вклад поверхностной магнитной анизотропии

На рис.3 представлены спектры ФМР и ЭПР нанокompозитов Ni@C образцов. Концентрация никеля меняется от 0 до 3 ат%. Узкий сигнал в спектрах – сигнал ЭПР, который обусловлен углеродной матрицей и, очевидно, неспаренными π -электронами в графитовых кристаллитах, которые заполняют углеродные микросферы [13–15]. Широкий сигнал – сигнал ФМР, обусловленный d -электронами никеля в нанокompозитах Ni@C. Образцы S_0 , которые не содержат никель ($c_{Ni} = 0$), обладают интенсивным сигналом ЭПР $\sim 5 \times 10^{19}$ спин/г и очень узкой шириной сигнала (1 Э). Однако, при наличии никеля в образцах в нанокompозитах Ni@C даже при малых концентрациях никеля c_{Ni} имеет место резкое падение интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Эти изменения представлены на рис.4b. При концентрации никеля 1.5–2 ат% интегральная интенсивность узкого сигнала практически равна нулю, при этом ширина линии уширяется сравнительно немного от 1 до 3.5 Э при изменении концентрации никеля от 0 до 1.5 ат%, соответственно. Этот эффект является результатом взаимодействия наночастиц никеля с углеродной матрицей, а именно: он обусловлен переносами электронов из графитоподобной углеродной оболочки в наночастицы никеля. Очевидно, что эти переходы обуславливают уменьшение концентрации неспаренных π -электронов, в результате чего исчезает узкий сигнал ЭПР при c_{Ni} в интервале 1.5–2 ат%.

На рис.4a представлены зависимости основных параметров спектров

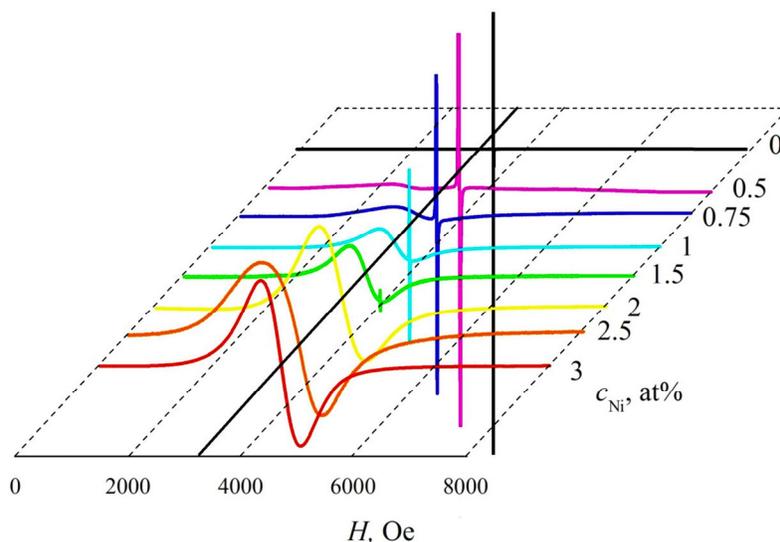


Рис.3. Спектры ФМР и ЭПР, измеренные в X-диапазоне, в зависимости от атомарной концентрации никеля c_{Ni} .

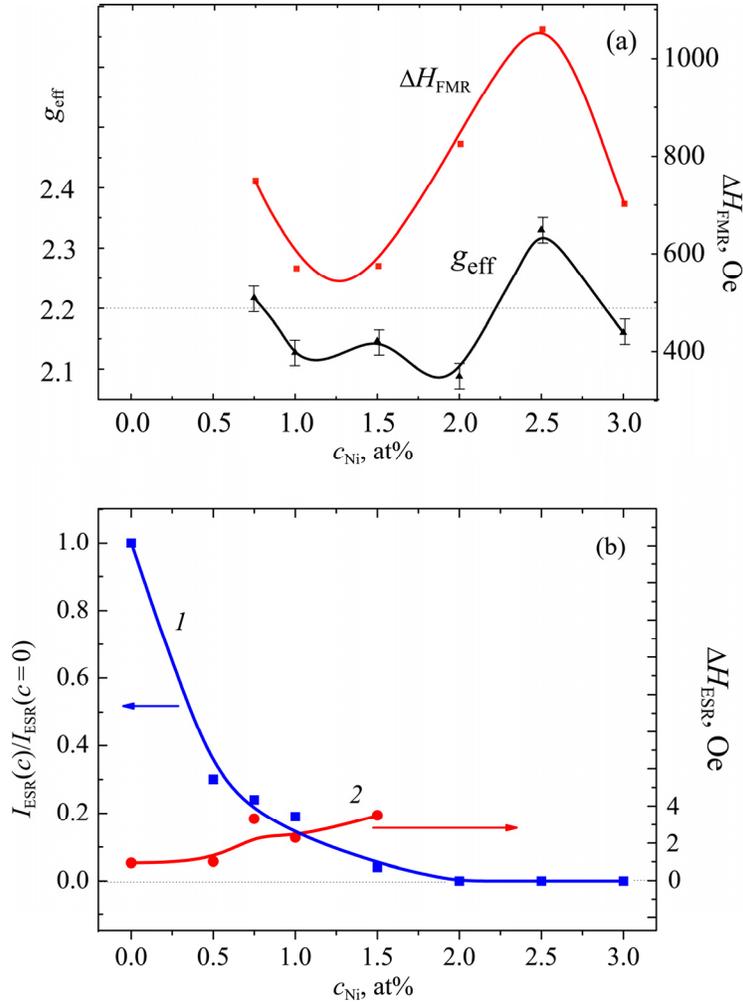


Рис.4. Зависимость параметров спектров (а) ФМР и (б) ЭПР от концентрации никеля.

ФМР в нанокompозитах Ni@C: эффективного g -фактора и ширины линии ФМР от концентрации никеля, а на рис.5 зависимость этих параметров от среднего диаметра наночастиц никеля. Известно, что массивный образец никеля – это классический ферромагнитный металл с температурой Кюри 631 К, g -фактор которого равен 2.22 ± 0.02 [25]. Для поликристаллических массивных ферромагнетиков резонансное поле H_{res} может быть представлено как $H_{res} = (\omega/\gamma) - H_i$, где H_i – эффективное внутреннее поле, $\omega = 2\pi f_m$ и $\gamma = 2\pi g\mu_B/h$ [26]. В кубических системах магнитокристаллическая анизотропия $H_i = -2K_1/M_S = H_a$. Так как для никеля K_1 отрицательная и H_a положительная величины, это сдвигает резонанс в меньшее поле. Для никеля $H_a = 103$ Э [27]. ФМР в наночастицах отличается от ФМР мо-

нокристаллов тем, что резонансные значения поля смещены относительно его величины в монокристаллах и резонансные линии имеют большую ширину, чем в монокристаллах. Эффективное поле B_{eff} , которое действует на однодоменную частицу, равно [28, 29]:

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + B_d + B_a, \quad (3)$$

где B_{app} – внешнее магнитное поле, B_d – размагничивающее поле и B_a – поле магнитокристаллической анизотропии. Поля B_a и B_d определяют не только величину эффективного g -фактора [25, 28], но также являются основными механизмами, определяющими ширину линии ФМР [30–32]. В случае почти сферических наночастиц ширина сигнала ФМР определяется как $\Delta H = 4K_a/\pi M$, где M – намагниченность насыщения на 1 см^3 и K_a – константа магнитокристаллической анизотропии [31]. Из рис.4а и 5 видно, что в ультрадисперсных наночастицах никеля (образцы $S_{2.5}$ и $S_{0.75}$) имеет место заметный рост эффективного g -фактора – g_{eff} , обусловленный смещением резонансного поля, и уширение линии ФМР поглощения.

Сдвиг ферромагнитного резонансного поля в образце $S_{2.5}$ четко виден на спектрах ФМР (рис.6). Мы полагаем, что заметное смещение и уширение сигнала ФМР обусловлено вкладом поверхностной анизотропии, которая значительна в ультрадисперсных наночастицах.

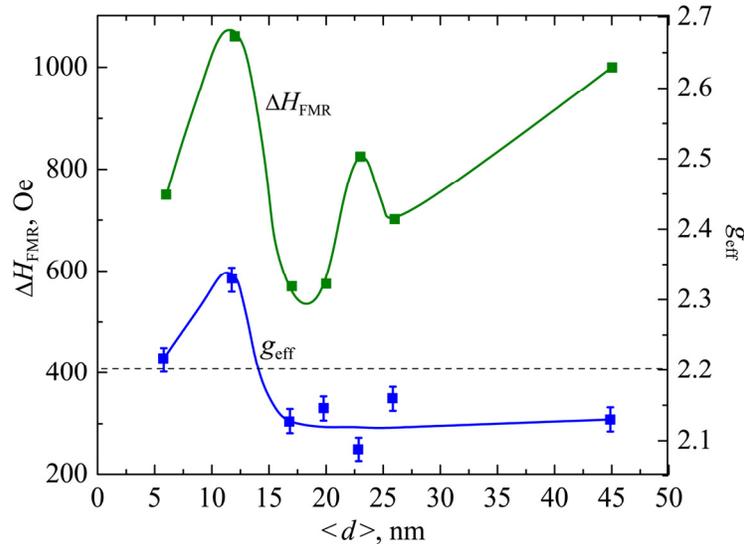


Рис.5. Зависимость параметров спектров ФМР от среднего диаметра наночастиц никеля.

Для сферических наночастиц вводится эффективная константа магнитной анизотропии K_{eff} , которая является суммой двух слагаемых – объемной магнитной анизотропии K_v и поверхностной магнитной анизотропии K_s [33]:

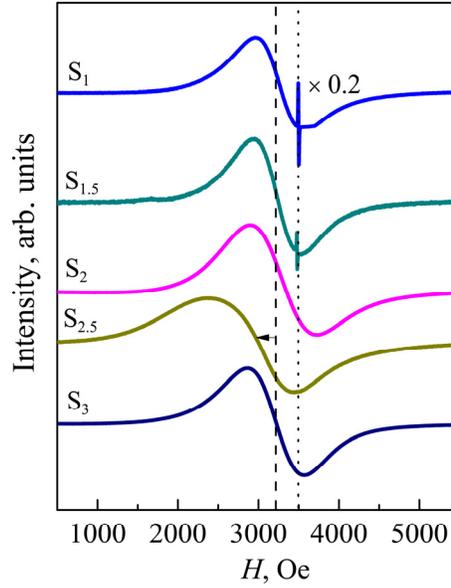


Рис.6. Спектры ФМР и ЭПР образцов S_1 , $S_{1.5}$, S_2 , $S_{2.5}$ и S_3 . Четко виден сдвиг ФМР поля в образце $S_{2.5}$.

$$K_{\text{eff}} = K_v + 6K_s/d, \quad (4)$$

где d – диаметр наночастицы. Вклад объемной анизотропии не зависит от размера частиц, а поверхностный эффект обратно пропорционален линейному размеру частиц.

В работах [34, 35] подробно исследовано влияние различных типов магнитной поверхностной анизотропии на спектры ФМР наночастиц. Рассмотрены случаи одноосной поверхностной анизотропии – анизотропия Нееля–Брауна [36, 37] и односторонней поверхностной анизотропии – анизотропия Аарони [38, 39]. Влияние всех рассмотренных типов анизотропии обобщено для частицы с одноосной объемной (K_v) вместе с одноосной поверхностной (K_s) и однонаправленной поверхностной (K_u) анизотропиями. Для этого случая резонансное поле при произвольных углах θ между внешним полем и осью частицы записывается в виде

$$H_{\text{res}} = \left(\frac{\omega}{\gamma} \right) - \left[\frac{2K_v}{M} + \frac{3K_s}{MR} \right] P_2(\cos\theta) - \frac{3K_u}{MR}, \quad (5)$$

где R – радиус наночастицы и $P_2 \cos\theta = 1/4 \times (3\cos 2\theta + 1)$ – второй полином Лежандра. Для ультрадисперсных наночастиц магнитные поля поверхностной анизотропии (K_s/MR и K_u/MR) намного превосходят магнитное поле объемной анизотропии (K_v/M).

Самая широкая линия наблюдается в образце $S_{2.5}$: $\Delta H_{\text{FMR}}(c = 2.5) = 1100$ Э.

Сигнал ФМР в образце $S_{2.5}$ на 300–400 Э шире, чем у соседей с $c = 2$ и 3. Очевидно, что такое уширение также обусловлено магнитным полем поверхностной анизотропии и, возможно, некоторым вкладом в ширину линии магнитных диполь-дипольных взаимодействий.

4. Заключение

Однодоменные наночастицы никеля, капсулированные графитоподобной оболочкой, нанокompозиты Ni@C, синтезированы методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианин никеля–безметалльный фталоцианин $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$. Разбавление никель-фталоцианина безметалльным фталоцианином и варьирование параметрами твердофазного пиролиза (температура, время и давление) дает уникальную возможность получать нанокompозиты Ni@C с размерами в широком диапазоне и атомной концентрацией в интервале 0–3 ат% (0–12 вес%). Исследованы однодоменные наночастицы никеля со средними размерами от 4 до 45 нм. Рентгенодифракционные данные и ПЭМ изображения показывают, что наночастицы Ni имеют гранецентрированную кубическую решетку и достаточно равномерно распределены в углеродной матрице. Исследованы спектры ФМР и ЭПР нанокompозитов Ni@C при комнатной температуре. В спектрах ФМР в случае ультрадисперсных наночастиц Ni в интервале 1–10 нм, соответствующем диапазону квантовых точек, обнаружен значительный сдвиг резонансного поля и уширение резонансной линии поглощения. Данные интерпретированы с учетом существенного вклада поверхностной магнитной анизотропии, магнитное поле которой намного превосходит магнитное поле объемной анизотропии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № 15Т-1С249.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S.P. Gubin.** Magnetic Nanoparticles. Weinheim, Wiley 2009.
2. **A.A. Guimaraes.** Principles of Nanomagnetism. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2009.
3. **R. Skomski.** J. Phys: Condens. Matter, **15**, R841 (2003).
4. **K.C. Huang.** J. Phys. D: Appl. Phys, **43**, 374001 (2010).
5. **Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson.** J. Phys. D: Appl. Phys, **42**, 224001 (2009).
6. **L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan.** J. Nanosci. Nanotechnol., **9**, 7473 (2009).
7. **E.M.M. Ibrahim, S. Hampel, R. Kamsanipally, J. Thomas, K. Erdmann, S. Fuessel, C. Taeschner, V.O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Buechner.** Carbon, **63**, 358 (2013).
8. **H. Huang, Q.Xie, M. Kang, B. Zhang.** Nanotechnology, **20**, 365101 (2009).
9. **J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B. P. Shah.** Small, **7**, 1647 (2011).

10. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Г.Р. Бадалян, Г.О. Ширинян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **45**, 202 (2010).
11. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan. J. Nanopart. Res., **14**, 982 (2012).
12. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Т.К. Хачатрян, Г.Р. Бадалян, К.Г. Абдулвахидов, Л.А. Бугаев, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **47**, 442 (2012).
13. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Т.К. Хачатрян, Г.Р. Бадалян, Г.М. Арзуманян, Э.Г. Шароян. Изв. НАН Армении, Физика, **48**, 63 (2013).
14. А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Р.Д. Хачатурян, А.Т. Гюласарян, А.Н. Кочарян, Ю.И. Юзюк, Э.Г. Шароян. Известия НАН Армении, Физика, **50**, 258 (2015).
15. E. Sharoyan, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, C. Sanchez, A. Kocharian, O. Bernal, A. Manukyan. IEEE Transactions on Magnetics, **52**, 1 (2016).
16. L. Kong, X. Lu, X. Bian, W. Zhang, C. Wang. ACS Appl. Mater. Inter., **3**, 35 (2011).
17. P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna. J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 182 (2003).
18. E. Kats, I. Willner. Angew Chem. Int. Ed., **43**, 6042 (2004).
19. M.-H. Teng, S.-W. Tsai, W.-A. Chio. Alloys and Compounds, **495**, 488 (2010).
20. Z. Liu, C. Lv, X. Tan. Phys. Chem. Solids, **74**, 1275 (2013).
21. Y.R. Uhm, H.M. Lee, C.K. Rhee. IEEE Transactions on Magnetics, **45**, 2453 (2009).
22. A.A. El-Gendy, E.M.M. Ibrahim, V.O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buechner, R. Klingeler. Carbon, **47**, 2821 (2009).
23. V.A. Tsurin, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, V.S. Gaviko, V.V. Maikov. Phys. Solid State, **56**, 287 (2014).
24. S.J. Lee, J. Jung, M.A. Kim, Y.-R. Kim, J.K. Park. J. Mater. Sci., **47**, 8112 (2012).
25. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. New York, Wiley, 2005.
26. A.H. Morrish. The Physical Principles of Magnetism. New York, Institute of Electrical and Electronic Engineers, 2001.
27. V. Singh, M.S. Seehra. J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 456001 (2009).
28. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava. J. Phys.: Condens. Matter., **12**, 9347 (2000).
29. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes. J. Magn. Magn. Mater., **234**, 535 (2001).
30. J.H. Van Vleck. Phys. Rev., **78**, 266 (1950).
31. Я.Г. Дорфман. ЖЭТФ, **48**, 715 (1965).
32. Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Москва, Наука, 1982.
33. F. Bodker, S. Morup, S. Linderorth. Phys. Rev. Lett., **72**, 282 (1994).
34. V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. Phys. Rev. B, **60**, 11902 (1999).
35. V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. J. Appl. Phys., **85**, 6642 (1999).
36. L. Neel. J. Phys. Rad., **15**, 225 (1954).
37. У.Ф. Браун. Микромагнетизм. Москва, Наука, 1979.
38. A.Aharoni. J. Appl. Phys., **61**, 3302 (1987).
39. A.Aharoni. J. Appl. Phys., **64**, 6434 (1988).

ՖԵՌՈՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ
ՌԵԶՈՆԱՆՍՆԵՐԸ Ni@C ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ.
ԶԱՓԱՅԻՆ ԵՎ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐԸ

Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Ա.Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Հ.Տ.ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ,
Ա.Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված են գրաֆիտանման թաղանթով պարփակված նիկելի միադոմեն նանոմասնիկներ՝ Ni@C նանոկոմպոզիտներ, կախված ածխածնում Ni կոնցենտրացիայից և չափերից: Ստացված են նիկելի նանոմասնիկներ, որոնց միջինացված տրամագիծը փոփոխվում է լայն միջակայքում. 4–45 նմ, իսկ նիկելի քաշային կոնցենտրացիան՝ ածխածնում՝ 2–12 %: Ni@C նանոկոմպոզիտի ստացման համար սինթեզված են նիկել-ֆտալացիանինի և անմետաղ-ֆտալացիանինի պինդ լուծույթներ (NiPc)_x(H₂Pc)_{1-x}, 0 ≤ x ≤ 1, և իրականացված այդ միացությունների պինդ-ֆազային պիրոլիզ: Նիկելի ուլտրամանր նանոմասնիկների (1–10) նմ, քվանտային կետի տիրույթ) համար, սենյակային ջերմաստիճանում ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսի սպեկտրներում հայտնաբերված են ռեզոնանսային դաշտի զգալի տեղաշարժ և կլանման ռեզոնանսային գծերի լայնացում: Արդյունքները մեկնաբանված են մակերևութային մագնիսական անիզոտրոպիայի զգալի ներդրմամբ, որի մագնիսական դաշտը էապես գերազանցում է ծավալային անիզոտրոպիայի մագնիսական դաշտից:

FMR AND EPR IN Ni@C NANOCOMPOSITES:
SIZE AND CONCENTRATION EFFECTS

E.G. SHAROYAN, A.A. MIRZAKHANYAN, H.T. GYULASARYAN,
A.N. KOCHARIAN, A.S. MANUKYAN

One-domain Ni@C nanoparticles encapsulated in carbon coating have been investigated depending on the size and concentration of Ni in carbon. Nanoparticles of nickel were prepared, the average diameters of them are changed in a broad range of 4–45 nm, and the concentration Ni in C varies in 2–12 wt%. For preparation of the Ni@C nanocomposites, solid solutions nickel phthalocyanine–metal-free phthalocyanine (NiPc)_x(H₂Pc)_{1-x}, 0 ≤ x ≤ 1, were synthesized and the solid-phase pyrolysis of these compounds was performed. At room temperature in the case of ultradispersive nanoparticles Ni (1–10 nm is interval of quantum dots), a considerable shift of the resonance field and broadening of resonance absorption field were revealed in the spectra of FMR. These data were interpreted by consideration of an essential contribution of the surface magnetic anisotropy, the magnetic field of which considerably exceeds the magnetic field of volume anisotropy.

УДК 539.1.074

ЭВОЛЮЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ТРАВЛЕНИЯ

Е.Ю. КАНЮКОВ^{1*}, Е.Е. ШУМСКАЯ¹, Д.В. ЯКИМЧУК¹,
А.Л. КОЗЛОВСКИЙ^{2,3}, М.А. ИБРАГИМОВА³, М.В. ЗДОРОВЕЦ^{2,3,4}

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

²Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

³Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

⁴Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ka.egor@mail.ru

(Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.)

Проведено комплексное изучение параметров трековых мембран на основе полиэтилентерефталата на различных этапах их формирования. С использованием рентгеноструктурного анализа продемонстрированы изменения структуры полимера при его облучении, УФ-сенсibilизации и травлении. Посредством растровой электронной микроскопии проведен последовательный анализ изменения параметров трековой мембраны в процессе травления, на основании которого показана эволюция морфологии поверхности и размеров пор.

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется методам создания и изучения параметров трековых мембран, интерес к которым обусловлен возможностью использования широкого спектра материалов (полимеры [1, 2] и оксиды [3, 4] с различной геометрией пор (цилиндры [5], конусы [6, 7], «сигарообразные» [8, 9], «бутылкообразные» [2, 5] и «галстукopodobные» [8] поры). В качестве материала мембран наиболее часто используется полиэтилентерефталат (ПЭТФ), который относится к многотоннажным промышленным полимерам, широко применяемым в электротехнике, пищевой и медицинской промышленности.

Благодаря своим достоинствам интенсивно увеличивается спектр нанообъектов, получаемых с использованием трековых мембран [10, 11], что подтверждается большим количеством работ с подробным исследованием механизмов формирования треков [12–18], образования пор с различной формой [19–21] и геометрией [22–24], а также получения на их основе наноструктур [25–28].

Несмотря на большое количество работ, посвященных механизмам формирования пор, существует проблематика, связанная с получением трековых

мембран с заданными характеристиками для конкретных технологических применений. В связи с этим в настоящей работе изучается эволюция структуры ПЭТФ при его облучении, УФ-сенсibilизации и травлении, а также анализируется морфология трековых мембран при изменении диаметров пор в интервале от 30 до 130 нм.

2. Методика эксперимента

В качестве материала шаблонных матриц применялись полимерные пленки на основе ПЭТФ типа Hostaphan® производства фирмы Mitsubishi Polyester Film (Германия) толщиной 12 мкм. Облучение ПЭТФ-пленок производилось на ускорителе DC-60 [29] ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон и флюенсом 10^9 см⁻². Удельные потери энергии dE/dx при выбранных режимах облучения составляли 4.51 кэВ/нм.

Облученные пленки для фотоокисления поверхностного слоя полимера подвергались УФ-сенсibilизации (лампа UV-C с длиной волны излучения 253.7 нм) в течение 30 мин с каждой стороны. Двухстороннее химическое травление проводилось в растворе 2.2 М NaOH при температуре $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$ при временах травления до 70 с. После травления трековые мембраны промывались в растворе нейтрализации (1%-й раствор уксусной кислоты и деионизированной воды) и дистиллированной воде.

Определение степени кристалличности трековых мембран осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и графитового монохроматора. Дифрактограммы записывались в угловом диапазоне 2θ 15–150° с шагом 0.02° в течение 5 с в каждой точке.

Поверхность и боковые срезы сформированных в результате химического травления трековых мембран исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-7500F. Боковые срезы получались посредством скалывания предварительно замороженных в жидком азоте полимерных пленок. Для уменьшения погрешности, связанной с неточностью измерения латеральных размеров при РЭМ-исследовании, проводилось измерение не менее 70 пор для каждого образца.

3. Результаты и обсуждение

Определение степени кристалличности ПЭТФ-пленок на различных этапах формирования трековых мембран контролировалось при помощи РСА (рис.1).

На дифрактограмме наблюдаются два основных пика: широкий пик в области от 15 до 35°, который характеризуется высокой интенсивностью, и малый пик в области 54°. Изменение интенсивности малого пика (вставка на рис.1) отражает эволюцию структуры ПЭТФ при различных внешних воздействиях: после облучения ионами криптона интенсивность пика уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени беспорядка в структуре полимера. Вытравливание трека хоть и приводит к удалению высокодефектной сердцевины трека, однако увеличения интенсивности пика не происходит из-за образования оборванных связей на стенках пор.

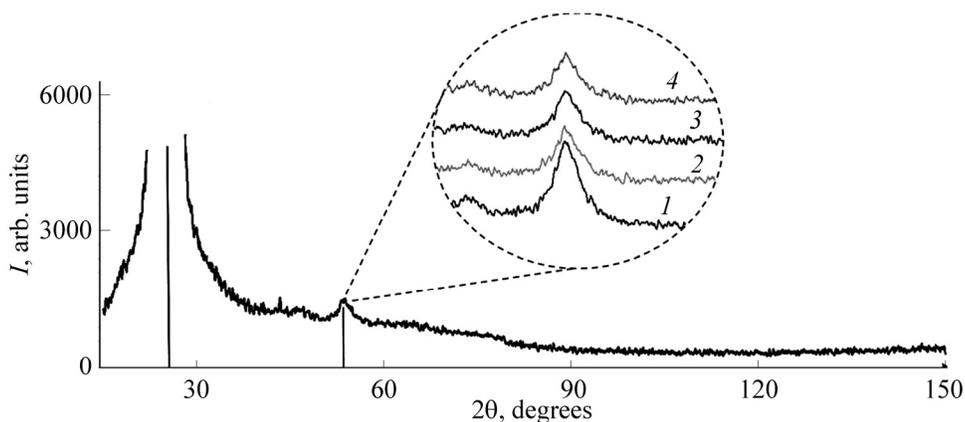


Рис.1. Дифрактограмма ПЭТФ-пленки. На вставке показаны спектры пленки до облучения (1), после облучения ионами криптона (2), УФ-сенситивизации (3) и травления (4).

Изучение морфологии трековых мембран после вытравливания пор проводилось посредством РЭМ. Характерные изображения поверхности и сколов приведены на рис.2. Скан поверхности образца (рис.2а) свидетельствует, что поры стохастически распределены по поверхности и пористость соответствует флюенсу облучения. Анализ боковых сколов (рис.2b) свидетельствует, что поры имеют цилиндрическую форму с аспектным соотношением ~ 100 и незначительным изменением диаметра вдоль их длины. Детальный анализ верхней (рис.2c) и нижней (рис.2d) поверхностей пленки показывает, что различие в диаметрах пор, находящихся на разных сторонах трековой мембраны, не превышает 5–7%.

Изучение эволюции формы и размеров пор при различных временах травления (рис.3а) показало, что при малых временах травления (20 с) в полимерной пленке проявляются небольшие поры с диаметрами ~ 20 нм, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга. При этом полость внутри полимерной матрицы даже при таких малых временах травления имеет цилиндрическую форму.

С течением времени происходит увеличение диаметров пор с уменьшением среднего расстояния между ними и форма пор все также остается цилиндрической.

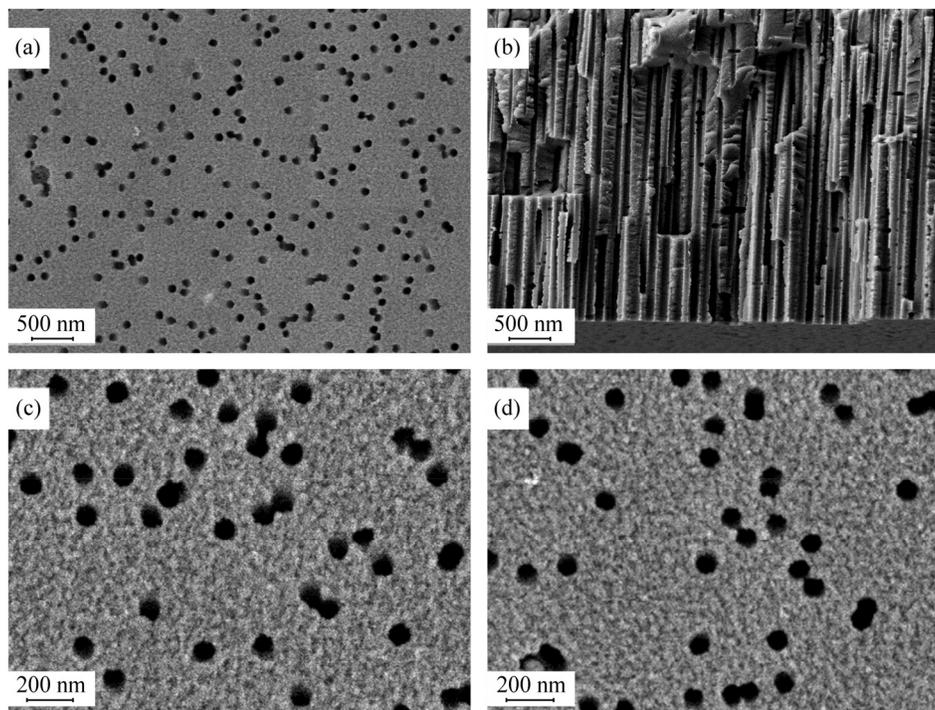


Рис.2. РЭМ-изображения верхней (а, с) и нижней поверхностей (d) ПЭТФ-шаблона, а также его поперечного сечения (b).

Преобразование облученных областей (латентных треков) в ПЭТФ-пленках под действием травящего агента происходит по следующей схеме. При помещении образца в водный раствор щелочи происходит быстрое двухстороннее травление ориентированной под углом 90° к поверхности сердцевины трека (диаметр ~ 10 нм) и его ореола (диаметр ~ 100 нм) со скоростью V_T и медленное, послойное травление поверхностей пленки со скоростью V_B [2], [18]. Травящий раствор диффундирует в образовавшуюся пору, откуда в реакционный сосуд поступают продукты реакции, перемешиваясь с исходным травящим раствором. При продолжении процесса травления эволюция формы пор с вытравленными треками определяется главным образом скоростью травления неповрежденного полимера V_B .

Определение диаметров пор на внешней и внутренней стороне трековой мембраны (рис.3b) и среднего расстояния между ними $\langle a \rangle$ при различных временах травления (рис.3с) проводилось на основании анализа РЭМ-изображений

с помощью программного пакета Image J по методике, описанной в работе [30]. Изучение размеров пор на разных этапах травления свидетельствует о том, что характер временной зависимости диаметров близок к линейному (рис.3b), причем различие величин диаметров на поверхности и изнаночной стороне не превышает 10 нм. Среднее расстояние между порами монотонно уменьшается с увеличением времени травления и при временах порядка 70 с отдельные поры начинают перекрываться. Последующее травление приводит к увеличению частоты событий, при которых разделяющие соседние поры стенки протравливаются насквозь, образуя парные и многократные пересечения. Учитывая, что взаимное пересечение пор существенно сказывается на прочности мембран, химическая обработка ПЭТФ-мембран при временах более 70 с не проводилась.

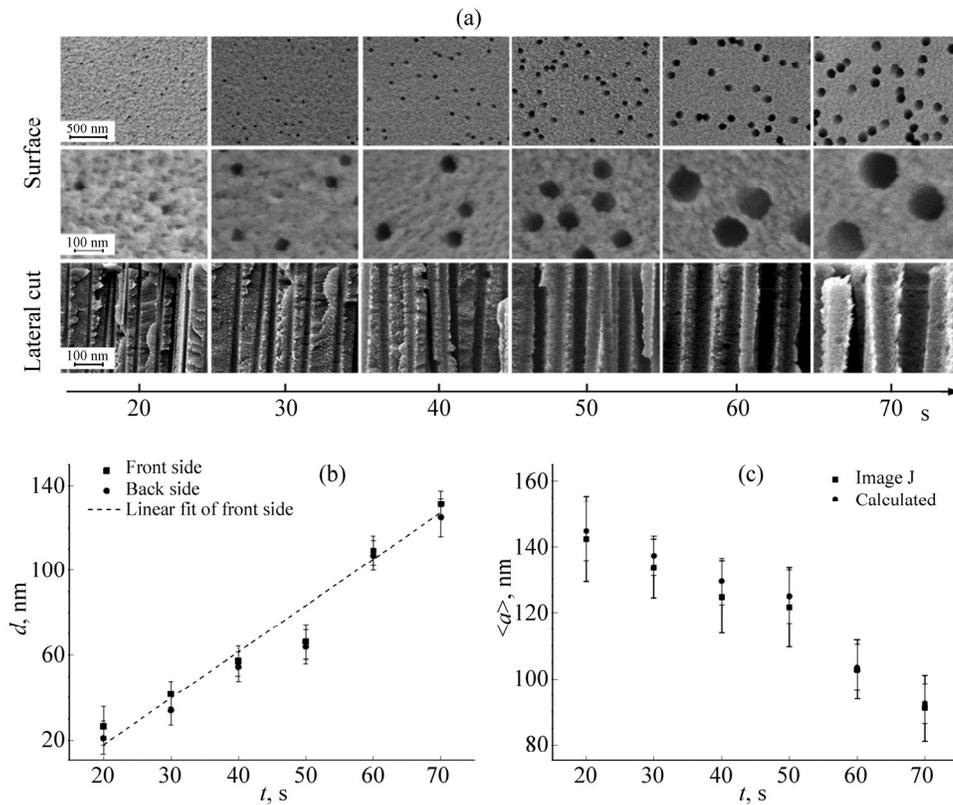


Рис.3. РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения ПЭТФ-пленки при различных временах травления. Шкала одинакова для каждой строки (а). Зависимости изменения диаметра пор (b) и среднего расстояния между ними (с) от времени травления.

Приведенная на рис.3с зависимость хорошо описывается формулой [31]

$$\langle a \rangle = 1 / (2\sqrt{f}),$$

где f – количество пор на см^2 . Простая зависимость значения $\langle a \rangle$, которая легко определяется на основании диаметра пор и флюенса облучения, позволяет до травления подбирать параметры образца таким образом, чтобы получать матрицы с минимальным количеством пересекающихся пор.

4. Заключение

Проведено комплексное изучение процесса формирования трековых мембран на основе ПЭТФ. С использованием метода РСА продемонстрирована эволюция структуры полимера на различных этапах формирования трековых мембран: при облучении, УФ-сенсбилизации и травлении. На основании РЭМ-исследований поверхности и боковых срезов трековых мембран продемонстрирована динамика изменения морфологии поверхности и размеров пор при различных временах травления. Показано, что даже при малых диаметрах пор (малых временах травления) поры имеют цилиндрическую форму. Увеличение времени травления приводит к росту диаметров пор с одновременным уменьшением среднего расстояния между ними, при этом форма пор остается цилиндрической. Диаметр пор 110 нм является критическим при плотности 10^9 см^{-2} , так как увеличение размеров приводит к взаимному перекрытию большого количества пор, что оказывает влияние на механическую прочность трековой мембраны.

Результаты исследований трековых мембран свидетельствуют о том, что благодаря уникальной возможности управления параметрами пористых шаблонов, высокой степени контроля за процессом травления, узкому распределению характеристик отдельных пор и возможности производства шаблонов с относительно низкой себестоимостью и высоким качеством, трековые мембраны на основе ПЭТФ являются исключительным материалом для различного рода приложений. Так, например, ПЭТФ находит применение в качестве пористых матриц при шаблонном синтезе различного рода наноструктур, фильтров тонкой очистки газов и жидкостей, в процессах микрофльтрации для отделения вирусов, фракционирования коллоидных растворов, в процедуре гемофльтрации и плазмафереза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker.** Nuclear Tracks in Solids. Berkeley, California University Press, 1975.
2. **D. Fink.** Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers: Fundamentals and Applications. V. 1. Berlin–Heidelberg, Springer, 2004.
3. **A. Dallanora, T.L. Marcondes, G.G. Bermudez, P.F.P. Fichtner, C. Trautmann, M. Toulemonde, R.M. Papaleo.** J. Appl. Phys., **104**, 24307 (2008).

