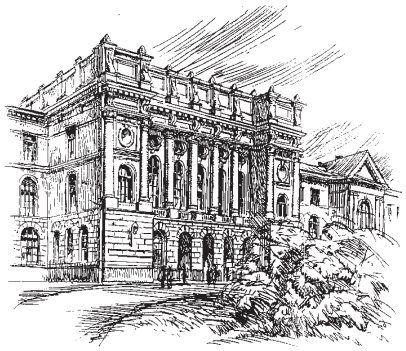
2(77)/2009



Научно-технические ведомости СПбГПУ

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Санкт-Петербург. Издательство Политехнического университета

Федеральное агентство по образованию
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ СПбГПУ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Алферов Ж.И., академик РАН; *Васильев Ю.С.*, академик РАН (председатель);
Костюк В.В., академик РАН; *Лопота В.А.*, чл.-кор. РАН;
Окрепилов В.В., чл.-кор. РАН; *Рудской А.И.*, чл.-кор. РАН;
Терещенко Г.Ф., академик РАН; *Федоров М.П.*, чл.-кор. РАН;
Фортов В.Е., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., академик РАН (главный редактор); *Арсеньев Д.Г.*, д-р техн. наук, профессор;
Бабкин А.В., д-р экон. наук, профессор (зам. гл. редактора);
Боронин В.Н., д-р техн. наук, профессор; *Глухов В.В.*, д-р экон. наук, профессор;
Дегтярева Р.В., д-р истор. наук, профессор; *Иванов А.В.*, д-р техн. наук, профессор;
Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор; *Козловский В.В.*, д-р физ.-мат. наук, профессор;
Рудской А.И., чл.-кор. РАН (зам. гл. редактора); *Юсупов Р.М.*, чл.-кор. РАН.

СЕРИЯ “ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ”

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ СЕРИИ

Алферов Ж.И., академик РАН — председатель;
Варшалович Д.А., академик РАН;
Глухих В.А., академик РАН;
Жуков А.Е., чл.-кор. РАН — зам. председателя;
Рудской А.И., чл.-кор. РАН — зам. председателя;
Рыбин В.В., чл.-кор. РАН;
Сурис Р.А. академик РАН;
Финкельштейн А.М., чл.-кор. РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ

Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор — председатель;
Антонов В.И., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Блинов А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент — отв. секретарь;
Кожевников Н.М., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Козловский В.В., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Остряков В.М., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Самойлов В.О., чл.-кор. РАМН;
Топтыгин И.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Фирсов Д.А., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Фотиади А.Э., д-р физ.-мат. наук, профессор — зам. председателя.

Журнал выходит под научно-методическим руководством Российской академии наук с 1995 г.

Журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Журнал издается в четырех сериях:
Наука и образование;
Физико-математические науки;
Экономические науки;
Информатика, телекоммуникации, управление.

Журнал зарегистрирован в Госкомпечати РФ. Свидетельство № 013165 от 23.12.94.

Подписной индекс **18390** в каталоге “Газеты. Журналы” Агентства “Роспечать”.

Журнал включен в базу данных “Российский индекс научного цитирования” (РИНЦ), размещенную на платформе Национальной электронной библиотеки на сайте http://www.elibraru.ru.

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.
Тел. редакции серии (812) 294-22-85.

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2009

Содержание

Физика конденсированного состояния

Е.А. Ванина, В.А. Рокосей, Е.М. Веселова. *Самоорганизация радиационных дефектов в неорганических диэлектриках* 7

Е.Е. Гладышев, А.П. Горшков. *Влияние электрического поля и температуры на эмиссию фотовозбужденных носителей из квантовых точек арсенида индия в матрицу арсенида галлия* 11

В.М. Емельянов, С.А. Минтаиров, Н.А. Калюжный, В.М. Лантратов. *Внешний квантовый выход фотоответа каскадных солнечных элементов* 14

И.Б Захарова, Е.И. Супрун, В.И.Ильин. *Композитные тонкие пленки $C_{60}CdS$ для фотоэлектроники* 23

П.А.Карасев, Т.М. Кучумова. *Методика расчета молекулярного эффекта при ионном облучении на основе пороговой плотности каскадов смещений* 29

Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютерев. *Междолинное рассеяние электронов на фононах в кристаллах $A^{III}B^{V}$* 34

Биофизика и медицинская физика

О.Л. Власова. *Многопараметрический подход к оптическому анализу модельных дисперсий бычьего сывороточного альбумина* 39

П.Г. Ганин, В.А. Галынкин. *Гипотетическая модель избыточного метаболизма дрожжей, утилизирующих жидкие н-алканы* 45

Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, В.М. Капралова, В.О.Самойлов. *Магнитное вращение плоскости поляризации света, рассеянного взвесью эритроцитов* 51

Математическое моделирование физических процессов

Е.Г. Апушкинский. *Корреляционный анализ шумовых сигналов на адаптивном процессоре, работающем с использованием явления эха* 55

П.Н. Звягин. *Применение численного эволюционного алгоритма для отыскания колебательных характеристик наблюдаемых процессов* 62

Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

В.К. Иванов, М.А. Кулов. *Многоэлектронные эффекты в автоионизационных состояниях изоэлектронной последовательности криптона* 71

А.Н. Ипатов. *Взаимодействие микроскопических кластеров щелочных металлов с поверхностью диэлектрика* 83

А.А.Баранов, С.В.Ермак, А.Н.Разумов, В.В.Семенов. *Зависимость формы линии радиооптического резонанса в парах щелочных металлов от параметров внешних электромагнитных полей* 94

Е.Н. Шамина, Н.Г. Лебедев. *Изменение физических свойств углеродных нанотрубок, обусловленное поверхностной адсорбцией атомов и простых молекул* 99

Физика молекул

А.П. Головицкий. *Оценка колебательной температуры и степени диссоциации молекул хлора в его смесях с инертным газом в плазме тлеющего разряда* 105

М.А. Крупина, А.И. Мелькер. *Единый подход к колебаниям и вращению молекул и макромолекул* 112

Физика атмосферы

Э.К. Аблязов, В.Г. Шеманин. *Решение лидарного уравнения для контроля углеводородов в атмосфере* . 117

Д.А. Тихомиров. *Образование хлора-36 в атмосфере и литосфере Земли и его применение для датирования вечной мерзлоты* 121

Сведения об авторах, контактные данные 127

Аннотации, ключевые слова 130

Contents

Condensed matter physics

E.A. Vanina, V.A. Rokosei, E.M. Veselova. *Self-organization of radiation defects in inorganic dielectrics* 7

E.E. Gladyshev, A.P. Gorshkov. *The influence of temperature and electric field on emission of carriers out of the InAs/GaAs quantum dots* 11

V.M. Emelyanov, S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhniy, V.M. Lantratov. *The external quantum yield of photoresponce of tandem solar cells* 14

I.B. Zakharova, E.I. Suprun, V.I. Il'in. *Composite C_{60}CdS thin films for photoelectronics* 23

P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova. *A way of calculation of molecular effect under ion irradiation based on threshold density of collision cascade* 29

L.N. Nikitina, S.V. Obukhov, V.G. Tyuterev. *The intervalley electron-phonon scattering in the $A^{III}B^{V}$ crystal* 34

Biophysics and medical physics

O.L. Vlasova. *The multiple parameter approach to the optical analysis of model dispersions of bovine serum albumin* 39

P.G. Ganin, V.A. Galynkin. *Hypothetical model of the excess metabolism of yeast utilizing liquid n-alkanes* .. 45

E.B. Shadrin, A.V. Ilinskiy, V.M. Kapralova, V.O. Samoilov. *Magnetic rotation of the light polarization plane disseminated by erythrocytes suspension* 51

Simulation of physical processes

E.G. Apushkinsky. *The correlation function analysis of noise signals using an adaptive processor based on the echo phenomenon* 55

P.N. Zvyagin. *An application of numerical evolutionary algorithm to determination of time series leading periodical components* 62

Atom physics and physics of clusters and nanostructures

V.K. Ivanov, M.A. Kulov. *Many-body effects in autoionizing states of krypton isoelectronic sequence* 71

A.N. Ipatov. *Interaction of microscopic alkali-metal clusters with insulating surface* 83

A.A. Baranov, S.V. Ermak, A.N. Razumov, V.V. Semenov. *The dependence of the form-factor of radio optical resonance line of alkaline atoms upon electromagnetic field parameters* 94

E.N. Shamina, N.G. Lebedev. *The changes of the physical properties of carbon nanotubes caused the surface adsorption of atoms and simple molecules* 99

Physics of molecules

A.P. Golovitski. *Estimations of vibrational temperature and dissociation degree for molecules of chlorine in its mixtures with inert gases in the glow discharge plasma* 105

M.A. Krupina, A.I. Melker. *Unified approach to vibrations and rotation of molecules and macromolecules* .. 112

Atmosphere physics

E.K. Ablyazov, V.G. Shemanin. *The solution of lidar equation to monitor hydrocarbons in the atmosphere* 117

D.A. Tikhomirov. *Production of chlorine - 36 in atmosphere and lithosphere of the Earth and its application to permafrost dating* 121

About the authors, contact information 127

Abstracts, key words 130

УДК 538.911

Е.А. Ванина, В.А. Рокосей, Е.М. Веселова

САМООРГАНИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Твердые тела при воздействии внешних потоков энергии большой мощности, при быстром нагреве и переохлаждении и в других неравновесных условиях представляют собой открытую систему, далекую от термодинамического равновесия. Как известно, в таких системах могут происходить процессы самоорганизации с образованием упорядоченных структур [1]. Нами исследованы изменения в диэлектрических материалах, происходящие вследствие воздействия облучения; данные материалы — открытая система, далекая от термодинамического равновесия.

В связи с этим задачей работы является определение значений характеристических параметров в щелочно-галоидных кристаллах, при которых образуются одномерные упорядоченные структуры точечных радиационных дефектов, а также нахождение аналитического выражения для периода решетки дислокаций, образуемой при облучении быстрыми нейтронами в кристаллической фазе неорганической керамики.

Самоорганизация системы определяется ее управляющими параметрами; в твердом теле ими могут служить концентрация точечных дефектов, плотность дислокаций и другие характеристики.

В исследованиях [2, 3], проведенных для условий взаимодействия кристаллов с лазерным излучением, была разработана модель образования нанометровых упорядоченных дефектно-деформационных структур, суть которой состояла в том, что при больших концентрациях точечных дефектов, индуцированных внешним излучением и взаимодействующих друг с другом через поле деформации, в кристалле происходит фазовый переход с образованием иерархии трехмерных нанометровых упорядоченных (кластерных и периодических) деформационно-диффузионных структур. Трехмерные структуры в кубических кристаллах образуются суперпозицией независимых одномерных. Если использовать эту математическую модель для одномерного случая, то можно рассчитать периоды образуемых независимых упорядоченных одномерных структур (цепочек точечных радиационных дефектов).

Для одномерного случая данной модели рассматривается образование одномерной нанометровой упорядоченной структуры, когда тензор деформации среды u_{ij} имеет единственную x-компоненту [2]:

$$u_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \equiv \xi(x), \qquad (1)$$

где u_x — компонента вектора смещения среды, а ось x направлена вдоль одной из осей типа [100] кубического кристалла.

Уравнение для деформации имеет вид [2, 3]:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c_L^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + c_L^2 l_0^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - a c_L^2 \frac{\partial^2 \left(\xi^2\right)}{\partial x^2} + $$
$$+ b c_L^2 \frac{\partial^2 \left(\xi^3\right)}{\partial x^2} - \frac{\theta_\alpha}{\rho} \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial x^2}, \qquad (2)$$

где l_0 — характеристическая длина взаимодействия атомов (ионов) кристалла друг с другом; $a > 0$, $b > 0$ — константы упругого ангармонизма; ρ — плотность среды, α — тип дефекта, θ_α — деформационный потенциал, D_α — коэффициент диффузии, c_L — продольная компонента скорости звука в среде.

Уравнение для концентрации дефектов типа α имеет вид [2, 3]:

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{n_\alpha}{\tau_\alpha} = D_\alpha \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial x^2} - \frac{D_\alpha \theta_\alpha}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} \times$$

$$\times\left[n_\alpha(x)\left(\frac{\partial\xi(x)}{\partial x}+l_\alpha^2\frac{\partial^3\xi(x)}{\partial x^3}\right)\right]+Q_\alpha, \qquad (3)$$

где τ_α — время жизни дефекта типа α, Q_α — скорость генерации дефектов типа α внешним излучением.

Второй член в уравнении (3) учитывает нелокальность силы, действующей на дефект в поле деформации, l_α – характеристическая длина взаимодействия дефекта с ионами кристалла, $l_\alpha > l_0$ [2, 3].

Деформация и концентрация дефектов представляются в виде сумм соответственно пространственно-однородных и малых возмущений деформации и концентрации дефектов [2, 3]:

$$\xi(x)=\xi_0+\xi_1(x),\ n_\alpha(x)=n_{\alpha 0}+n_{\alpha 1}(x). \qquad (4)$$

Пространственно-однородная деформация и концентрация дефектов связаны соотношением

$$\xi_0=\frac{\theta_\alpha n_{\alpha 0}}{\rho\, c_L^2}. \qquad (5)$$

Пространственно-однородное стационарное решение системы уравнений (2), (3) имеет вид [2, 3]:

$$n_{\alpha 0}=Q_\alpha\tau_\alpha,\ \xi=\xi_0. \qquad (6)$$

При превышении критической концентрации дефектов $n_{\alpha 0}=n_{\alpha *}$ возникает новое пространственно-однородное стационарное состояние.

В стационарном случае $\frac{\partial n_\alpha}{\partial t}=0$, $\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=0$, при условии $n_{\alpha 1} << n_{\alpha 0}$ уравнение для пространственно-неоднородной концентрации дефектов будет иметь вид [2, 3]:

$$n_{\alpha 1}=\frac{\theta_\alpha n_{\alpha 0}}{k_B T}\left(\xi_1+l_\alpha\frac{\partial^2\xi_1}{\partial x}\right). \qquad (7)$$

Путем подстановки (7) в (3) получается замкнутое уравнение для самосогласованной пространственно-неоднородной деформации среды. При условии локализованности ($\xi_1(x)\to 0$ при $x\to\pm\infty$) или трансляционной инвариантности ($\xi_1(x)=\xi_1(x+d)$, где d — период трансляции) его решений это уравнение приводится к виду [2, 3]:

$$\frac{\partial^2\xi_1}{\partial x^2}-a'\xi_1+b'\xi_1^2-c'\xi_1^3=0, \qquad (8)$$

где

$$a'=\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon l_\alpha^2-l_0^2};\ b'=\frac{a}{\varepsilon l_\alpha^2-l_0^2};\ c'=\frac{b}{\varepsilon l_\alpha^2-l_0^2};\ \varepsilon=\frac{n_{\alpha 0}}{n_{\alpha *}};$$

$$n_{\alpha *}=\frac{k_B T\rho\, c_L^2}{\theta_\alpha^2}. \qquad (9)$$

При $\varepsilon>1$ из (8) получают уравнение для самосогласованной деформации

$$\xi_1(x)=\mathrm{sign}\,\theta_\alpha\times$$

$$\times\frac{|a'|^{1/2}}{\left(b'/3|a'|^{1/2}\right)+\left[\left(b'^2/9|a'|\right)+c'/2\right]^{1/2}\sin\left(|a'|^{1/2}x\right)}. \qquad (10)$$