4. **E.Y. Kaniukov, J. Ustarroz, D.V. Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov A.V. Petrov.** *Nanotechnology*, **27**, 115305 (2016).
5. **В.Ф. Реутов, С.Н. Дмитриев.** *Рос. хим. журнал*, **46**, 74 (2002).
6. **D. Fink, A.V. Petrov, K. Hoppe, W.R. Fahrner, R.M. Papaleo, A.S. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L.T. Chadderton.** *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **218**, 355 (2004).
7. **I. Enculescu, M. Sima, M. Enculescu, E. Matei, M.E.T. Molaes, T. Cornelius.** *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **2**, 133 (2008).
8. **P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, A. Presz, B.A. Sartowska.** *Nanotechnology*, **18**, 305302 (2007).
9. **B. Bercu, I. Enculescu, R. Spohr.** *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **225**, 497 (2004).
10. **I.M. Yamazaki, R. Paterson, L.P. Geraldo.** *J. Memb. Sci.*, **118**, 239 (1996).
11. **P.Y. Apel, S.N. Dmitriev.** *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 13002 (2011).
12. **P. Apel, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis.** *Radiat. Meas.*, **31**, 51 (1999).
13. **P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **146**, 468 (1998).
14. **P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, V.R. Oganessian, O.L. Orelovitch, C. Trautmann.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **185**, 216 (2001).
15. **A.I. Vilensky, D.L. Zagorski, P.Y. Apel, N.V. Pervov, B.V. Mchedlishvili, V.N. Popok, N.N. Mel'nik.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **218**, 294 (2004).
16. **Z. Zhu, Y. Maekawa, Q. Liu, M. Yoshida.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **236**, 61 (2005).
17. **D. Mo, J.D. Liu, J.L. Duan, H.J. Yao, H. Latif, D.L. Cao, Y.H. Chen, S.X. Zhang, P.F. Zhai, J. Liu.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **333** (2014).
18. **P. Apel.** *Radiat. Meas.*, **34**, 559 (2001).
19. **P.Y. Apel, I. Blonskaya, A.Y. Didyk, S. Dmitriev, O. Orelovitch, D. Root, L. Samoilova, V. Vutsadakis.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **179**, 55 (2001).
20. **G.N. Flerov, P.Y. Apel, A.Y. Didyk, V.I. Kuznetsov, R.T. Oganessian.** *Sov. At. Energy*, **67**, 763 (1989).
21. **P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, O.L. Orelovitch, D. Root, V. Vutsadakis, S.N. Dmitriev.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **209**, 329 (2003).
22. **P.B. Price.** *Radiat. Meas.*, **40**, 146 (2005).
23. **V.R. Oganessian, V.V. Trofimov, J. Vetter, M. Danziger, B. Dorschel, D. Hermsdorf.** *Radiat. Meas.*, **37**, 609 (2003).
24. **P.Y. Apel, Y. Korchev, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **184**, 337 (2001).
25. **A. Kozlovskiy, A. Zhanbotin, M. Zdorovets, I. Manakova, A. Ozerney, T. Kiseleva, K. Kadyrzhanov, V. Rusakov, E. Kanyukov.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, **381**, 103 (2016).

26. **E. Kaniukov, A. Kozlovsky, D. Shlimas, D. Yakimchuk, M. Zdorovets, K. Kadyrzhanov.** IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **110**, 12013 (2016).
27. **A. Kozlovskiy, T. Meirimova, A. Mashentseva, M. Zdorovets, E. Kanyukov, D. Yakimchuk, A. Petrov, K. Kadyrzhanov.** Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ., № 3, 72 (2015).
28. **A. Kozlovskiy, M. Zdorovets, E. Kanukov, E. Shumskaya, K. Kadyrzhanov, V. Rusakov.** Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ., № 2, 4 (2016).
29. **M. Zdorovets, I. Ivanov, M. Koloberdin, S. Kozin, V. Alexandrenko, E. Sambaev, A. Kurakhmedov, A. Ryskulov, N. Physics.** Proc. RuPAC 2014, 2014, pp. 287–289.
30. **M. Haeri, M. Haeri.** J. Open Res. Softw., **3**, 2 (2015).
31. **P.J. Clark, F.C. Evans.** Ecology, **35**, 445 (1954).

THE EVOLUTION OF THE POLYETHYLENETEREPHTHALATE TRACK
MEMBRANES PARAMETERS AT THE ETCHING PROCESS

E.Yu. KANIUKOV, E.E. SHUMSKAYA, D.V. YAKIMCHUK, A.L. KOZLOVSKY,
M.A. IBRAGIMOVA, M.V. ZDOROVETS

A comprehensive study of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at different formation stages have been carried out. Using X-ray diffraction analysis changes in structure of the polymer after irradiation, UV-sensitization and etching were demonstrated. Analysis of changes of the track membrane parameters at the etching process using scanning electron microscopy data was carried out. It is shown the evolution of shapes and pore sizes.

УДК 548.732

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МУАРОВЫЕ ПОЛОСЫ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА В РАМКАХ ЭЙКОНАЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

М.К. БАЛЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: mbalyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.)

Найдено выражение для локального периода интерферометрических муаровых полос на основе эйконольного приближения. Развитая ранее теория применена для случая температурного градиента в зеркальном блоке интерферометра. Получены геометрическая форма, распределение интенсивности и зависимость локального периода муаровых полос от координат. Показано, что в направлении приложенного градиента полосы чисто дилатационного типа, а в перпендикулярном направлении – чисто ротационного.

1. Введение

Рентгеновские интерферометры применяются для экспериментального изучения дефектов [1, 2]. Все излучаемые области интерферометра влияют на интерференционную картину. Экспериментально установлено, что распределение интенсивности муаровых полос более чувствительно к деформациям второго (зеркального) блока интерферометра [1]. Для объяснения формирования рентгеновского муара обычно применяется метод оптической аналогии [3], согласно которой муаровые полосы являются геометрическим местом постоянных значений проекции вектора смещения третьей (анализатор) пластины интерферометра на направление вектора дифракции (деформации в других пластинах интерферометра отсутствуют). В общем случае деформации присутствуют во всех трех пластинах интерферометра, и рентгеновский муар формируется как следствие когерентного наложения лучей, в то время как оптическая аналогия предполагает некогерентное освещение. Интерферометр очень чувствителен к слабым деформациям. В работе [4] формирование муара теоретически изучается на основе эйконольного приближения слабodeформированных кристаллов, когда дефекты находятся в третьей пластине интерферометра, а в работе [5] такая же теория развита для случая, когда деформации присутствуют во всех трех пластинах интерферометра.

В настоящей работе продолжается развитие и обсуждение тем, представленных ранее в работах [4, 5]. Рассматриваемая теория применяется для случая температурного градиента в зеркальной пластине интерферометра. Для муара данного типа получены распределение интенсивности и выражения для локального периода муара, определена геометрическая форма и найдена зависимость локальных периодов от координат.

2. Основные формулы

Рассмотрим трехкристальный рентгеновский интерферометр (рис.1). Обозначим векторы смещения атомов в пластинах через \mathbf{u}_S , \mathbf{u}_{M_1} , \mathbf{u}_{M_2} и \mathbf{u}_A , соответственно. Основным параметром динамической дифракции в деформированных кристаллах является локальный параметр отклонения от условия Брэгга

$$\alpha = -\frac{2}{k} \frac{\partial \mathbf{h}\mathbf{u}}{\partial s_h}, \quad (1)$$

где k – волновое число, \mathbf{h} – вектор дифракции и s_h – координата вдоль направления распространения дифрагированной волны. Применение эйконального приближения ограничено условием, что характеристическая длина изменения деформаций намного больше экстинкционной длины в идеальном кристалле. Кроме того, в слабдеформированных кристаллах должно выполняться следующее условие [6, 7]:

$$|\alpha| \ll |\chi_h|, \quad (2)$$

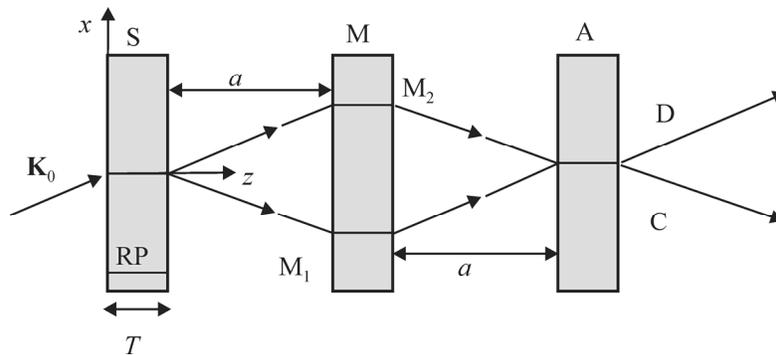


Рис.1. Рентгеновский трехблочный интерферометр: RP – отражающие плоскости, S, M, A – расщепитель, зеркальный блок и анализатор, соответственно, M_1 и M_2 – части зеркального блока в различных плечах интерферометра, x и z – координаты перпендикулярно и вдоль отражающих плоскостей, T – толщина пластин, a – расстояние между пластинами интерферометра, C и D – пучки, образующие муаровые полосы.

где $|\chi_h|$ – модуль Фурье-коэффициента поляризуемости кристалла для данного отражения. Заметим, что дифракция в слабдеформированных кристаллах впервые исследовалась в работе [8]. Если эти условия удовлетворяются, эйкональное приближение может быть применено во всех трех пластинах интерферометра. Пластины интерферометра считаются настолько толстыми, что можно принять во внимание только σ -поляризованные волны слабопоглощаемой моды. Условие (2) позволяет в уравнении эйконала игнорировать α по сравнению χ_h , вследствие чего эйконал можно выбрать как в идеальном кристалле, а траектории получаются прямыми; α сохраняется в уравнениях переноса амплитуд, которые в рамках принятого приближения интегрируются. Подробные расчеты по этой процедуре выполнены в работе [5] для падающей на интерферометр под точным углом Брэгга плоской волны. Для распределения интенсивности в пучках С и D (рис.1) получено одно и то же выражение

$$I = \frac{E_0^{(i)2}}{32} \exp \left[-\frac{3\mu T}{\cos\theta} \left(1 - \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \right) \right] (1 + \cos\beta), \quad (3)$$

где $E_0^{(i)}$ – постоянная амплитуда падающей волны, μ – линейный коэффициент поглощения пластин интерферометра, χ_{oi} и χ_{hi} – нулевая и \mathbf{h} – Фурье-компоненты мнимой части поляризуемости пластин и θ – угол Брэгга. Разность фаз β налагающихся пучков определяется выражением

$$\begin{aligned} \beta = & -\mathbf{h}\mathbf{u}_S^e + \frac{1}{2} [\mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1}^i(x - a \tan \theta) + \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1}^e(x - a \tan \theta)] \\ & + \frac{1}{2} [\mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2}^i(x + a \tan \theta) + \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2}^e(x + a \tan \theta)] \\ & - \mathbf{h}\mathbf{u}_A^i - \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial}{\partial x} \int_{T+a}^{2T+a} \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1} dz' /_{x \rightarrow x-a \tan \theta} + \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial}{\partial x} \int_{T+a}^{2T+a} \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2} dz' /_{x \rightarrow x+a \tan \theta}, \end{aligned} \quad (4)$$

где индексы e и i соответствуют выходной и входной поверхностям соответствующей пластины. Когда некоторое внешнее воздействие налагается во втором блоке интерферометра, более удобно использовать интерферометр с неравными плечами (рис.2).

Как было показано в работе [5], для неравноплечного интерферометра выражение для разности фаз β имеет вид

$$\begin{aligned} \beta = & -\mathbf{h}\mathbf{u}_S^e + \frac{1}{2} [\mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1}^i(x - a_2 \tan \theta) + \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1}^e(x - a_2 \tan \theta)] \\ & + \frac{1}{2} [\mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2}^i(x + a_4 \tan \theta) + \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2}^e(x + a_4 \tan \theta)] \\ & - \mathbf{h}\mathbf{u}_A^i - \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial}{\partial x} \int_{T+a}^{2T+a} \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_1} dz' /_{x \rightarrow x-a_2 \tan \theta} + \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial}{\partial x} \int_{T+a}^{2T+a} \mathbf{h}\mathbf{u}_{M_2} dz' /_{x \rightarrow x+a_4 \tan \theta}. \end{aligned} \quad (5)$$

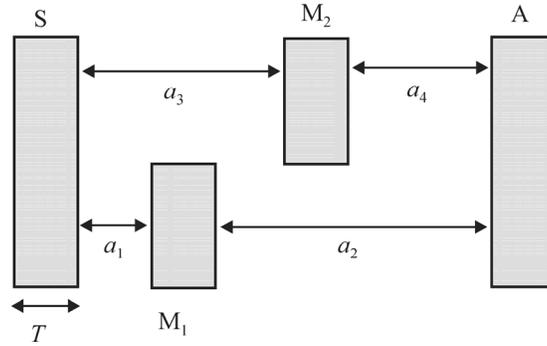


Рис.2. Рентгеновский неравноплечный трехблочный интерферометр: a_1 , a_2 , a_3 и a_4 – расстояния между блоками. Остальные обозначения имеют тот же смысл, что и на рис.1.

Формулы (4) и (5) представляют вклад каждой пластины интерферометра в разность фаз и, следовательно, в механизм образования муаровых полос. Вторая зеркальная пластина, в отличие от двух других, имеет вклад от входной и выходной поверхности (пластина S дает вклад выходной поверхностью, а пластина A – входной поверхностью). Кроме того, вторая зеркальная пластина дает вклад деформациями, т. е. производными вектора смещения. Согласно формулам (3)–(5), могут быть найдены локальные периоды муаровых полос в направлениях Ox и Oy

$$\Lambda_x = 2\pi \left| \frac{\partial \beta}{\partial x} \right|^{-1}, \quad \Lambda_y = 2\pi \left| \frac{\partial \beta}{\partial y} \right|^{-1}. \quad (6)$$

3. Муаровые полосы температурного градиента

Применим изложенную теорию для объяснения формирования муаровых полос в случае температурного градиента. Пусть температурный градиент приложен вдоль Ox в части M_2 зеркальной пластины неравноплечного интерферометра (рис.2) (пластины S и A – идеальные). В этом случае интересующая нас x -компонента вектора смещения дается выражением [6]

$$u_{M_2x} = \frac{x^2 - \left(z - a_3 - \frac{3T}{2} \right)^2 - y^2}{2R}, \quad (7)$$

где координатная ось Oy перпендикулярна к плоскости дифракции, $R = 1/\gamma a_t$ – радиус кривизны отражающих плоскостей, γ – линейный коэффициент температурного расширения пластин, a_t – постоянный температурный градиент вдоль оси Ox ; когда $a_t > 0$, то $R < 0$, а когда $a_t < 0$, то $R > 0$. Подставляя выражение

(6) в (5) получим

$$\beta = -\frac{k \sin \theta}{R} \left(x^2 - y^2 + x(2a_4 + T) \tan \theta + (T + a_4) a_4 \tan^2 \theta - \frac{T^2}{4} \right). \quad (8)$$

Условие слабых деформаций (2) в данном случае имеет вид

$$4 \sin^2 \frac{|x|}{|R|} \ll |\chi_h|. \quad (9)$$

Используя условие (9), сделаем несколько оценок для стандартных параметров дифракции. При $|x| \approx 1$ см, $|\chi_h| \approx 10^{-6}$ и $\sin \theta \approx 1/6$ из условия (9) получим $|R| \gg 10^5$ см. Для кремния $\gamma = 2.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и из определения R получим $|a_i| \ll 3 \text{ K/см}$.

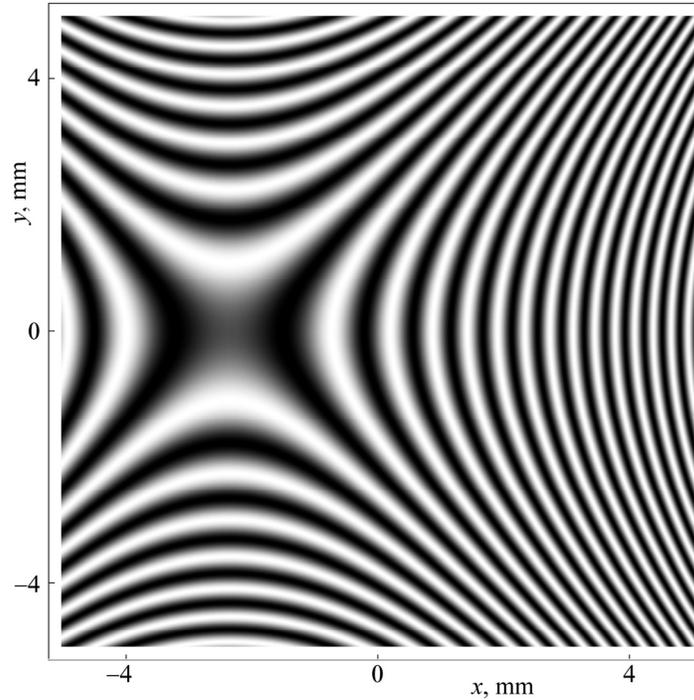


Рис.3. Рассчитанные рентгеновские муаровые полосы при наличии температурного градиента.

В качестве примера рассмотрим отражение Si(220) излучения с длиной волны $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$, параметры интерферометра $T = 5 \text{ мм}$, $a_1 = a_4 = 1 \text{ см}$, $a_2 = a_3 = 2 \text{ см}$, $\mu T = 7.3$, а параметры температурного градиента $R = 10^6 \text{ см}$ и $a_i = 0.37 \text{ K/см}$. Как видно из (8), период и конфигурация муаровых полос не зависят от направления приложенного градиента. Муаровые полосы, полученные на основе выражений (3) и (8), показаны на рис.3. На линии $y = 0$ имеем муаровые линии

дилатационного типа с уменьшающимся вдоль x периодом. На линии $x = -2$ мм имеем муаровые полосы ротационного типа с увеличивающимся вдоль y периодом.

Зависимости периода (формула (6)) на линии $y = 0$ и на линии $x = -2$ мм показаны на рис.4 и 5, соответственно.

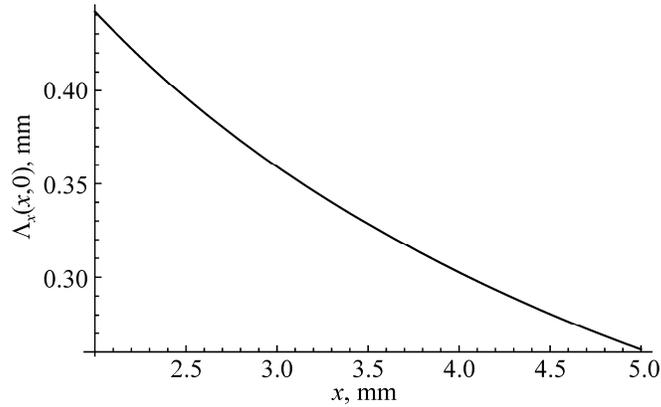


Рис.4. Зависимость периода (формула (6)) вдоль x , когда $y = 0$.