В области $\varepsilon>1$ решение (10) описывает сильно ангармоническую периодическую деформационную структуру. В соответствии с (7) согласованно с ней образуется периодическая структура дефектов. Период образующейся одномерной деформационно-диффузионнной структуры равен [2, 3]:

$$d=2\pi\left(\frac{\varepsilon\, l_\alpha^2-l_0^2}{\varepsilon-1}\right)^{1/2}. \qquad (11)$$

Из выражения (11) видно, что характерные размеры образующейся упорядоченной структуры лежат в нанометровом диапазоне, так как параметр l_α пропорционален 10^{-9} м.

В таблице представлены экспериментальные значения периодов образующихся одиночных одномерных упорядоченных структур радиационных

Параметры одномерных упорядоченных структур в щелочно-галоидных кристаллах

Параметр	Значение для ЩГК		
	NaCl	KCl	LiF
Период решетки (эксп.) d, нм	5,80	6,01	10,00
Длина взаимодействия дефекта с ионами кристалла l_α, нм	0,894	0,93	1,32
Характерный масштабный параметр l_α/l_0	1, 59	1,48	3,77

точечных дефектов, а также полученные из формулы (11) значения параметра l_α / l_0 для некоторых щелочно-галоидных кристаллов, облучаемых непрерывным потоком высокоэнергетических электронов.

Данные, приведенные в таблице, рассчитаны по картинам электронно-микроскопического декорирования щелочно-галоидных кристаллов [4, 5].

С помощью данных, приведенных в таблице, и формулы (11) было установлено, что достижение согласования между экспериментом и предсказаниями деформационно-диффузионной теории осуществляется, если среднее значение характерного масштабного параметра $\overline{l_\alpha / l_0}$ равно 2,28. Указанный параметр усреднялся по значениям, полученным для хлоридов натрия, калия и фторида лития.

При рассмотрении упорядочения дислокаций в керамических материалах создана модель радиационного упорядочения дислокаций, основанная на представлениях модели дислокационно-деформационной неустойчивости [6].

Согласно созданной модели, при взаимодействии вещества с излучением генерируется большое число точечных дефектов и появляется связанное с ними поле упругих деформаций. Точечные дефекты, взаимодействуя через поле деформаций, образуют скопления дефектов, ведущих к появлению большого числа дислокаций. Когда плотность последних принимает критическое значение, возможно развитие дефектно-деформационной неустойчивости, при которой система самоорганизуется и переходит в новое устойчивое состояние, характеризующееся образованием периодических структур дислокаций.

Так например, корундовую керамику, облучаемую непрерывным потоком быстрых нейтронов, можно рассматривать как открытую систему, далекую от термодинамического равновесия. Основная кристаллическая фаза такой керамики — α-Al_2O_3. При облучении керамики нейтронами происходит переход α-Al_2O_3 в γ-Al_2O_3 [7].

Таким образом, фазовый переход в более высокосимметричное состояние с образованием дислокационных петель вакансионного и межузельного типов определен нами как признак процесса самоорганизации в корундовой керамике [8].

За счет вызванной термическими напряжениями деформации в приповерхностном слое возникают краевые дислокации, после скольжения которых на плоскости формируются следы в виде наборов линий. Будем считать, что ось x перпендикулярна этим линиям. При возникновении пространственно-неоднородной плотности дислокаций вдоль оси x возникает связанное с ней пространственно-неоднородное распределение деформации $\mathrm{div}u \neq 0$, что приводит к появлению деформационно-индуцированного потока вакансий [9]:

$$j_\nu = -D_\nu \frac{\partial n_\nu}{\partial x} + n_\nu D_\nu \frac{|\theta_\nu|}{kT} \frac{\partial(\mathrm{div}u)}{\partial x},$$

где D_ν, n_ν — коэффициент диффузии и концентрация вакансий, $|\theta_\nu| = Ka^3$ (K— модуль всестороннего сжатия, a — размер кристаллической ячейки), k — постоянная Больцмана [9, 10].

Поток вакансий инициирует поток дислокаций:

$$j_d = \rho_d v_d = \rho_d a^3 j_\nu,$$

где ρ_d — плотность дислокаций.

Из уравнения непрерывности для плотности дислокаций и соотношения $n_\nu = \mathrm{const} \cdot \rho_d$ вытекает уравнение для плотности числа дислокаций [9]:

$$\frac{\partial \rho_d}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_d}{\partial x^2} - \frac{\rho_d |\theta_d| D}{kT} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\mathrm{div}u_f\right)\Big|_{z=0} + P_0, \quad (12)$$

где P_0 — пространственно-однородный источник генерации дислокаций, определяющий однородную вдоль x плотность дислокаций ρ_{d_0}, $D = D_\nu n_\nu a^3$ — коэффициент диффузии дислокаций, u_f — вектор смещения среды с дислокациями.