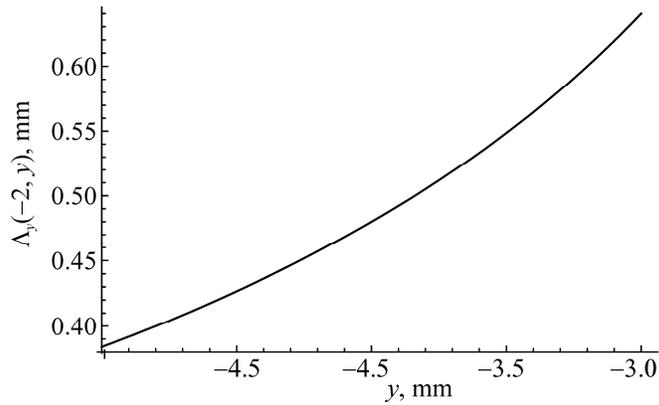


Рис.5. Зависимость периода (формула (6)) вдоль y , когда $x = -2$ мм.

4. Заключение

Представлено применение теории, развитой в работах [4, 5] для образования интерферометрических муаровых полос в слабдеформированных кристаллах. Получено выражение для локального периода муаровых полос. Рассматривается приложение температурного градиента к зеркальной пластине интерферометра перпендикулярно атомным отражающим плоскостям. Найдены геометрическая форма, распределение интенсивности и зависимость локального

периода муаровых полос от координат. Представленный метод может быть применен для изучения муаровых полос при локализованных или других типах дефектов. Если известно в какой пластине находится дефект, представленный метод дает возможность определить тип дефекта и параметры деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **К.В. Алумян, Р.И. Багдасарян, Т.С. Мнацаканян, Ф.О. Эйрамджян.** Изв. вузов, Физика, **8**, 45 (2002).
2. **Н.Р. Dimeyan.** J. Appl. Cryst., **37**, 585 (2004).
3. **З.Г. Пинскер.** Рентгеновская кристаллооптика. Москва, Наука, 1982.
4. **М.К. Балян, К.Т. Габриелян.** Известия НАН Армении, Физика, **29**, 118 (1994).
5. **М.К. Балян.** Известия НАН Армении, Физика, **47**, 366 (2012).
6. **В.Л. Инденбом, Ф.Н. Чуховский.** УФН, **107**, 229 (1972).
7. **Л.А. Арутюнян, К.Г. Труни.** Известия НАН Армении, Физика, **34**, 272 (1999).
8. **P. Penning, D. Polder.** Phillips Res. Rep., **16**, 419 (1961).

ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՄՈՒԱՐԻ ԳԾԵՐԸ ԷՅԿՈՆԱԼԱՅԻՆ ՄՈՏԱՎՈՐՈՒԹՅԱՄԲ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՐԱԴԻԵՆՏԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Մ.Կ. ԲԱԼՅԱՆ

Ինտերֆերաչափական մուարի գծերի առաջացման էլկոնալային մոտավորությամբ գտնված է արտահայտություն այդ գծերի տեղային պարբերության համար: Տեսությունը կիրառված է ինտերֆերաչափի հայելային թիթեղում ջերմաստիճանային գրադիենտի առկայությամբ: Այդ դեպքի համար ներկայացված են մուարի գծերի տեսքը, ուժգնության բաշխումը և տեղային պարբերության կախվածությունը կոորդինատներից: Ցույց է տրված, որ գրադիենտի կիրառման ուղղությամբ գծերը միայն դիլատացիոն են, իսկ ուղղահայաց ուղղությամբ՝ միայն ռոտացիոն:

X-RAY MOIRE FRINGES IN THE FRAME OF EIKONAL APPROXIMATION IN THE PRESENCE OF TEMPERATURE GRADIENT

M.K. BALYAN

An expression for local period of interferometric moire fringes based on eikonal approximation is found. Previously developed theory is applied for the case of temperature gradient in the mirror plate of interferometer. The geometric shape of the moire fringes, intensity distribution and dependence of the local period on coordinates are obtained. It is shown that toward the direction of the applied temperature gradient the fringes are pure dilatational type and toward the perpendicular direction they are pure rotational.

УДК 548.732

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФРАГИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ADP ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В.Н. АГАБЕКЯН, А.С. АКОПЯН*, П.А. ГРИГОРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: aleksandr.akopjan@rambler.ru

(Поступила в редакцию 21 ноября 2016 г.)

Исследовано влияние температурного градиента на интенсивность рентгеновского излучения, отраженного от атомных плоскостей антисегнетоэлектрического кристалла дигидрофосфата аммония (ADP). Обнаружено, что под воздействием температурного градиента на кристалл ADP интенсивность пучка дифрагированного рентгеновского излучения сначала уменьшалась при малых значениях градиента, а затем монотонно увеличивалась по мере его увеличения. Предполагается, что в начальный период воздействия температурного градиента домены кристалла не успевают сориентироваться в одном направлении, и рентгеновское излучение, отражаясь от стенок границ доменов, рассеивается в разных направлениях, что обуславливает уменьшение интенсивности пучка. После упорядочения доменов – установки их в одном направлении, под воздействием температурного градиента в кристалле образуются отдельные области однополярных доменов и происходит увеличение интенсивности пучка дифрагированного рентгеновского излучения, что подтверждается данными эксперимента. Предполагается, что данный механизм имеет место также у других кристаллов с доменной структурой.

1. Введение

Исследование кристаллов с доменной структурой, к числу которых относятся кристаллы сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, представляет значительный интерес для физики твердого тела. Наименее изученной частью в данной области являются исследования условий формирования и перестройки полидоменных структур под действием внешних воздействий. В конце 80-х годов была разработана теория доменных и межфазных границ [1, 2], на основании которой были описаны динамические свойства доменных границ в сегнетоэлектрических кристаллах под влиянием внешних воздействий.

Значительный научный и практический интерес представляет исследование процессов распространения рентгеновского излучения (РИ) в кристаллах с

доменной структурой при наличии внешних воздействий. В первоначальных работах, проведенных в этой области, был замечен рост интенсивности дифракционных пятен на лауэграммах при исследовании монокристалла кварца, находящегося под воздействием пьезоколебаний и электрических полей [3, 4]. В дальнейших исследованиях можно выделить работу [5], в которой удалось получить полное отражение в обратном направлении прошедшего через монокристалл пучка РИ под воздействием на монокристалл температурного градиента (ТГ) и акустических колебаний.

В работах [6–8] наблюдалось изменение интенсивности пучка РИ, дифрагированного от монокристалла, находящегося под воздействием ТГ для атомных плоскостей (002), (100), (101), (220) кристалла: в начале воздействия происходило уменьшение интенсивности, а впоследствии, с одновременным ростом ТГ, увеличение интенсивности пучка.

Одним из важнейших материалов класса пьезоэлектриков является дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), представляющий большой интерес не только в кристаллографии и кристаллохимии, но и для практических применений в лазерной физике, квантовой радиофизике, нелинейной и акустооптике. Особый интерес представляет применение данного материала для исследований по влиянию внешних воздействий на интенсивность рентгеновского излучения, отраженного от разных атомных плоскостей.

Настоящая работа является продолжением работы [7] по исследованию явления перекачки проходящего через кристалл РИ от направления прохождения в направлении отражения для ранее неисследованных атомных плоскостей (010), (101), (110), (002), (220) монокристалла ADP в зависимости от величины приложенного ТГ.

2. Методика эксперимента

Исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Для получения необходимых для исследования образцов при помощи гониометра ГУР-8 были определены линии x - и z -срезов цельного монокристалла ADP и вырезаны вдоль них пластины определенной толщины. При помощи дифрактометра определялись все те направления атомных плоскостей (hkl), для которых структурный фактор кристалла отличался от нуля. Параллельно этим направлениям были вырезаны прямоугольные пластинки так, чтобы широкие поверхности этих пластинок совпадали с x - и z -срезами, а боковые грани были бы параллельны определенным атомным плоскостям (hkl). Подготовленные таким образом образцы закреплялись к головке гониометра ГП-14, и с большой точностью определялись направления атомных плоскостей (hkl), необходимые для

исследований. Для проведения исследований с ТГ был изготовлен и отградуирован специальный нагреватель, который вместе с исследуемой пластинкой прикреплялся к гониометрической головке ГП-14, по возможности, близко и параллельно друг другу так, чтобы нагревание кристалла происходило бесконтактным методом. Падающий на исследуемый кристалл пучок РИ имел в поперечном сечении размеры 0.1×10 и 0.01×10 мм².

Схема эксперимента представлена на рис. 1, где указаны размеры и расположение подвижных щелей, монохроматора и исследуемого кристалла.

В качестве излучателя РИ использовались рентгеновские трубки типа БСВ-29 с анодами из Ag, Mo и Cu. Измерения были выполнены с использованием монохроматического и полихроматического пучка РИ. Интегральная интенсивность пучка РИ измерялась с помощью сцинтилляционного счетчика ФЭУ-85 и блока регистрации БР-1.

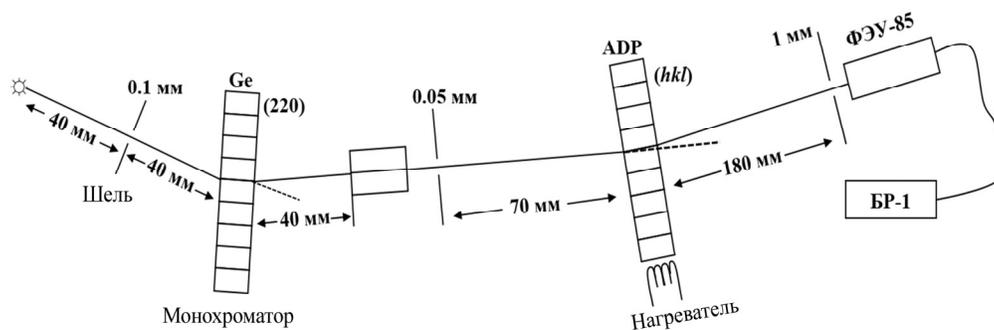


Рис.1. Схема эксперимента.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллизация ADP происходит при комнатной температуре в тетрагональной сингонии точечной группы $42m$ с постоянными решетки $a = b = 7.5 \text{ \AA}$ и $c = 7.58 \text{ \AA}$. Фазовый переход в кристалле происходит при температуре 190°C [9].

Частными случаями пьезоэлектриков являются сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, характеризующиеся наличием областей спонтанной поляризации (доменов) и создающие в окружающем пространстве деполяризующее поле [10–12]. Антисегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность двух или более вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых дипольные моменты направлены параллельно, а их суммарный дипольный момент равен нулю.

Направления электрических моментов у разных доменов различны, поэтому суммарная поляризация кристалла в целом может быть равна нулю. Особенность антисегнетоэлектриков состоит в том, что они имеют в соседних

элементарных ячейках антипараллельную ориентацию диполей, т. е. размеры доменов низводятся до размеров элементарной ячейки. У кристаллов антисегнетоэлектриков, к которым принадлежит ADP, вектор спонтанной поляризации (ВСП) в границах одной элементарной ячейки имеет одно направление, а в границах соседней – противоположное (рис.2а). У некоторой части антисегнетоэлектрических кристаллов во время фазовых переходов наблюдается наличие остаточных механических напряжений, приводящих к образованию во время фазовых переходов сверхструктурных ячеек, представляющих собой совокупность ячеек с антипараллельным расположением доменов. В этом случае в кристалле образуется домен (домены), направление ВСП которого не совпадает с направлением ВСП остальных ячеек. Амплитуды отраженных волн РИ, рассеянных упорядоченными доменами, окажутся сдвинутыми по фазе относительно друг друга, вследствие чего такие домены называются антифазными. Границу антифазных доменов можно представить как дефект кристаллической структуры, который может привести к совпадению решеток соседних антифазных доменов [11, 13].

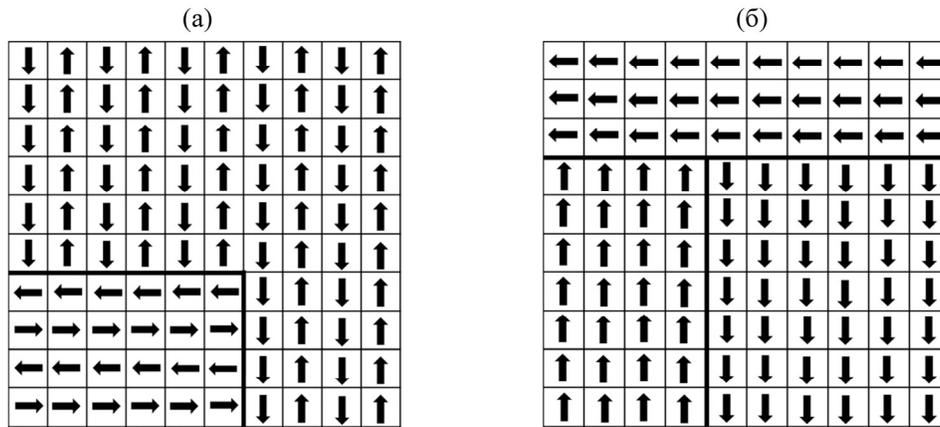


Рис.2. Направления векторов спонтанной поляризации в элементарных ячейках кристалла (а) в начале воздействия ТГ и (б) в дальнейшем с увеличением ТГ.

При воздействии ТГ на кристалл происходит сглаживание границ доменных областей. Дальнейшее увеличение ТГ приводит к изгибу отражающих атомных плоскостей, перпендикулярных направлению ТГ, что создает электрическое поле внутри кристалла [14], приводящее к перемещению доменных стенок по всему объему кристалла. Перемещение доменных границ в кристалле в значительной мере определяется структурой дефектов кристалла. Движение доменных стенок приводит к переключению доменов из одного ориентированного состояния в другое. Домены, поляризация которых направлена вдоль внутреннего электрического поля, будут расти за счет других энергетически менее выгодно

ориентированных доменов, что приводит к образованию структурных доменных блоков, имеющих домены только одной конфигурации (рис.2б). Установившаяся новая доменная структура в кристалле при некоторых достаточно больших значениях ТГ переходит в монодоменное состояние. Доменные границы исчезают и весь кристалл представляет собой один домен. На возможность сохранения устойчивого монодоменного состояния определяющим образом влияют дефекты кристаллической решетки.

Табл.1. Интенсивность РИ, отраженного от атомных плоскостей (hkl) кристалла ADP, при разных толщинах кристалла t , величинах приложенного ТГ и соответствующих коэффициентах усиления K

$\frac{\Delta T}{\Delta x}$, град/см	$t = 2.5$ мм				$t = 2.3$ мм			$t = 1.33$ мм	
	(010)	(101)	(110)	(002)	(220)	(002)	(110)	(002)	(220)
0	4400	4500	7000	7000	3000	6900	1000	2400	11000
0.1	3900								
0.5									8800
0.6		2500							
0.8		3200							
1	4000	3600					1100	6600	
1.5							1450	7200	
2	6700	4900	8700	10000	4500	7900		9500	9400
3	9700								
4	12000	5500	13000	15000	5900		2260		9800
5	15000								
6	17000	8000	17500	21000	7000		2300	11000	
8	22000		21500	25000	8500		3500	12500	18000
10	24000		25500	30000	11000	90000	4100	14900	
12	26000	14000	32500	35000	12500		4500	15400	
14	30000	17000	40000	39000	14000	103000	5100	16000	20000
16	33000	20000	46000	44000	14800		5600	16000	24000
18	38000	21000	52600	48000	16200	117000	5900		28000
20			60000	67000	17500		6500		36000
22			65000	71000	18300		6500		
24			70000	80000	19000				40000
26			75000	81000	20000				
28			78000	86500	20800	130000			
30			83000	88500	21500	144000			
K	8.6	4.7	11.9	12.6	7.2	20.9	6.5	6.7	3.6

Поскольку ячейки и домен (домены) кристалла ориентированы в различных направлениях в начальный период воздействия ТГ, то падающий на исследуемый кристалл пучок РИ рассеивается в разных направлениях. Вследствие этого интенсивность пучка дифрагированного РИ уменьшается. Когда ячейка и домен (домены) под влиянием ТГ ориентируются в одном направлении, образуя отдельные доменные области (рис.2б), интенсивность пучка начинает увеличиваться одновременно с увеличением ТГ.

В табл.1 приведены значения интенсивностей и соответствующие коэффициенты усиления отраженного от кристалла ADP РИ в зависимости от толщины кристалла и величины приложенного ТГ. Коэффициент усиления интенсивности РИ, отраженного от соответствующих атомных плоскостей монокристалла, определяется как отношение интенсивности отраженного пучка РИ в присутствии ТГ в точке начала насыщения интенсивности излучения к той же интенсивности без температурного градиента [6].

Как видно из табл.1, для отражений от плоскостей (010), (101), (220) и толщин кристалла 2.5 и 1.33 мм при малых значениях ТГ интенсивность пучка дифрагированного рентгеновского излучения (ДРИ) уменьшается до 0.1, 0.1 и 0.2 от их максимального значения, соответственно. Для остальных плоскостей данное явление почти не наблюдается. Из кривой зависимости (рис.3) интенсивности ДРИ, отраженного атомными плоскостями (101) от величины ТГ, построенной на основании данных табл.1, видно, что в области малых изменений приложенного ТГ наблюдается значительный спад интенсивности пучка ДРИ.

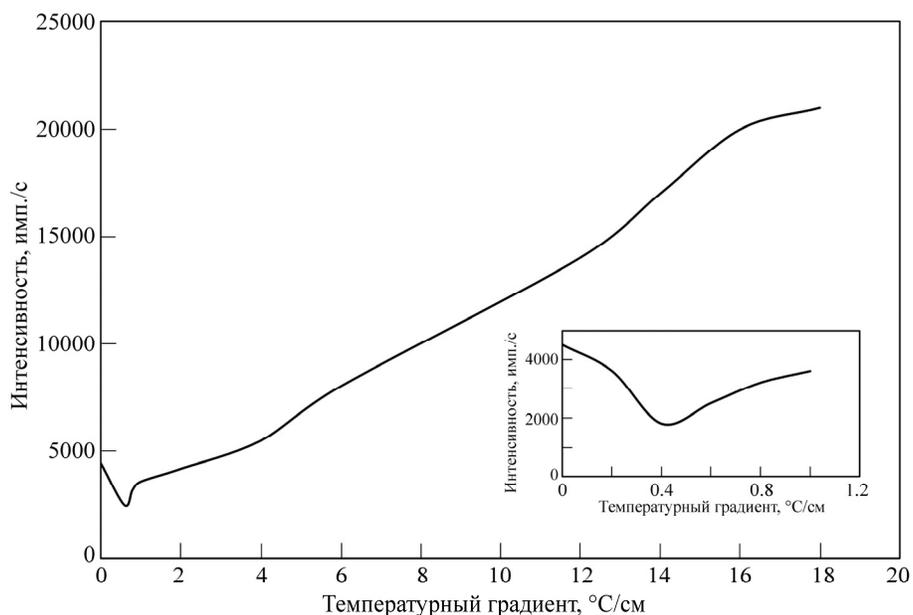


Рис.3. Зависимость интенсивности ДРИ от величины ТГ для плоскости (101) кристалла ADP толщиной 2.5 мм.

Для большей наглядности зависимость интенсивности в области малых значений ТГ, используемых в эксперименте, показана на вставке.

Максимальное усиление под воздействием ТГ, т. е. полное отражение в обратном направлении прошедшего через монокристалл пучка РИ, было получено в случае атомных плоскостей (110) кристалла при толщине образца 1.3 мм. Обратим внимание на то, что у кристалла ADP не происходит насыщения интенсивности отраженного пучка, поскольку фазовые переходы в кристаллах происходят при низких температурах.

4. Заключение

Исследованы особенности отражения рентгеновских лучей в монокристаллах ADP при воздействии на них ТГ. Измерены зависимости интегральной интенсивности и рассчитаны коэффициенты усиления пучков ДРИ в зависимости от ТГ для различных толщин образцов. Обнаружено, что для кристаллов ADP толщиной 2.5 мм и отражения (101) при малых величинах ТГ интенсивность отраженного излучения сначала уменьшается, а затем монотонно увеличивается с повышением величины ТГ. Дана интерпретация спада интенсивности отражения РИ, а также роста этой зависимости вплоть до насыщения в большом интервале изменения ТГ на основании процессов передвижения стенок доменов под воздействием электрического поля, образованного в результате деформационных процессов, происходящих в структуре монокристалла под воздействием ТГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В.Н. Нечаев, А.М. Рощупкин.** Изв. АН СССР. Сер. физ., **54**, 637 (1990).
2. **В.Н. Нечаев, А.М. Рощупкин.** Изв. АН СССР. Сер. физ., **53**, 1267 (1989).
3. **A.W. Fox, P.H. Corr.** Phys. Rev., **37**, 1622 (1931).
4. **S. Nishikawa, I. Sakisaka, I. Sumoto.** Phys. Rev., **38**, 1078 (1931).
5. **А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, В.К. Мирзоян.** Письма в ЖТФ, **8**, 677 (1982).
6. **В.К. Мирзоян, С.Н. Нореян.** Изв. АН Арм. ССР, Физика, **26**, 151 (1991).
7. **В.К. Мирзоян, К.Г. Труни, П.А. Григорян, К.М. Геворкян, М.Г. Дезфули.** Изв. НАН Армении, Физика, **49**, 121 (2014).
8. **М.А. Навасардян, П.А. Безирганян.** Изв. АН Арм. ССР, Физика, **8**, 108 (1973).
9. Акустические кристаллы. Под ред. М.О. Шаскольской, Москва, Наука, 1982.
10. **А.С. Сидоркин.** Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Москва, Физматлит, 2000.
11. **С.А. Гриднев.** Электрические кристаллы. Соросовский образовательный журнал, **7**, 99 (1996).
12. **Б.А. Струков, А.П. Леванюк.** Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва, Физматлит, 1995.
13. **Я.С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев.** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва, Металлургия, 1982.
14. **В.И. Ивернова, Г.П. Ревкевич.** Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. Московского университета, 1978.

ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԴԻՖՐԱԿՑԻԱՅԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ADP ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ԳՐԱԴԻԵՆՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Վ.Ն. ԱՂԱԲԵԿՅԱՆ, Ա.Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Պ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անտիսեգնետոէլեկտրիկ ամոնիակի դիհիդրոֆոսֆատի (ADP) բյուրեղից անդրադարձված ռենտգենյան ճառագայթման փնջի կախվածությունը ջերմաստիճանային գրադիենտից: Հայտնաբերված է, որ ADP բյուրեղի վրա ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցությամբ դիֆրակցված ռենտգենյան ճառագայթման փնջի ինտենսիվությունը սկզբում նվազում է գրադիենտի փոքր արժեքների դեպքում, իսկ հետո սահուն կերպով աճում է գրադիենտի աճին զուգընթաց: Ենթադրվում է, որ բյուրեղի դոմենները ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցության նախնական փուլում չեն կողմնորոշված, և ռենտգենյան ճառագայթումը անդրադառնում է դոմենների պատերից, ցրվելով զանազան ուղղություններով, ինչը հանգեցնում է փնջի ինտենսիվության նվազման: Դոմենների նույն ուղղությամբ դասավորվելուց հետո ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցության հետևանքով բյուրեղում ձևավորվում են միաբևեռ դոմենների առանձին շրջաններ, և տեղի է ունենում դիֆրակցված ռենտգենյան ճառագայթի ինտենսիվության աճ, որն ապացուցվում է փորձի արդյունքներով: Վերը նշվածի հիման վրա պետք է ենթադրել, որ այս մեխանիզմը ճիշտ է նաև դոմենային կառուցվածքով այլ բյուրեղների համար:

THE STUDY OF PROCESSES OF X-RAY DIFFRACTION IN ADP CRYSTALS
UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE GRADIENT

V.N. AGHABEKYAN, A.S. HAKOBYAN, P.A. GRIGORYAN

The influence of temperature gradient upon the intensity of X-ray beam reflected from the atomic planes of anti-ferroelectric crystal of ammonium dihydro-phosphate (ADP) was studied. It was found that under the influence of temperature gradient upon the crystal of ADP, the intensity of the diffracted X-ray beam initially decreases at small values of gradient and then it monotonously increases with its increasing. By assuming that the crystal domains in the initial period of influence of the temperature gradient have no time to orient in the same direction, and the X-ray radiation reflects from the domain walls and scatters in various directions, which determines the decrease in the beam intensity. After the domains putting in order, putting them in the same direction, under the influence of the temperature gradient in the crystal the separate areas of unipolar domains are formed and the intensity of the diffracted X-ray beam increases, which is proved by the data of the experiment. It is supposed that the given mechanism is valid for the other crystals with the domain structure.

УДК 541.64

ФЛУКТУАЦИИ НА ПЕРЕХОДАХ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В КОМПЛЕКСАХ ДНК–ЛИГАНД С РАЗЛИЧНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ СВЯЗЫВАНИЯ

**Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ*, А.П. АНТОНЯН, А.Е. МАМАСАХЛИСОВ,
Ш.А. ТОНОЯН, П.О. ВАРДЕВАНЯН**

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

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

(Поступила в редакцию 28 декабря 2016 г.)

Теоретически рассмотрено плавление комплексов ДНК–лиганд для лигандов, связывающихся с ДНК посредством двух механизмов. Полученные результаты описывают поведение таких экспериментально наблюдаемых величин, как степень денатурации и корреляционная длина, в зависимости от концентрации лигандов. Показано, что имеющие место для комплексов ДНК–лиганд тепловая и холодная денатурации демонстрируют такую же кооперативность, как и тепловая денатурация чистой ДНК. При этом, температурный интервал холодной денатурации существенно уже такового для тепловой денатурации как чистой ДНК, так и комплексов ДНК–лиганд.

1. Введение

Явление перехода спираль–клубок в биополимерах известно с 1960-х годов [1–3] и до сих пор продолжает активно исследоваться [4–9]. Такой неослабевающий интерес обусловлен двумя факторами. С биологической точки зрения разворачивание двойной спирали ДНК связано с такими генетически важными процессами, как транскрипция и трансляция. С физической точки зрения двойная спираль ДНК является примером одномерной кооперативной системы с крупномасштабными корреляциями [1]. Теория переходов порядок–беспорядок в ДНК рассматривалась в работах [2, 10, 11]. При исследовании структуры и функции ДНК особенно важными являются взаимодействия с водой, ионами и низкомолекулярными соединениями, растворенными в воде (лигандами). Эффект таких взаимодействий исследовался в работах [12, 13]. Взаимодействие лигандов с двойной спиралью ДНК является одним из фундаментальных факторов для многих внутриклеточных процессов. Так, например, лиганды с пониженной специфичностью к последовательности часто обладают способностью к регуляции экспрессии генов, трансляции и транскрипции [14]. Из-за сложной структуры

двойной спирали ДНК возможны различные способы нековалентного связывания лигандов с ДНК: интеркаляция [15], бис-интеркаляция [16], связывание в узкой бороздке [17], связывание в широкой бороздке [18], их комбинация [19], а также связывание посредством неклассических механизмов [20].

Настоящая работа посвящена эффекту флуктуаций на переходе спираль-клубок двойной спирали ДНК, связывающейся с лигандами двумя способами, с нативной и денатурированной ДНК. Нами изучено влияние лигандов, связывающихся с ДНК посредством двух механизмов, на поведение корреляционной длины и степени денатурации ДНК.

2. Теория плавления комплексов ДНК-лиганд

Была использована стандартная модель плавления комплексов ДНК-лиганд [1, 21]. Предполагалось, что молекула ДНК состоит из N пар оснований. В области перехода спираль-клубок каждая пара оснований может находиться в одном из двух состояний: спиральном или клубкообразном. Предполагается, что молекула разбивается на n участков, содержащих N_1 клубкообразных пар оснований и N_2 спиральных пар оснований. Общее число пар оснований постоянно в процессе плавления, так что

$$N = N_1 + N_2 . \quad (1)$$

Раствор также содержит два типа лигандов с различными параметрами связывания. Предположим, что константы связывания лигандов с денатурированной ДНК имеют значения K'_1 и K''_2 , а константы связывания с нативной ДНК – K'_2 и K''_1 . Общее число лигандов k , число молекул лигандов, связанных с одонитевыми участками по первому механизму равно k'_1 и по второму – k''_2 , а число молекул, связанных с двунитевыми участками по первому и второму механизмам, составляет k'_2 и k''_1 , соответственно. Пусть F_1 и F_2 – свободные энергии клубкообразного и спирального состояний из расчета на пару оснований, соответственно, F_0 – свободная энергия инициализации спирали, Ψ_i^α – свободная энергия связывания лиганда ($i = 1, 2$ и $\alpha = ', ''$) и W – число микросостояний макромолекулы, соответствующих данной энергии. Таким образом, свободная энергия системы может быть оценена как [21, 22]

$$F = F_1 N_1 + F_2 N_2 + n F_0 + \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha=', ''} k_i^\alpha \Psi_i^\alpha - T \ln W . \quad (2)$$

Используя метод наиболее вероятного распределения, была получена следующая система уравнений для концентраций $c_i^\alpha = k_i^\alpha / N_i$:

$$\begin{aligned}
\frac{c_1' r_1' / 2}{1 - c_1' r_1' / 2} &= \frac{PK_1'}{2} \left[\frac{2D}{P} - 2(1 - \vartheta) c_1' - 2(1 - \vartheta) c_1'' - \vartheta c_2' - \vartheta c_2'' \right], \\
\frac{c_1'' r_1'' / 2}{1 - c_1'' r_1'' / 2} &= \frac{PK_1''}{2} \left[\frac{2D}{P} - 2(1 - \vartheta) c_1' - 2(1 - \vartheta) c_1'' - \vartheta c_2' - \vartheta c_2'' \right], \\
\frac{c_2' r_2'}{1 - c_2' r_2'} &= \frac{PK_2'}{2} \left[\frac{2D}{P} - 2(1 - \vartheta) c_1' - 2(1 - \vartheta) c_1'' - \vartheta c_2' - \vartheta c_2'' \right], \\
\frac{c_2'' r_2''}{1 - c_2'' r_2''} &= \frac{PK_2''}{2} \left[\frac{2D}{P} - 2(1 - \vartheta) c_1' - 2(1 - \vartheta) c_1'' - \vartheta c_2' - \vartheta c_2'' \right],
\end{aligned} \tag{3}$$

где K_i^α – константы связывания, D – полная концентрация лигандов, r_i^α – число центров связывания одного лиганда, P – общая концентрация фосфатных групп и ϑ – степень спиральности. Уравнение для эффективного параметра роста спирали имеет вид

$$S^* = S \frac{(1 - c_1' r_1' / 2)^{2/r_1'} (1 - c_1'' r_1'' / 2)^{2/r_1'}}{(1 - c_2' r_2')^{2/r_2'} (1 - c_2'' r_2'')^{2/r_2'}}, \tag{4}$$

где $S = \exp\left(\frac{F_1 - F_2}{T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \Delta S\right)$ – параметр роста спирали чистой ДНК,

ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии при образовании одной пары оснований. Фактически, модель со свободной энергией (2) сводится к модели чистой ДНК с переопределенным параметром роста спирали (4), зависящим от концентрации лигандов и параметров связывания лигандов с ДНК.

Степень спиральности ϑ является параметром порядка, описывающим переход спираль–клубок, который определяется как

$$\vartheta = \frac{1}{N} \langle N_2 \rangle, \tag{5}$$

где $\langle \dots \rangle$ означает термодинамическое среднее. Таким образом, степень спиральности – это средняя доля пар оснований, находящихся в спиральной фазе. В то же время флуктуационные эффекты также являются существенными, особенно для описания кооперативности перехода спираль–клубок, средней длины спирального участка и т. д.

Для учета флуктуационных эффектов мы рассмотрели поведение корреляционной длины двунитевой ДНК, определяемой как масштаб экспоненциального затухания флуктуаций вдоль цепи. Для этого была использована модель, эквивалентная (2) и разработанная для описания перехода спираль–клубок в полипептидах и ДНК [23–25], но более пригодная для описания флуктуационных

эффектов, нежели (2). Энергия модели может быть представлена как

$$H\{\gamma\} = U \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)}, \quad (6)$$

где N – число повторяющихся единиц, U – энергия стабилизации пары оснований, $\delta_j^{(\Delta)} = \prod_{k=0}^{\Delta-1} \delta(\gamma_{j+k}, 1)$, $\delta(x, 1)$ – символ Кронекера и $\gamma_i = 1, \dots, Q$. Переменная γ_i описывает состояние i -ой повторяющейся единицы. Предполагается, что общее число конформаций равно Q , $\gamma_i = 1$ соответствует спиральной, а остальные $(Q-1)$ – конформациям в клубкообразном состоянии. При этом параметры моделей (2) и (6) связаны между собой соотношениями

$$U(\{c\}, \{r\}) = -RT \ln S^* + RT \ln(Q-1), \quad (7)$$

$$\exp\left(-\frac{F_0}{RT}\right) = Q^{1-\Delta}. \quad (8)$$

Здесь S^* – параметр роста спирали (4). Таким образом, энергия стабилизации пары оснований U становится концентрационно-зависимой. Параметр Δ имеет смысл персистентной длины одноцепочечной ДНК и оценивается как $\Delta \approx 7$.

Флуктуационные эффекты могут быть описаны с использованием парной корреляционной функции

$$g_2(r) = \langle \delta_j^{(\Delta)} \delta_{j+r}^{(\Delta)} \rangle - \langle \delta_j^{(\Delta)} \rangle \langle \delta_{j+r}^{(\Delta)} \rangle, \quad (9)$$

которая в данном случае описывает статистическую взаимозависимость образования двух пар оснований, удаленных друг от друга на r пар оснований вдоль цепи. Как известно, для одномерной системы парная корреляционная функция затухает как [24]

$$g_2(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right), \quad (10)$$

где ξ – корреляционная длина. Как было показано в работе [24], корреляционная длина одномерной системы удовлетворяет соотношению

$$\coth\left(\frac{1}{2\xi}\right) = \frac{\partial \vartheta}{\partial \ln S}. \quad (11)$$

Максимальное значение корреляционной длины достигается при температуре плавления (в точке полуперехода, $\vartheta = 1/2$) и оценивается как [24]

$$\xi_0 \approx \frac{1}{2} Q^{\frac{\Delta-1}{2}}. \quad (12)$$

3. Результаты и их обсуждение

Для учета влияния лигандов, описанных выше, степень спиральности и корреляционная длина были рассчитаны на основании уравнений (3)–(6). В настоящей работе мы сосредоточились на влиянии лигандов, имеющих большее сродство к нативной ДНК, чем к расплавленной. Решение системы уравнений (3) было получено численно.

Если полная концентрация лигандов в растворе сопоставима с концентрацией фосфатных групп, т. е. $2D/P \sim 1$ и $PK'_1 \gg 1, PK''_1 \gg 1, PK'_2 \gg 1, PK''_2 \gg 1$, то комплексы ДНК–лиганд демонстрируют высоко- и низкотемпературную денатурацию в сочетании с широким «окном» стабильности двойной спирали ДНК, совпадающим с областью перехода спираль–клубок чистой ДНК (рис.1, кривая 1). В этом случае ключевым моментом является более высокое сродство лигандов к нативной ДНК, чем к денатурированной. При этом высокотемпературная денатурация комплексов ДНК–лиганд существенно сдвигается в область высоких температур по сравнению с чистой ДНК. В то же время при температурах, когда чистая ДНК остается денатурированной, комплексы ДНК–лиганд находятся в нативном состоянии. При понижении температуры комплекс ДНК–лиганд претерпевает «холодовую» денатурацию, в то время как чистая ДНК становится спиральной (рис.1, кривая 2).

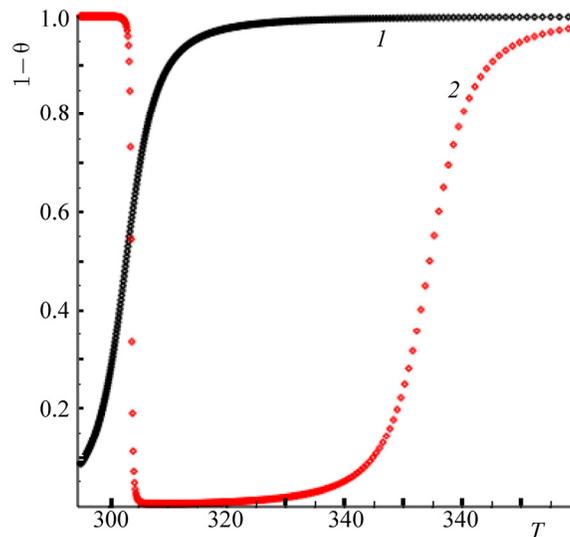


Рис.1. Зависимость степени денатурации $1 - \theta$ от температуры: 1 – для чистой ДНК, 2 – для комплекса ДНК–лиганд с параметрами связывания $r'_1 = 2, r''_1 = 2, r'_2 = 4, r''_2 = 4, K'_1 = 2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}, K''_1 = 10^2 \text{ M}^{-1}, K'_2 = 9.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}, K''_2 = 10^7 \text{ M}^{-1}$.