Поверхностный слой с большой плотностью дислокаций можно рассматривать как пленку толщиной h на подложке. Будем считать, что ось z направлена в глубь материала, так что плоскость $z = 0$ совпадает с границей раздела поверхностного слоя с подложкой.

Деформация пленки выражается через изгибную координату пленки ξ, то есть через смещение точек средней плоскости пленки по z от равновесного положения. Уравнение для смещения имеет вид [10]:

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}+c^2 l_0^2\frac{\partial^4\xi}{\partial x^4}=\frac{\sigma_\perp}{\rho_f h}, \qquad (13)$$

где $c^2=\dfrac{E}{\rho_f(1-\sigma)}$, E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона, $l_0^2=\dfrac{h^2}{12}$, $\sigma_\perp$ — напряжение, перпендикулярное к поверхности пленки. Изгибная координата ξ связана с деформацией пленки $\mathrm{div}u_f$ как [10]:

$$\mathrm{div}u_f=-\nu\left(z+\frac{h}{2}\right)\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}, \qquad (14)$$

где $\nu=(1-2\sigma)/(1-\sigma)$. Изгиб пленки вызывает появление деформации среды:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=c_t^2\Delta u+\left(c_l^2-c_t^2\right)\mathrm{grad}\left(\mathrm{div}u\right), \qquad (15)$$

где u — вектор смещения среды, c_l, c_t — поперечная и продольная скорости звука в подложке.

На границе раздела пленка — подложка смещение вдоль оси z происходит непрерывно, то есть

$$u_z\big|_{z=0}=\xi, \qquad (16)$$

$$\mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial z}\right)\Bigg|_{z=0}=h\theta\frac{\partial\rho_d}{\partial x}, \qquad (17)$$

где μ — модуль сдвига, $\theta=-ahK$.

Нормальное напряжение в подложке определяет силу, действующую на пленку по оси z:

$$\left(\frac{\partial u_z}{\partial z}+(1-2\beta)\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)\Bigg|_{z=0}=\frac{\sigma_\perp}{\rho c_l^2}, \qquad (18)$$

где ρ — плотность подложки, $\beta=\dfrac{c_t^2}{c_l^2}$.

Решение системы уравнений (12)–(18) и исследование полученных решений на неустойчивость показывают, что образование радиационных точечных дефектов инициирует дислокационно-деформационную неустойчивость, приводящую к образованию решетки плотности дислокаций, причем период этой решетки равен

$$d\approx\left(\frac{kT}{Ka^3}\right)\frac{1}{\rho_{d_0}a}. \qquad (19)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Костюков Н.С., Астапова Е.С., Пивченко Е.Б., Ванина Е.А.** и др. Механическая и электрическая прочность и изменение структуры при облучении. М.: Наука, 2003. 256 с.

2. **Емельянов В.И., Панин И.М.** Образование нанометровых упорядоченных дефектно-деформационных структур в твердых телах при воздействии на них потоков энергии// ФТТ. 1997. Т. 39, № 11. С. 2029–2035.

3. **Емельянов В.И.** Самоорганизация упорядоченных дефектно-деформационных микро- и наноструктур на поверхности твердых тел под действием лазерного излучения// Квантовая электроника. 1999. Т. 28, № 1. С. 2–18.

4. **Дистлер Г.И., Власов В.П.** Избирательная кристаллизация на элементах электрической структуры поверхности кристаллов LiF// ФТТ. 1969. Т. 11, № 8. С. 2226–2229.

5. **Дистлер Г.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В.** Исследование центров окраски щелочно-галоидных кристаллов на электронно-микроскопическом уровне // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 4. С. 664–671.

6. **Банишев А.Ф., Емельянов В.И., Володин Б.Л., Мерзляков К.С.** Образование периодических структур дислокаций при лазерном воздействии на поверхность полупроводников // ФТТ. 1990. Т. 32, № 9. С. 2529–2533.

7. **Астапова Е.С., Пивченко Е.Б., Ванина Е.А.** α—γ-переход оксида алюминия в корундовой керамике под действием нейтронного обучения // Докл. АН. 2001. Т. 376. С. 611–614.

8. **Ванина Е.А., Астапова Е.С.** Явления упорядочения радиационных дефектов в корундовой керамике // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 8. С. 12–15.

9. **Косевич А.М.** Дислокации в теории упругости. Киев: Наукова думка, 1978. 327 с.

10. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теория упругости. М.: Наука, 1987. 247 с.

УДК 621.382

Е.Е. Гладышев, А.П. Горшков

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭМИССИЮ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК АРСЕНИДА ИНДИЯ В МАТРИЦУ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Эмиссия носителей заряда с энергетических уровней размерного квантования квантовых точек (КТ) арсенида индия InAs в полупроводниковую матрицу арсенида галлия GaAs определяет фотоэлектрические свойства этих структур и существенно влияет на оптические свойства (фотолюминесценцию, электролюминесценцию и другие) этих наноструктур и электронных приборов на их основе. Это явление достаточно хорошо изучено в структурах с квантовыми ямами (КЯ) [1] и значительно меньше в структурах с КТ. Ранее влияние температуры и электрического поля на процессы эмиссии исследовалось методом спектроскопии фототока в *p—i—n*-диодах на основе гетеронаноструктур (ГНС) с КТ InAs/GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии [2].