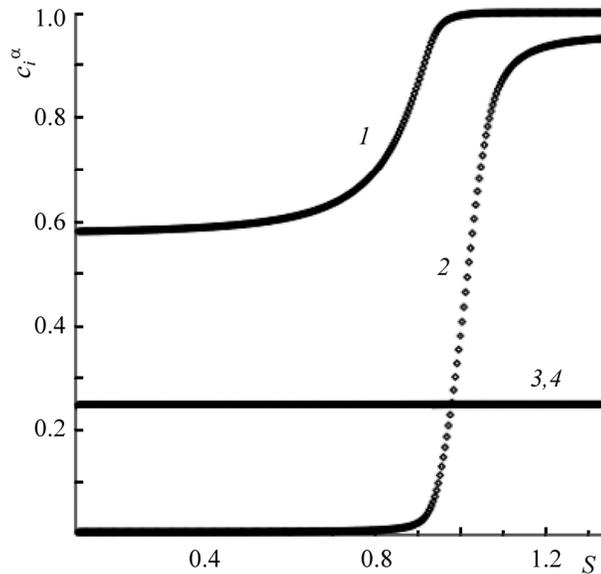


Рис.2. Зависимость концентрации лигандов c_i^α от параметра роста спирали S . Кривые 1, 2, 3 и 4 описывают поведение концентраций c_1 , c_1'' , c_2 и c_2'' , соответственно. Результаты получены для значений параметров связывания: $r'_1 = 2$, $r''_1 = 2$, $r'_2 = 4$, $r''_2 = 4$, $K'_1 = 2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $K''_1 = 10^2 \text{ M}^{-1}$, $K'_2 = 9.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ и $K''_2 = 10^7 \text{ M}^{-1}$.

Явление «холодовой» денатурации наблюдалось экспериментально для белков и нуклеиновых кислот [26–29]. Механизм данного явления рассматривался в большом количестве публикаций [25, 26, 28–30]. «Холодовая» денатурация комплексов ДНК–лиганд сопровождается перераспределением лигандов, связанных с расплавленными областями ДНК (рис.2, кривая 3). В то время как концентрация лигандов, связанных с нативными областями c_2^α , остается постоянной при тепловой и холодной денатурации, концентрация лигандов, связанных с расплавленными участками, резко понижается в области холодной денатурации. Таким образом, стабилизация расплавленной фазы происходит из-за лигандов, связывающихся с денатурированной ДНК.

Корреляционная длина была рассчитана на основании уравнений (3)–(6) и (11). Как видно из рис.3, температурная зависимость корреляционной длины комплекса ДНК–лиганд характеризуется двумя пиками, соответствующими холодной и тепловой денатурации. Высокотемпературный пик при этом сдвинут в сторону высоких температур по сравнению с чистой ДНК. Как следует из соотношений (8) и (12), кооперативность перехода определяется максимальным значением корреляционной длины и является практически одинаковой как для чистой ДНК, так и для комплексов ДНК–лиганд в областях холодной и тепловой денатурации. Температурный интервал тепловой денатурации не отличается от

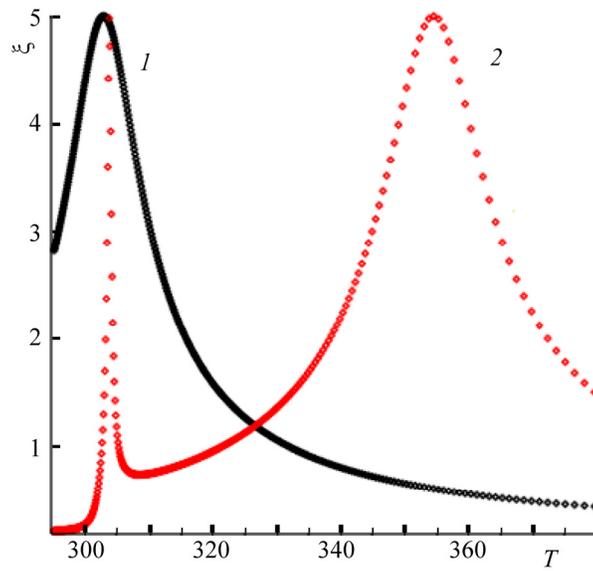


Рис.3. Зависимость корреляционной длины ξ от температуры: 1 – для чистой ДНК, 2 – для комплекса ДНК–лиганд с параметрами связывания: $r'_1 = 2$, $r''_1 = 2$, $r'_2 = 4$, $r''_2 = 4$, $K'_1 = 2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $K''_1 = 10^2 \text{ M}^{-1}$, $K'_2 = 9.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ и $K''_2 = 10^7 \text{ M}^{-1}$.

такового для тепловой денатурации чистой ДНК и комплексов ДНК–лиганд. В то же время интервал перехода для холодной денатурации комплексов ДНК–лиганд является существенно более узким. Таким образом, можно утверждать, что интервал перехода не является однозначным показателем кооперативности перехода порядок–беспорядок.

4. Заключение

Рассмотрены флуктуационные эффекты, возникающие при плавлении комплексов ДНК–лиганд. Предполагается, что лиганды связываются с ДНК посредством двух механизмов. Рассчитаны температурные зависимости степени денатурации и корреляционной длины, характеризующие переход порядок–беспорядок. В частности, показано, что максимальное значение корреляционной длины в точке перехода, характеризующее кооперативность тепловой и холодной денатурации, имеющей место для комплексов ДНК–лиганд, не отличается от таковой для тепловой денатурации чистой ДНК. При этом температурный интервал холодной денатурации существенно уже такового для тепловой денатурации как чистой ДНК, так и комплексов ДНК–лиганд, что, в свою очередь, означает, что узость интервала перехода не является однозначной характеристикой кооперативности перехода порядок–беспорядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **А.А. Веденов, А.М. Дыхне, М.Д. Франк-Каменецкий.** УФН, **105**, 479 (1971).
2. **D. Poland, H.A. Scheraga.** J. Chem. Phys., **45**, 1456 (1966).
3. **D.C. Poland, H.A. Scheraga.** The Theory of Helix–Coil Transition. New York, Academic Press, 1970.
4. **T. Chalikian.** Biopolymers, **70**, 492 (2003).
5. **T. Garel, C. Monthus, H. Orland.** Europhys. Lett., **55**, 138 (2001).
6. **D. Cule, T. Hwa.** Phys. Rev. Lett., **79**, 2375 (1997).
7. **M. Barbi, S. Lepri, M. Peyrard, N. Theodorakopoulos.** Phys. Rev. E, **68**, 061909 (2003).
8. **M. Takano, K. Nagayama, A. Suyama.** J. Chem. Phys., **116**, 2219 (2001).
9. **V. Munoz, L. Serrano.** Biopolymers, **41**, 495 (1997).
10. **R.M. Wartell, A.S. Benight.** Phys. Reports, **126**, 67 (1985).
11. **M.D. Frank-Kamenetskii.** Phys. Reports, **288**, 13 (1997).
12. **N.C. Garbett, P.A. Ragazzon, J.B. Chaires.** Nature Protocols, **2**, 3166 (2007).
13. **Ch. Zimmer, U. Wahnert.** Progress Biophys. Molecul. Biology, **47**, 31 (1986).
14. **S.M. Nelson, L.R. Ferguson, W.A. Denny.** Mutat. Res., **623**, 24 (2007).
15. **D. Reha, M. Kabelac, F. Ryjacek, J. Sponer, J.E. Sponer, M. Elstner, S. Suhai, P. Hobza.** J. American Chem. Soc., **124**, 3366 (2002).
16. **G. Krishnamoorthy, G. Duportail, Y. Mely.** Biochemistry, **41**, 15277 (2002).
17. **B.S. Reddy, S.K. Sharma, J.W. Lown.** Current Medic. Chem., **8**, 475 (2001).
18. **T. Niidome, N. Ohmori, A. Ichinose, A. Wada, H. Mihara, T. Hirayama, H. Aoyagi.** J. Biol. Chem., **272**, 15307 (1996).
19. **A. Larsson, C. Carlsson, M. Jonsson, B. Albinsson.** J. American Chem. Soc., **116**, 8459 (1994).
20. **L.A. Lipscomb, F.X. Zhou, S.R. Presnell, R.J. Woo, M.E. Peek, R.R. Plaskon, L.D. Williams.** Biochemistry, **35**, 2818 (1996).
21. **A.T. Karapetian, N.M. Mehrabian, G.A. Terzikian, P.O. Vardevanian, A.P. Antonian, O.F. Borisova, M. Frank-Kamenetskii.** J. Biomolec. Struct. Dynamics, **14**, 275 (1996).
22. **З.А. Григорян, Е.Ш. Мамасакхлисов, А.Т. Карапетян.** Доклады НАН РА, **114**, 123 (2014).
23. **Sh.A. Hairyan, E.Sh. Mamasakhlirov, V.F. Morozov.** Biopolymers, **35**, 75 (1995).
24. **V.F. Morozov, A.V. Badasyan, A.V. Grigoryan, M.A. Sahakyan, Y.Sh. Mamasakhlirov.** Biopolymers, **75**, 434 (2004).
25. **A. Badasyan, Sh.A. Tonoyan, A. Giacometti, R. Podgornik, V.A. Parsegian, Y.Sh. Mamasakhlirov, V.F. Morozov.** Phys. Rev. E, **89**, 022723 (2014).
26. **D.N. Dubins, A. Lee, R.B. Macgregor Jr., T.V. Chalikian.** J. Am. Chem. Soc., **123**, 9254 (2001).
27. **P.J. Mikulecky, A.L. Feig.** J. Am. Chem. Soc., **124**, 890 (2002).
28. **P.J. Mikulecky, A.L. Feig.** Nucl. Acids Res., **32**, 3967 (2004).
29. **P.L. Privalov.** Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol., **25**, 281 (1990).
30. **G.N. Hayrapetyan, F. Iannelli, J. Lekscha, V.F. Morozov, R.R. Netz, Y.Sh. Mamasakhlirov.** Phys. Rev. Lett., **113**, 068101 (2014).

ՖԼՈՒԿՏՈՒԱՑԻՄԱՆԵՐԸ ՏԱՐԲԵՐ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ ԱՌԱՋԱՑՈՂ
ԴՆԹ-ԼԻԳԱՆԴ ՀԱՄԱԼԻԲՆԵՐՈՒՄ ԿԱՐԳ-ԱՆԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆ
ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ

Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Ա.Պ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ, Ա.Ե. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ,
Շ.Ա. ՏՈՆՈՅԱՆ, Պ.Հ. ՎԱՐԴԵՎԱՆՅԱՆ

Տեսականորեն ուսումնասիրված է երկու մեխանիզմներով կապվող ԴՆԹ-լիգանդ համալիրների հալումը: Մտացված արդյունքները նկարագրում են այնպիսի էքսպերիմենտալ դիտվող մեծությունների վարքը, ինչպիսին են դենատուրացիայի աստիճանը և կոռելյացիոն երկարությունը՝ կախված լիգանդի կոնցենտրացիայից: Ցույց է տրված, որ ԴՆԹ-լիգանդ համալիրների համար տեղի ունեցող սառը դենատուրացիան դրսևորում է այնպիսի կոոպերատիվություն, ինչպիսին մաքուր ԴՆԹ-ի ջերմային դենատուրացիան է: Ընդ որում սառը դենատուրացիայի ջերմաստիճանային միջակայքը էապես ավելի նեղ է, քան այդ միջակայքը ինչպես մաքուր ԴՆԹ-ի, այնպես էլ ԴՆԹ-լիգանդ համալիրների ջերմային դենատուրացիայի համար:

FLUCTUATIONS IN ORDER-DISORDER TRANSITIONS
IN THE DNA-LIGAND COMPLEXES
WITH VARIOUS BINDING MECHANISMS

Y.SH. MAMASAKHLISOV, A.P. ANTONYAN, A.Y. MAMASAKHLISOV,
SH.A. TONoyAN, P.H. VARDEVANYAN

The melting of DNA-ligand complex is theoretically considered for the ligands binding with DNA by means of two mechanisms. The obtained results describe the experimentally observed behavior of such quantities as the denaturation degree and the correlation length, depending on the concentration of ligands. It is shown that the heat and cold denaturations of DNA-ligand complexes exhibit the same cooperativity, as the thermal denaturation of pure DNA. At the same time, the temperature range of the cold denaturation significantly narrower than those for the thermal denaturation of a pure DNA and DNA-ligand complexes.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ЛИГАНДОВ НА ИЗОТЕРМУ ГИБРИДИЗАЦИИ ДНК-ЧИПА

А.Л. ЦАТУРЯН, Ш.А. ТОНОЯН, В.Ф. МОРОЗОВ, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

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

(Поступила в редакцию 25 января 2017 г.)

Проанализированы факторы, влияющие как на термодинамику гибридизации, так и на стабильность дуплексов ДНК–ДНК. Исследованы случаи неконкурентной гибридизации ДНК, а также конкурентной гибридизации на поверхности. Показано, что связывание с интеркалирующими лигандами приводит к увеличению селективности и чувствительности ДНК-чипов.

1. Введение

ДНК-чипы являются перспективными инструментами с большим разнообразием областей применения таких, как медицинская диагностика, мониторинг окружающей среды, защита от биологического оружия и т. д. [1, 2]. Важным направлением разработки ДНК-чипов является повышение селективности и чувствительности за счет усиления электрического сигнала и стабильности целевого зонда гибридизации. Эффективность таких устройств, как ДНК-сенсоры и ДНК-чипы зависит от точности определения экспериментальных параметров, отвечающих за термостабильность дуплексов нуклеиновых кислот и время формирования дуплексов ДНК [3]. Некоторые из факторов влияют на термодинамику гибридизации, в частности: поверхностная плотность одноцепочечных ДНК (длина 25–49 нуклеотидов), иммобилизованных на поверхности, и наличие конкурирующей гибридизации. Стабильность дуплексов ДНК–ДНК и ДНК–РНК определяется двумя ключевыми факторами: последовательностью и внешними факторами такими, как pH , ионная сила, концентрация низкомолекулярных соединений (лигандов), наличие межфазных границ, геометрические ограничения и т. д. Лучшее понимание физико-химических процессов, лежащих в основе гибридизации ДНК и РНК на поверхности электрического преобразователя имеет важное значение для улучшения эффективности ДНК-чипов и их изготовления [4].

Требованиями, предъявляемыми к ДНК-сенсорам, является высокая чувствительность и селективность, которые, в свою очередь, требуют максимальной

эффективности гибридизации и минимальной неспецифической адсорбции на границе раздела твердой и жидкой фаз. Гибридизация нуклеиновых кислот в значительной степени зависит от температуры, концентрации солей, вязкости, GC-состава и других физико-химических характеристик.

Повышение селективности и чувствительности ДНК-сенсоров может быть достигнуто с помощью электрохимически активных соединений с более высоким сродством к двухцепочечной ДНК, чем к одноцепочечной ДНК. Этот вид соединений может существенно повысить стабильность двухцепочечных участков и в то же время амплитуду генерируемого сигнала, что, в свою очередь, повысит чувствительность ДНК-сенсора. Такими лигандами являются, например, интеркаляторы, молекулы с плоской гетероциклической структурой, которые помещаются между азотистыми основаниями и меняют локальную структуру двухцепочечной ДНК [5–7].

Термодинамика и кинетика гибридизации как в объеме [8, 9], так и на поверхности [4, 10–16] была тщательно изучена в последние годы. Спектр рассматриваемых проблем включает в себя, например, кинетику гибридизации на поверхности [12, 14], влияние солей на гибридизацию ДНК в объеме [9], изотермы гибридизации на поверхности [4] и т. д. В то же время взаимодействия ДНК–лиганд также были рассмотрены в огромном количестве работ, посвященных интеркаляции [5–7] и связыванию лигандов в малой бороздке [17, 18], их кросс-докинг [19] и т. д. Однако влияние взаимодействия ДНК–лиганд на термодинамику и кинетику гибридизации никогда не было рассмотрено ранее. В контексте развития ДНК-сенсоров теоретический анализ влияния интеркаляции лигандов на гибридизацию ДНК на поверхности становится необходимым.

Настоящая работа посвящена изучению изотермы гибридизации ДНК на поверхности в присутствии лигандов, которые связываются с двухцепочечными участками ДНК. На практике ДНК-чипы погружаются в целевой раствор на относительно короткий промежуток времени и кинетика гибридизации играет решающую роль. Однако понимание равновесных свойств также необходимо для сравнительной оценки важности кинетических и термодинамических факторов для производительности ДНК-чипов.

2. Неконкурентная гибридизация

2.1. Свободная энергия

Рассмотрим равновесные изотермы гибридизации для двух идеализированных, но экспериментально доступных ситуаций, когда ДНК-чип погружаем в раствор, содержащий интеркалирующие лиганды. В результате имеем только один тип одноцепочечной мишени (рис.1а) или раствор содержит мишени двух

разных типов, которые не гибридизуются в объеме, но оба способны гибридизоваться с тем же зондом на поверхности (рис.1b).

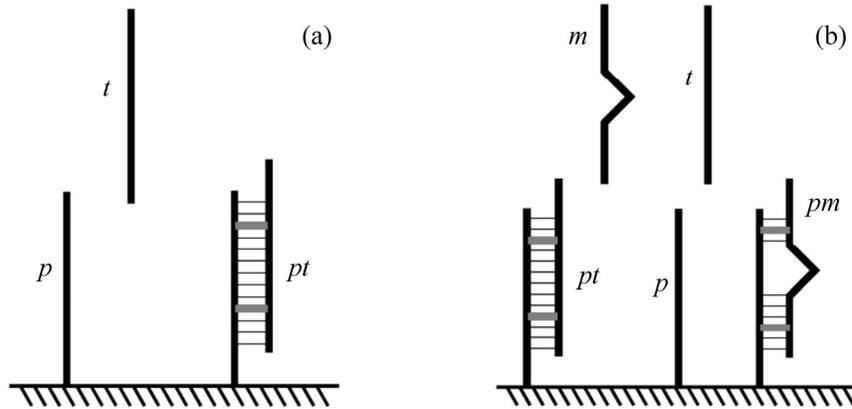


Рис.1. Схемы (а) неконкурентной и (b) конкурентной гибридизации на поверхности в присутствии лигандов.

Рассмотрим совокупность N_0 одностранных пробных p молекул ДНК, где N_{pt} из них гибридизованы с мишенью t . Гибридизация p и t создает на поверхности двухцепочечный олигонуклеотид pt . В простейшем случае для одного вида мишени, состоящей из одноцепочечной ДНК, поверхность будет покрыта только свободными зондами p и гибридизованными олигонуклеотидами pt . Тогда мы имеем одну реакцию



В этом случае реакции конкурентной гибридизации отсутствуют (рис.1a). Зависимость степени гибридизации $x = N_{pt}/N_0$ от концентрации мишеней c_t описывается с помощью изотермы гибридизации. Для интеркалирующих лигандов l реакции связывания будут иметь следующий вид:



где pt является свободным дуплексом, а pt_j является дуплексом мишень–зонд, связанным с лигандом l .

В отсутствие лигандов свободная энергия слоя с зондами будет иметь следующий вид [11]:

$$G = G_0 + N_{pt}\mu_{pt}^0 + (N_0 - N_{pt})\mu_p^0 + N_0\Sigma\gamma_{el} + k_B T \times \left[N_{pt} \ln\left(\frac{N_{pt}}{N_0}\right) + (N_0 - N_{pt}) \ln\left(\frac{N_0 - N_{pt}}{N_0}\right) \right], \quad (3)$$

где Σ – площадь, приходящаяся на один зонд, G_0 – плотность свободной энергии голой поверхности, μ_{pt}^0 и μ_p^0 – химические потенциалы зондов pt и p в исходном состоянии и γ_{el} – электростатическая плотность свободной энергии зондирующего слоя.

Если интеркаляция является единственным механизмом связывания лигандов, то образование комплекса ДНК–лиганд будет ограничено только двухцепочечными областями, и свободная энергия слоя с зондами составляет

$$G_L = G + N_{pt} \left\{ m\mu_b^0 + k_B T \left[m \ln\left(\frac{m}{N}\right) + (N - m) \ln\left(\frac{N - m}{N}\right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где m – число связанных лигандов из расчета на одну гибридизованную пробу pt , а μ_b^0 – химический потенциал связанного лиганда в исходном состоянии. Предполагается, что доступное количество мест связывания на дуплексе pt совпадает с длиной N . Таким образом, свободная энергия слоя с зондами запишется в виде функции от независимых величин: числа гибридизованных зондов N_{pt} и числа связанных лигандов $N_b = mN_{pt}$. Свободная энергия будет

$$G_L(N_{pt}, N_b) = G(N_{pt}) + N_b\mu_b^0 + k_B T \times \left[N_b \ln\left(\frac{N_b}{NN_{pt}}\right) + (NN_{pt} - N_b) \ln\left(\frac{NN_{pt} - N_b}{NN_{pt}}\right) \right]. \quad (5)$$

2.2. Изотермы адсорбции и гибридизации

Состояние равновесия для реакций (1) и (2) будет определяться с помощью условий

$$\mu_{pt} = \mu_p + \mu_t, \quad (6)$$

$$\mu_b = \mu_l, \quad (7)$$

где μ_{pt} – химический потенциал гибридизованного зонда pt , μ_t – химический потенциал мишени, μ_p – химический потенциал зонда, а величины μ_b и μ_l – химические потенциалы связанных и несвязанных лигандов, соответственно [20].

Обменный химический потенциал гибридизованного зонда ($\Delta\mu_{pt} = \mu_p - \mu_t$) запишется в виде

$$\Delta\mu_{pt} = \frac{\partial G_L}{\partial N_{pt}} = \Delta\mu_{pt}^0 + N \frac{\partial \gamma_{el}}{\partial \sigma} + k_B T \ln \frac{x}{1-x} + k_B T \ln(1-r), \quad (8)$$

где $r = N_b / NN_{pt}$ описывает степень адсорбции лигандов l в двухцепочечной ДНК. Плотность электростатической свободной энергии γ_{el} рассматривается как функция от плотности зарядов на поверхности σ . В то же время химический потенциал связанных лигандов [20] составляет

$$\mu_b = \frac{\partial G_L}{\partial N_b} = \mu_b^0 + k_B T \ln \frac{r}{1-r}. \quad (9)$$

В приближении слабого раствора химический потенциал мишени будет иметь вид

$$\mu_t = \mu_t^0 + k_B T \ln c_t, \quad (10)$$

а химический потенциал свободных лигандов в растворе

$$\mu_l = \mu_l^0 + k_B T \ln c_l, \quad (11)$$

где величины c_t и c_l являются объемными концентрациями мишеней и лигандов, соответственно. Учитывая уравнения (6)–(11), получим изотерму гибридизации

$$\frac{x(1-r)^N}{c_t(1-x)} = K_t \exp\left(-\frac{N}{k_B T} \frac{\partial \gamma_{el}}{\partial \sigma}\right), \quad (12)$$

где $K_t = \exp(-\Delta G^0 / (k_B T))$ и $\Delta G^0 = \mu_{pt}^0 - \mu_p^0 - \mu_t^0$. Равновесное распределение l между связанными и свободными состояниями будет описываться изотермой адсорбции

$$\frac{r}{c_l(1-r)} = K_l, \quad (13)$$

где $K_l = \exp(-\Delta g^0 / (k_B T))$ и $\Delta g^0 = \mu_b^0 - \mu_l^0$.

3. Конкурентная гибридизация на поверхности

Рассмотрим второй сценарий, в котором растворитель содержит мишени двух различных типов t и m , которые не гибридизуются в объеме, но оба способны к гибридизации с одним и тем же зондом p на поверхности (рис.1b). Здесь t является последовательностью, полностью комплементарной к зонду p , а m является несогласованной последовательностью, только частично комплементарной к зонду p . Предполагается, что доступное количество мест связывания для интеркалирующих лигандов на дуплексе pt равно M , где $M < N$.

Согласно подходу, разработанному в [11], свободную энергию слоя зондов, свободных от лигандов, можно записать в следующем виде:

$$G_C = G_0 + N_{pt}\mu_{pt}^0 + N_{pm}\mu_{pm}^0 + (N_0 - N_{pt} - N_{pm})\mu_p^0 + N_0\Sigma\gamma_{el} + k_B T \left[N_{pt} \ln \left(\frac{N_{pt}}{N_0} \right) + N_{pm} \ln \left(\frac{N_{pm}}{N_0} \right) + (N_0 - N_{pt} - N_{pm}) \ln \left(\frac{N_0 - N_{pt} - N_{pm}}{N_0} \right) \right], \quad (14)$$

где N_{pm} – количество дуплексов pm и μ_{pm}^0 – химический потенциал этих дуплексов в исходном состоянии.

Если интеркаляция является единственным механизмом связывания, то образование комплексов ДНК–лиганд будет ограничено только двухцепочечными участками, и тогда свободная энергия слоя с зондами будет

$$G_{CL} = G_C + N_{pt} \left\{ n\mu_b^0 + k_B T \left[n \ln \left(\frac{n}{N} \right) + (N - n) \ln \left(\frac{N - n}{N} \right) \right] \right\} + N_{pm} \left\{ m\mu_b^0 + k_B T \left[m \ln \left(\frac{m}{M} \right) + (M - m) \ln \left(\frac{M - m}{M} \right) \right] \right\}, \quad (15)$$

где n – число лигандов, связанных с зондом pt , и m – число лигандов, связанных с зондом pm . Таким образом, свободная энергия слоя с зондами зависит от числа полностью комплементарно гибридованных зондов N_{pt} , числа не полностью комплементарно гибридованных зондов N_{pm} и количества лигандов, связанных с дуплексами pt и pm (для N_1 и N_2 , соответственно):

$$G_{CL}(N_{pt}, N_{pm}, N_1, N_2) = G_C(N_{pt}, N_{pm}) + (N_1 + N_2)\mu_b^0 + k_B T \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{NN_{pt}} \right) + (NN_{pt} - N_1) \ln \left(\frac{NN_{pt} - N_1}{NN_{pt}} \right) \right] + k_B T \left[N_2 \ln \left(\frac{N_2}{MN_{pm}} \right) + (MN_{pm} - N_2) \ln \left(\frac{MN_{pm} - N_2}{MN_{pm}} \right) \right]. \quad (16)$$

Здесь $N_1 = nN_{pt}$ и $N_2 = mN_{pm}$. Химический потенциал лигандов, связанных с комплементарным дуплексом pt , будет иметь следующий вид:

$$\mu_b^1 = \frac{\partial G_{CL}}{\partial N_1} = \mu_b^0 + k_B T \ln \frac{r_1}{1 - r_1}, \quad (17)$$

где величина $r_1 = N_1 / (NN_{pt})$ характеризует степень адсорбции лигандов на дуплексе pt . Химический потенциал лигандов, связанных с частично комплементарным дуплексом pm , будет

$$\mu_b^2 = \frac{\partial G_{CL}}{\partial N_2} = \mu_b^0 + k_B T \ln \frac{r_2}{1 - r_2}, \quad (18)$$

где $r_2 = N_2 / (NN_{pm})$.

В то же время, химические потенциалы обмена гибридованных зондов pt и pm будут иметь вид:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{pt} &= \Delta\mu_{pt}^0 + N \frac{\partial\gamma_{el}}{\partial\sigma} + k_B T \ln \frac{x}{1-x-y} + Nk_B T \ln(1-r_1), \\ \Delta\mu_{pm} &= \Delta\mu_{pm}^0 + N \frac{\partial\gamma_{el}}{\partial\sigma} + k_B T \ln \frac{y}{1-x-y} + Nk_B T \ln(1-r_2),\end{aligned}\quad (19)$$

где $y = N_{pm} / N_0$.

Равновесное состояние между лигандами, мишенями, несовместимыми последовательностями в растворе и гибридованными зондами будет описываться следующими условиями:

$$\begin{aligned}\mu_b^1 &= \mu_l, \\ \mu_b^2 &= \mu_l, \\ \Delta\mu_{pt} &= \mu_t, \\ \Delta\mu_{pm} &= \mu_m,\end{aligned}\quad (20)$$

где μ_m является потенциалом свободных несовместимых последовательностей m . В приближении слабого раствора величину μ_m можно оценить как $\mu_m = \mu_m^0 + k_B T \ln c_m$, где величина c_m является концентрацией последовательностей m .

4. Результаты и их обсуждение

Изотерма гибридизации мишеней в отсутствие лигандов $x_0(c_l)$ [11] воспроизводится путем подстановки значения $r=0$ в уравнение (12). Рассмотрим сдвиг изотермы гибридизации $\delta x = x - x_0$, вызванный лигандами.

Равновесная степень адсорбции r^* составляет

$$r^* = \frac{c_l K_l}{1 - c_l K_l}.\quad (21)$$

Таким образом, эффект адсорбции интеркалирующих лигандов сводится к перенормировке константы связывания K_l :

$$\tilde{K}_l = K_l \exp(-N \ln(1-r^*)).\quad (22)$$

Плотность электростатической свободной энергии слоя с зондами γ_{el} была оценена в работе [11] в приближении двухкомпонентного ящика [21–24]. В этом приближении ступенчатый профиль распределения мономеров позволяет рассматривать полиэлектролиты на поверхности как непрерывную область с рав-

номерным распределением заряда. При высоком содержании солей экранирование в заряженном слое приводит к следующему выражению для плотности электростатической свободной энергии:

$$\frac{\gamma_{el}}{k_B T} = 4\pi\sigma^2 l_B \frac{r_D^2}{H}, \quad (23)$$

где $l_B = e^2/(\epsilon k_B T)$ – длина Бюоррума, ϵ – диэлектрическая проницаемость, r_D – дебаевская длина экранирования и H – толщина слоя с зондами. При этом предполагается, что заряды распределяются в этом слое равномерно. Так как каждая цепь содержит заряд $-eN$, плотность заряда σ зависит от степени гибридизации x как

$$\sigma = \sigma_0(1+x), \quad (24)$$

где $\sigma_0 = NN_0/A$ и A – площадь слоя с зондами.

Изотермы гибридизации, полученные с помощью уравнений (12), (21), (22) и (24), показаны на рис.2.

Таким образом, интеркалирующие лиганды вызывают существенное увеличение степени гибридизации. Одним из важных параметров, ответственных за

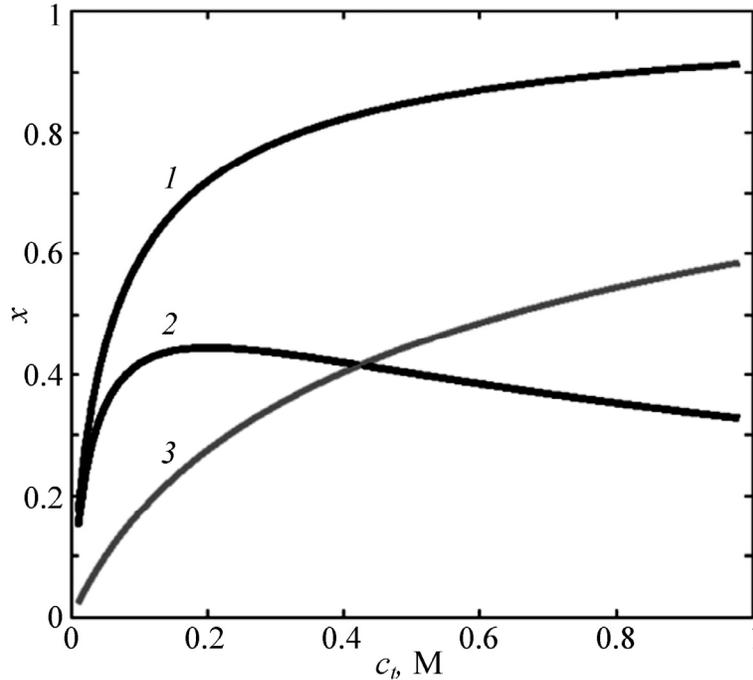


Рис.2. Зависимость степени гибридизации от концентрации мишеней: 1 – в присутствии лигандов, 2 – сдвиг изотермы гибридизации и 3 – без лигандов. Результаты получены для значений параметров $l_B \approx 7 \text{ \AA}$, $r_D \approx 3 \text{ \AA}$, $K_t = 10^9 \text{ M}^{-1}$ и $\Gamma \approx 2.57$.

чувствительность ДНК-чипа является концентрация мишеней, которая приводит к половинной гибридизации c'_{50} [4–11]. Сдвиг концентрации c'_{50} по сравнению со случаем без лигандов $\delta c'_{50}$ составляет

$$\delta c'_{50} = \frac{e^{3\Gamma/2}}{K_l} \left[\left(\frac{c_l K_l}{c_l K_l + 1} \right)^N - 1 \right], \quad (25)$$

где $\Gamma = 8\pi N \sigma_0 l_B r_D^2 / H$. Сдвиг концентраций для половинной гибридизации $\delta c'_{50}$ зависит от концентрации лигандов l (рис.3).

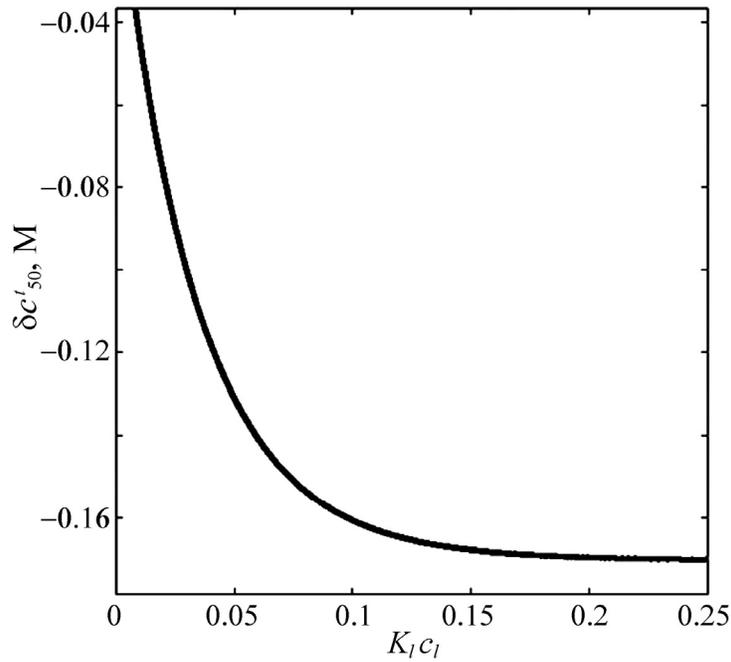


Рис.3. Зависимость сдвига концентраций для половинной гибридизаций от $K_l c_l$.

Таким образом, интеркалирующие лиганды, связанные с гибридизованными зондами pt , существенно снижают концентрацию половинной гибридизации, а затем влияют на чувствительность ДНК-чипа в случае неконкурентной гибридизации.

Из системы уравнений (20) получаем изотерму гибридизации в случае конкурентной гибридизации на поверхности:

$$\begin{aligned}\frac{x}{1-x-y} &= c_t \tilde{K}_t \exp\left(-\frac{N}{k_B T} \frac{\partial \gamma_{el}}{\partial \sigma}\right), \\ \frac{y}{1-x-y} &= c_m \tilde{K}_m \exp\left(-\frac{N}{k_B T} \frac{\partial \gamma_{el}}{\partial \sigma}\right),\end{aligned}\quad (26)$$

где $\tilde{K}_t = K_t (1-r_1^*)^{-N}$ и $\tilde{K}_m = K_m (1-r_2^*)^{-M}$ являются перенормированными константами связывания, аналогичными результатам, полученным для случая без лигандов [11]:

$$\begin{aligned}K_t &= \exp\left(-\frac{\mu_{pt}^0 - \mu_p^0 - \mu_t^0}{k_B T}\right), \\ K_m &= \exp\left(-\frac{\mu_{pm}^0 - \mu_p^0 - \mu_m^0}{k_B T}\right).\end{aligned}\quad (27)$$

Если химический потенциал связанных лигандов μ_b^0 в исходном состоянии один и тот же для дуплексов pt и pm , то равновесная степень спиральности $r_1^* = r_2^*$. В результате получим, что

$$r^* = \frac{c_t K_t}{c_t K_t + 1}, \quad (28)$$

где константа связывания лигандов

$$K_t = \exp\left(-\frac{\mu_b^0 - \mu_t^0}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Таким образом, в случае конкурентной гибридизации на поверхности интеркаляции лигандов значительно увеличивает константы связывания мишеней и несовместимых последовательностей, вследствие чего повышается чувствительность ДНК-чипа.

В то же время, влияние лигандов является более выраженным для целевых последовательностей t из-за экспоненциальной зависимости от количества мест связывания N и M для констант связывания

$$\begin{aligned}\tilde{K}_t &= K_t (1-r^*)^{-N}, \\ \tilde{K}_m &= K_m (1-r^*)^{-M}.\end{aligned}\quad (30)$$

Данный эффект особенно важен при высоких значениях параметра $K_t c_t$, что соответствует высокой концентрации лигандов и/или большим значениям константы связывания K_t . Если количество мест связывания M для несовместимых дуплексов pm существенно отличается от количества мест связывания комплементарных дуплексов pt , то можно получить значительное увеличение селективности.