В данной работе исследование проводилось на структурах с КТ, выращенных газофазной эпитаксией из металлорганических соединений при атмосферном давлении водорода. Было выполнено экспериментальное изучение температурной зависимости эмиссии методами спектроскопии фотоэдс и фототока диодных структур с барьером Шоттки на основе ГНС с КТ InAs/GaAs и конденсаторной фотоэдс; экспериментальные результаты сравнивались с теоретическими.

Фотоэдс (фототок) в барьере Шоттки и конденсаторная фотоэдс в области межзонного оптического поглощения КТ возникают в результате эмиссии фотовозбужденных электронов и дырок с уровней размерного квантования в матрицу полупроводника и их последующего разделения в матрице под воздействием электрического поля контактного барьера. Эмиссия электронов и дырок через потенциальный барьер в КТ может проходить по трем механизмам: надбарьерному термическому, туннельному и термоактивированному туннельному через промежуточный уровень возбуждения. На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма потенциальной ямы КТ для электронов в электрическом поле *F* области пространственного заряда, иллюстрирующая различные механизмы эмиссии. Подобные механизмы могут реализоваться и при эмиссии дырок в противоположном направлении — из потенциальной ямы в валентной зоне.

Роль каждого из этих механизмов существенно зависит от формы потенциального барьера в КТ, которую можно изменять наложением напряжения постоянного смещения на барьер Шоттки, а также от температуры.

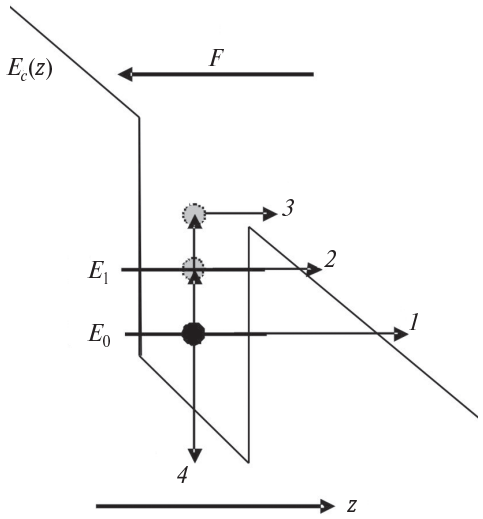


Рис. 1. Возможные механизмы эмиссии электрона из КЯ или КТ, находящейся в электрическом поле барьера. *1* — туннельная эмиссия с уровня основного состояния E_0; *2* — термоактивированная туннельная эмиссия с первого уровня возбуждения E_1; *3* — термическая эмиссия с основного состояния через барьер; *4* — рекомбинационные переходы, конкурирующие с эмиссионными

Эффективность эмиссии электронов из КТ выражается следующим образом:

$$\eta_e = \tau_e^{-1} / (\tau_e^{-1} + \tau_r^{-1}), \quad (1)$$

где τ_e и τ_r — времена жизни электрона по отношению к процессам эмиссии из КТ и рекомбинации в КТ соответственно. При расчете эффективности эмиссии предполагалось, что рекомбинационное время жизни τ_r электронно-дырочных пар в КТ определяется только излучательной рекомбинацией и не зависит от температуры [3].

Теория эмиссии фотовозбужденных носителей из квантовой ямы с учетом всех трех вышеуказанных механизмов была развита в [1]. В данной работе для расчета эмиссионного времени жизни τ_e эта теория была модифицирована (совместно с Д.О. Филатовым) для описания эмиссии фотовозбужденных носителей из КТ.

Следуя [1], для расчета τ_e определялась плотность тока эмиссии электронов из КТ, связанная с эмиссионным временем жизни соотношением

$$j_e = e n_s / \tau_e, \quad (2)$$

где $n_s = \int_0^\infty n_s(E)\,dE$ — двумерная концентрация электронов в слое КТ. Плотность тока

$$j_e = e \int_0^\infty n_s(E) T(E) v(E)\,dE, \quad (3)$$

если $E < E_b$ (E_b — высота эмиссионного барьера); здесь $v(E)$ — частота столкновений носителей с барьером; $T(E)$ — коэффициент туннельной прозрачности барьера, а при $E > E_b$ выполняется тождество $T(E) \equiv 1$. Таким образом, время жизни носителей в КТ относительно эмиссии τ_e находится из формул (2) и (3).

В данной работе рассматривалась эмиссия из массива одинаковых КТ, имеющих форму прямоугольных параллелепипедов размерами $L_x \times L_y \times L_z$, расположенных в одной плоскости (x, y) в постоянном электрическом поле с напряженностью F, направленном вдоль оси z (направление роста). При эмиссии электрон преодолевает треугольный барьер высотой $E_b(F)$, сниженный из-за эффекта Пула — Френкеля в электрическом поле;

$$E_b(F) = \Delta E_c - eFL_z/2, \quad (4)$$

где ΔE_c — высота потенциального барьера для электронов в отсутствие поля, равная разрыву зоны проводимости на гетерогранице InAs/GaAs. Считалось, что фактор спинового вырождения каждого электронного состояния равен двум, то есть не учитывались факторы, снимающие спиновое вырождение, как то: спин-орбитальное взаимодействие, влияние внешнего магнитного поля и другие, а распределение носителей каждого типа по энергии описывалось функцией распределения Ферми. Туннельная прозрачность треугольного барьера в КТ вычислялась в квазиклассическом приближении в предположении, что она зависит только от нормальной компоненты квазиимпульса:

$$T\left(E_{zn_1n_2n_3}\right) \approx \approx \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\left(E_b(F) - E_{zn_1n_2n_3}\right)^{3/2}}{3e\hbar F}\right], \quad (5)$$

где $E_{zn_1n_2n_3}$ — z-компонента энергии электрона.

При описанных выше предположениях получены следующие выражения для двумерной концентрации электронов и плотности эмиссионного тока:

$$n_s = 2N_s \left\{ \sum_{n_z=0}^{N_z} \sum_{n_y=0}^{N_y} \sum_{n_x=0}^{N_x} \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E_{n_xn_yn_z} - E_F}{k_BT}\right)} + \right.$$

$$\left. + \frac{L_xL_yL_z(2mk_BT)^{2/3}}{4\pi^2\hbar^3} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{E_b(F)}{k_BT}}\right) \exp\left(\frac{E_F}{k_BT}\right) \right\}, \quad (6)$$

$$j_e = \frac{2e\hbar N_s}{m} \left\{ \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} \frac{T\left(E_{zn_1n_2n_3}\right)\left(k_z\right)_{n_1n_2n_3}}{1+\exp\left(\frac{E_{n_1n_2n_3} - E_F}{k_BT}\right)} + \right.$$

$$+\frac{L_x L_y m^2 k_B^2 T^2}{4\pi^2\hbar^4}\exp\left(\frac{E_F - E_b(F)}{k_B T}\right)\Bigg\}, \qquad (7)$$

где E_F — квазиуровень Ферми для электронов, $E_{n_x n_y n_z}$ — энергия электронных уровней размерного квантования.

В работе экспериментально исследованы зависимости величины конденсаторной фотоэдс $S_ф$ КТ от температуры, а также фототока в барьере Шоттки от напряженности электрического поля в КТ (при расчете поля считалось, что встраивание КТ не изменяет его напряженности).

Спектральные зависимости конденсаторной фотоэдс при различных температурах приведены на рис. 2. Видно, что при понижении температуры наблюдается уменьшение конденсаторной фотоэдс от КТ. Особенно сильно фоточувстительность уменьшалась в области основного перехода КТ и заметно меньше — в области переходов на уровни возбуждения. Это означает, что эмиссия фотовозбужденных носителей из КТ происходит непосредственно с уровней возбуждения до их релаксации в основное состояние. Такое явление приводит к тому, что распределение носителей по уровням квантования в КТ может отличаться от фермиевского, что не учитывалось в теоретической модели.

Влияние электрического поля на спектры фоточувствительности S_{ph} изучалось в диодных структурах с барьером Шоттки; последний создавался путем нанесения на поверхность покровного слоя полупрозрачного выпрямляющего золотого контакта. Напряженность электрического поля в слое КТ изменялась путем подачи на диодную структуру обратного смещения. Измерения проводились при температуре кипения жидкого азота, когда термический механизм не вносит существенного вклада в эмиссию даже при отсутствии смещения на барьере, т. е. в достаточно слабом электрическом поле (< 60 кВ/см); при таких условиях на спектре фототока отсутствует фоточувствительность в области переходов между дискретными уровнями КТ (рис. 3, кривая *1*).

При подаче обратного смещения на барьер напряженность электрического поля в КТ увеличивается, что приводит к появлению и росту фоточувствительности, связанной с дискретными состояниями КТ (рис. 3, кривые *2*, *3*). При напряженности поля 130 кВ/см появляется пик, связанный с оптическим переходом между основными состояниями в КТ (кривая *3*). Такое явление обусловлено тем, что в достаточно сильных полях треугольный барьер становится прозрачным для туннелирования через него электронов из основного состояния.

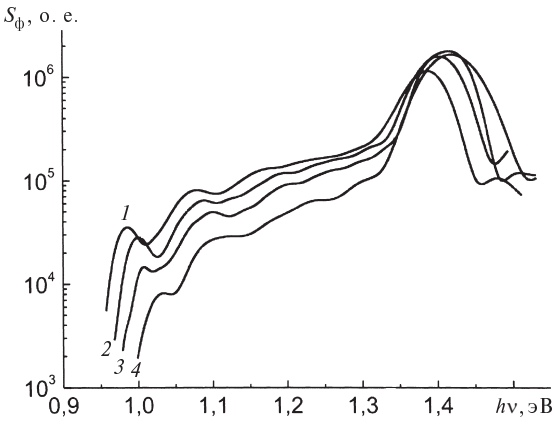


Рис. 2. Спектры конденсаторной фотоэдс гетероструктуры с КТ при различных температурах *T*, К: 250 (*1*); 210 (*2*); 190 (*3*); 170 (*4*)
Напряженность электрического поля в слое КТ — 50 кВ/см