5. Заключение

Исследованы термодинамические свойства поверхности ДНК-чипа с закрепленными к нему ДНК-зондами, взаимодействующими с ДНК-мишенями и лигандами в растворе. Проанализированы некоторые факторы, влияющие как на термодинамику гибридизации ДНК на границе раздела твердое тело–раствор. Для случаев неконкурентной и конкурентной гибридизации ДНК на поверхности исследованы такие термодинамические характеристики системы, как изотермы гибридизации и концентрация ДНК-мишеней, соответствующие половинной гибридизации ДНК-мишеней с пробами. Проведен сравнительный анализ изотерм гибридизации ДНК-зонд с ДНК-мишенями и ДНК с последовательностями, лишь частично комплементарными ДНК-зондам, который показывает, что связывание с интеркалирующими лигандами приводит к увеличению избирательности и чувствительности ДНК-чипов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D. Ivnitcki, I. Abdel-Hamid, P. Atanasov, E. Wilkins.** *Biosensors and Bioelectronics*, **14**, 599 (1999).
2. **J. Labuda, A.M.O. Brett, G. Evtugyn, M. Fojta, M. Mascini, M. Ozsoz, I. Palchetti, E. Paleček, J. Wang.** *Pure Appl. Chem.*, **82**, 1161 (2010).
3. **J.H. Watterson, P.A.E. Piunno, U.J. Krull.** *Anal. Chem. Acta*, **457**, 29 (2002).
4. **A. Halperin, A. Buhot, E.B. Zhulina.** *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18**, S463 (2006).
5. **G. Ananyan, A. Avetisyan, L. Aloyan, Y. Dalyan.** *Biophys. Chem.*, **156**, 96 (2011).
6. **A.A. Ghazaryan, Y.B. Dalyan, S.G. Haroutiunian, A. Tikhomirova, T.V. Chalikian.** *J. Amer. Chem. Soc.*, **128**, 1914 (2006).
7. **R.F. Pasternack, J.I. Goldsmith, S. Szep, E.J. Gibbs.** *Biophys. J.*, **75**, 1024 (1998).
8. **D.M. Hinckley, G.S. Freeman, J.K. Whitmer, J.J. de Pablo.** *J. Chem. Phys.*, **139**, 144903 (2013).
9. **D.M. Hinckley, J.P. Lequieu, J.J. de Pablo.** *J. Chem. Phys.*, **141**, 035102 (2014).
10. **A.W. Peterson, R.J. Heaton, R.M. Georgiadis.** *Nucl. Acids Res.*, **29**, 5163 (2001).
11. **A. Halperin, A. Buhot, E.B. Zhulina.** *Biophys. J.*, **86**, 718 (2004).
12. **M.F. Hagan, A.K. Chakraborty.** *J. Chem. Phys.*, **120**, 4958 (2004).
13. **M.M.A. Seckar, W. Bloch, P.M.S. John.** *Nuc. Acids Res.*, **33**, 366 (2005).
14. **N.V. Sorokin, V.R. Chechetkin, S.V. Pan'kov, O.G. Somova, M.A. Livshits, M.Y. Donnikov, A.Y. Turygin, V.E. Barsky, A.S. Zasedatelev.** *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **24**, 57 (2006).
15. **D. Irving, P. Gong, R. Levicky.** *J. Phys. Chem. B*, **114**, 7631 (2010).
16. **T.J. Schmitt, T.A. Knotts IV.** *J. Chem. Phys.*, **134**, 205105 (2011).
17. **S.M. Nelson, L.R. Ferguson, W.A. Denny.** *Mutat. Res.*, **623**, 24 (2007).
18. **V.V. Kostjukov, A.A.H. Santiago, F.R. Rodriguez, S.R. Castilla, J.A. Parkinson, M.P. Evstigneev.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5588 (2012).
19. **C.G. Ricci, P.A. Netz.** *J. Chem. Inf. Model.*, **49**, 1925 (2009).
20. **C. Tanford.** *Proceed. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 270 (1981).

21. **P. Pincus**. *Macromolecules*, **24**, 2912 (1991).
22. **J. Wittmer, J.F. Joanny**. *Macromolecules*, **26**, 2691 (1993).
23. **O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein**. *Macromolecules*, **27**, 4795 (1994).
24. **I.Y. Wong, N.A. Melosh**. *Biophys. J.*, **98**, 2954 (2010).

ԴՆԹ-ՉԻՊԻ ՀԻԲՐԻԴԻԶԱՑԻԱՅԻ ԻԶՈԹԵՐՄԻ ՎՐԱ
ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ԿԱՊՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ.Լ. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ, Շ.Ա. ՏՈՆՈՅԱՆ, Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ

Վերլուծված են այն գործոնները, որոնք ազդում են հիբրիդիզացիայի թերմոդինամիկայի և ԴՆԹ-ԴՆԹ դուպլեքսների կայունության վրա: Հետազոտված է ԴՆԹ-ի ինչպես ոչ մրցակցային հիբրիդիզացիան, այնպես էլ մրցակցային հիբրիդիզացիան մակերևույթին: Ցույց է տրված, որ ինտերկալացիոն լիգանդների հետ կապվելը բերում է ԴՆԹ-չիպերի զգայունության և սելեկտիվության աճին:

THE EFFECT OF LIGANDS BINDING ON THE ISOTHERM
OF HYBRIDIZATION OF THE DNA-CHIP

H.L. TSATURYAN, Sh.A. TONOYAN, V.F. MOROZOV, Y.Sh. MAMASAKHLISOV

The issues are analyzed, affecting both hybridization thermodynamics and DNA duplex stability. The non-competitive hybridization of DNA as well as competitive hybridization on the surface were investigated. It is shown, that DNA binding results to the increases of selectivity and sensibility of the DNA-chips.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

1. Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь направление от учреждения, в котором выполнена работа, а также акт экспертизы. Название учреждения приводится перед текстом статьи после фамилий авторов.

2. После названия учреждения следует привести адрес электронной почты автора-корреспондента.

3. Работы необходимо представлять в двух экземплярах, отпечатанных на принтере через 2 интервала. При наборе статьи следует использовать редактор MS Word, размер шрифта 11 pt.

4. Тексту каждой статьи предшествует индекс УДК, проставленный в левом верхнем углу. Непосредственно перед текстом статьи помещается краткая аннотация. К работам, представленным на русском языке, должны быть приложены аннотации на армянском и английском языках.

5. Следует ограничиваться минимальным количеством рисунков и фотографий.

6. Формулы следует набирать программой MathType. Тем не менее, входящие в текстовые строки простые математические выражения, как например $x = a + b$; a_1 ; x^2 ; $\sin\theta$, предпочтительно набирать и форматировать средствами текстового редактора, без использования MathType.

7. В тексте статьи и на рисунках латинские символы следует приводить курсивом, а греческие – прямо. Векторы обозначаются жирным шрифтом, прямо, без стрелок. В индексах символов необходимо использовать английские обозначения.

8. Цитируемая литература должна даваться общим списком в конце статьи. В тексте ссылка приводится в прямых скобках в порядке упоминания в статье. В списке литературы необходимо указать: для книг – инициалы и фамилии авторов, название книги, место издания, издательство и год издания; для периодических изданий – инициалы и фамилии авторов, название журнала, том, первую страницу и год издания. В списке литературы обязательно должны присутствовать ссылки на статьи последних 5–10 лет.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами, необходимо также приложить точный адрес, фамилию, имя, отчество автора, его телефон и адрес учреждения, где выполнена работа.

10. Редакция посылает автору одну корректуру. Корректурa с подписью и датой ее подписания должна быть выслана в редакцию в течение суток с момента ее получения.

11. Автор передает редакции журнала “Известия НАН Армении, Физика” исключительное право на воспроизведение и распространения статьи в периодической печати, а также на ее перевод на английский язык для переиздания в журнале “Journal of Contemporary Physics” (Armenian Academy of Sciences).

Статьи, в которых не соблюдены указанные правила, к рассмотрению приниматься не будут.

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

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

ТРЕБОВАНИЯ К РИСУНКАМ

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

1. Все требования к размерам, перечисленные ниже, относятся к рисункам, приведенным к тому размеру, который они будут иметь в журнале.

2. Осевые линии, засечки, условные обозначения выполняются линиями толщиной 0.5 pt. Высота засечек 0.12 см, в логарифмических шкалах промежуточные засечки 0.08 см. Основные линии 0.8 pt, в случае «залипания» минимальная толщина линии 0.3 pt.

3. Шрифт Times New Roman, Symbol, size 10pt. Числа на осях всегда size 10 pt. На рисунках в случае необходимости минимальный размер 6 pt.

4. Графики должны быть черно-белыми (без полутонов), разрешение 600 dpi.

5. В дробях ставится точки (например, 0.2, 0.5, 10.5).

6. Обозначение частей фото в левом нижнем углу – на белой «заплатке», шкала (масштаб) – в нижнем правом углу – то же на белой «заплатке», шрифт на фото аналогично иллюстрациям.

7. Надписи не должны соприкасаться ни с какими частями рисунка. Рисунки (фотографии) должны иметь размеры, соответствующие их информативности. Размеры стандартных обозначений (простые кружки, квадраты, треугольники и т.д.) не должны превышать 2 мм. Если кривые обозначаются цифрами, то цифры пишутся около кривой *курсивом*, size 10.

8. Должно быть строго соблюдено единообразие размера и оформления всех рисунков в статье. Графики рекомендуется рисовать при помощи программы Origin.

9. Разрядка осей допускается, только если это не снижает читаемости рисунка. Засечки на осях графика должны быть направлены внутрь, а цифры на осях должны быть с внешней стороны рисунка. Если на оси графика нанесены цифры, то стрелку на конце оси рисовать не нужно; если ось без цифр, то стрелка нужна.

10. Обозначение переменных на осях, если оно помещается в одном ряду с цифрами, должны быть выровнено по нижнему краю, если нет – то может быть расположено как по центру, так и по правому краю под цифрами, но единообразно по статье.

11. Обозначение частей рисунков – прямо, в скобках, вверху рисунка в центре или справа, единообразно по статье: (а), (б).

12. Отрицательные цифры следует давать со знаком «-» («минус», «minus sign», а не «-», «тире» или «dash» или другими схожими знаками). Знак минуса данного шрифта всегда соответствует по размерам очертанию знаку «плюс» +.

13. Символы переменных величин, обозначенные буквами латинского алфавита, пишутся *курсивом*, греческого прямо, размерности физических величин и их произведения – без точки (например, T_H , β , 1.5×10^2 , Ohm cm).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Կ.Բ. Հովհաննիսյան. Ճառագայթած էներգիայի հաշվարկը առանց ինվերսիայի ազատ էլեկտրոններով լազերներում	127
Մ.Ս. Գևորգյան. Քվանտային կոհերենտությունը և խճճված վիճակները ներռեզոնատորային երրորդ ենթահարմոնիկի գեներացիայի երևույթում.....	134
Ե.Ա. Ապրեսյան. Հոսանք–հոսանք կոռելյացիոն ֆունկցիան արտաքին մագնիսական դաշտի և քիմիական պոտենցիալի առկայության դեպքում	145
Մ.Ա. Աղինյան, Մ.Գ. Հարությունյան, D. Choe, M. Chung, Գ.Ս. Հարությունյան, Տ.-Y. Kim, Է.Գ. Լազարեվա, Ա.Վ. Մարգարյան. Պրոտոնային փնջի արտավակուումային ճշգրիտ չափման համակարգ տատանվող լարի միջոցով.....	151
Ֆ.Վ. Գասպարյան. Մեխանիկորեն կարգավորվող խզված անցումներում հոսանքի տեղափոխման տեսության մասին	166
Դ.Ա. Բաղդասարյան, Դ.Բ. Հայրապետյան, Հ.Ա. Մարգարյան, Է.Մ. Ղազարյան, Ա. Մեղվիդ. Կոնական քվանտային կետ. էլեկտրոնային վիճակները և դիպոլային մոմենտը	177
Վ.Օ. Վարդանյան, Վ.Ս. Կուզանյան, Ա.Ս. Կուզանյան. Օքսիդային վերադարձային գերհաղորդիչների սինթեզում և հետազոտում.....	189
Է.Գ. Շառոյան, Ա.Ա. Միրզախանյան, Հ.Տ.Գյուլասարյան, Ա.Ն. Քոչարյան, Ա.Ս. Մանուկյան. Ֆեռոմագնիսական և էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսները Ni@C նանոկոմպոզիտներում. չափային և քանակական էֆեկտները	201
Ե.Յու. Կանյուկով, Ե.Ե. Շումսկայա, Դ.Վ. Յակիմչուկ, Ա.Լ. Կոզլովսկի, Մ.Ա. Իբրագիմովա, Մ.Վ. Զորոբովեց. Պոլիէթիլենտերեֆնալատային տրեկային թաղանթների պարամետրերի էվոյուցիան խաճարման պրոցեսում	212
Մ.Կ. Բայյան. Ռենտգենյան մուարի գծերը էլկոնալային մոտավորությամբ ջերմաստիճանային գրադիենտի առկայությամբ.....	220
Վ.Ն. Աղաբեկյան, Ա.Ս. Հակոբյան, Պ.Ա. Գրիգորյան. Ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիայի երևույթի ուսումնասիրությունը ADP բյուրեղում ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցության դեպքում.....	227
Ե.Շ. Մամասախիսով, Ա.Պ. Անտոնյան, Ա.Ե. Մամասախիսով, Շ.Ա. Տոնոյան, Պ.Հ. Վարդևանյան. Ֆուլկտուացիաները տարբեր մեխանիզմների կիրառմամբ առաջացող ԴՆԹ–լիզանդ համալիրներում կարգ–անկարգավորվածություն անցումների դեպքում	235
Հ.Լ. Ծատուրյան, Շ.Ա. Տոնոյան, Վ.Ֆ. Մորոզով, Ե.Շ. Մամասախիսով. ԴՆԹ-չիպի հիբրիդիզացիայի իզոթերմի վրա լիզանդների հետ կապման ազդեցությունը.	244

CONTENTS

K.B. Oganessian. Radiated energy calculation in free electron lasers without inversion	127
M.S. Gevorgyan. Quantum coherence and entangled states in intracavity third subharmonic generation process	134
E.A. Apresyan. Current–current correlation function in presence of chemical potential and external magnetic field	145
M.A. Aginian, S.G. Arutunian, D. Choe, M. Chung, G.S. Harutyunyan, S.-Y. Kim, E.G. Lazareva, A.V. Margaryan. Precise out-vacuum proton beam monitoring system based on vibrating wire	151
F.V. Gasparyan. To the theory of current transport in the mechanically controllable break junctions	166
D.A. Baghdasaryan, D.B. Hayrapetyan, H.A. Sarkisyan, E.M. Kazaryan, A. Medvids. Conical quantum dot: electronic states and the dipole moment	177
V.O. Vardanyan, V.S. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan. Synthesis and investigation of re-entrant oxide superconductors	189
E.G. Sharoyan, A.A. Mirzakhanyan, H.T. Gyulasaryan, A.N. Kocharian, A.S. Manukyan. FMR and EPR in Ni@C nanocomposites: size and concentration effects	201
E.Yu. Kaniukov, E.E. Shumskaya, D.V. Yakimchuk, A.L. Kozlovsky, M.A. Ibragimova, M.V. Zdorovets. The evolution of the polyethyleneterephthalate track membranes parameters at the etching process	212
M.K. Balyan. X-ray moire fringes in the frame of eikonal approximation in the presence of temperature gradient	220
V.N. Aghabekyn, A.S. Hakopyan, P.A. Grigoryan. The study of processes of x-ray diffraction in ADP crystals under the influence of temperature gradient	227
Y.Sh. Mamasakhlisov, A.P. Antonyan, A.Y. Mamasakhlisov, Sh.A. Tonoyan, P.H. Vardevanyan. Fluctuations in order–disorder transitions in the DNA–ligand complexes with various binding mechanisms	235
H.L. Tsaturyan, Sh.A. Tonoyan, V.F. Morozov, Y.Sh. Mamasakhlisov. The effect of ligands binding on the isotherm of hybridization of the DNA-chip	244

СОДЕРЖАНИЕ

К.Б. Оганесян. Вычисление излучаемой энергии в лазерах на свободных электронах без инверсии	127
М.С. Геворкян. Квантовая когерентность и запутанные состояния в процессе внутривибронной генерации третьей субгармоники	134
Е.А. Апресян. Корреляционная функция ток–ток при наличии химического потенциала и магнитного поля	145
М.А. Агинян, С.Г. Арутюнян, D. Чое, M. Chung, Г.С. Арутюнян, S.-Y. Kim, Э.Г. Лазарева, А.В. Маргарян. Прецизионная вневакуумная система мониторинга протонного пучка на основе вибрирующей струны	151
Ф.В. Гаспарян. К теории переноса тока в механически управляемых обрывных переходах	166
Д.А. Багдасарян, Д.Б. Айрапетян, А.А. Саркисян, Э.М. Казарян, А. Медвид. Коническая квантовая точка: электронные состояния и дипольный момент	177
В.О. Варданян, В.С. Кузаян, А.С. Кузаян. Синтез и исследование возвратных оксидных сверхпроводников	189
Э.Г. Шароян, А.А. Мирзаханян, А.Т. Гюласарян, А.Н. Кочарян, А.С. Манукян. ФМР и ЭПР в нанокompозитах Ni@C: размерные и концентрационные эффекты	201
Е.Ю. Канюков, Е.Е. Шумская, Д.В. Якимчук, А.Л. Козловский, М.А. Ибрагимова, М.В. Здоровец. Эволюция параметров полиэтилентерефталатных трековых мембран в процессе травления	212
М.К. Балян. Рентгеновские интерферометрические муаровые полосы при наличии температурного градиента в рамках эйконального приближения	220
В.Н. Агабекян, А.С. Акопян, П.А. Григорян. Исследование процессов дифрактирования рентгеновского излучения в кристалле ADP под воздействием температурного градиента	227
Е.Ш. Мамасакхлисов, А.П. Антоян, А.Е. Мамасакхлисов, Ш.А. Тоноян, П.О. Вардеванян. Флуктуации на переходах порядок–беспорядок в комплексах ДНК–лиганд с различными механизмами связывания	235
А.Л. Цатурян, Ш.А. Тоноян, В.Ф. Морозов, Е.Ш. Мамасакхлисов. Влияние связывания лигандов на изотерму гибридизации ДНК-чипа	244

Заказ № 764

Тираж 150. Сдано в набор 02.02.2017.

Подписано к печати 10.02.2017. Печ. л. 8.5.

Бумага офсетная. Цена договорная.

Типография НАН РА. Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.