На рис. 4 проведено сравнение экспериментальных зависимостей фоточувствительности в области основного перехода от температуры

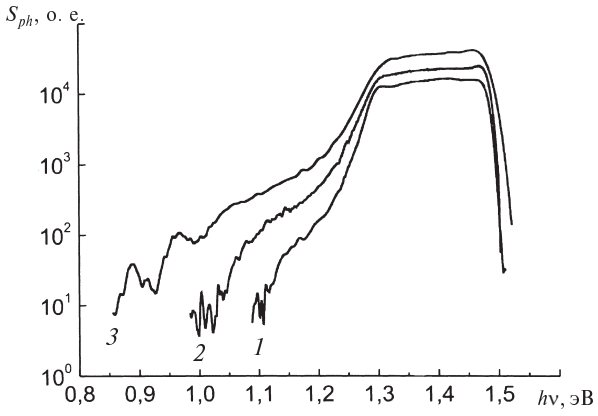


Рис. 3. Влияние электрического поля на спектры фототока гетероструктуры с КТ при *T* = 77 К. В слое КТ напряженность электрического поля *F*, кВ/см: 60 (*1*); 100 (*2*); 130 (*3*)

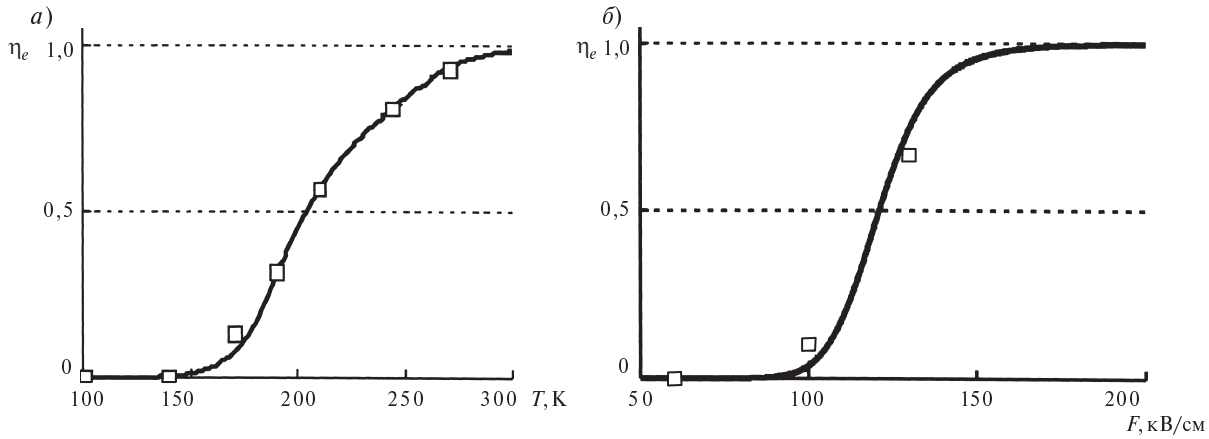


Рис. 4. Зависимости квантовой эффективности эмиссии от температуры (*а*) и напряженности поля в барьере (*б*). Сплошные кривые — теоретический расчет, точки — экспериментальные значения из фотоэлектрических спектров

и напряженности электрического поля с теоретическими. При расчетах теоретических значений квантовой эффективности эмиссии (сплошные кривые) в качестве подгоночного параметра использовалось рекомбинационное время жизни τ_r. Наилучшее согласие теории с экспериментом (~10 %) получено при значении $\tau_r = 9 \cdot 10^{-10}$ с, которое согласуется с литературными данными о времени жизни излучательной рекомбинации в КТ [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nelson J., Paxman M., Barnham K.W.J.** et al. Steady-state carrier escape from single quantum wells // IEEE J. Quantum Electron. 1993. Vol. 29. № 6. P. 1460–1468.

2. **Fry P.W., Finley J.J., Wilson L.R.** et al. Electric-field-dependent carrier capture and escape in self-assembled InAs/GaAs quantum dots // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 4344.

3. **Tarasov G.G., Mazur Yu.I., Zhuchenko Z.Ya.** et al. Carrier transfer in self-assembled coupled InAs/GaAs quantum dots // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 7162.

4. **Matsusue T., Sakaki H.** Radiative recombination coefficient of free carriers in GaAs/AlGaAs//Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50. P. 1429.

УДК 621.383.8:535.232.61:535.422

В.М. Емельянов, С.А. Минтаиров, Н.А. Калюжный, В.М. Лантратов

ВНЕШНИЙ КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТООТВЕТА КАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Прогресс в развитии фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии в последние годы был связан с появлением новых более эффективных солнечных элементов (СЭ) на основе полупроводниковых материалов. В первую очередь это относится к каскадным фотопреобразователям на основе материалов $A^{III}B^{V}$. На сегодняшний день наивысшие значения эффективности преобразования были достигнуты при использовании монолитных трехпереходных СЭ GaInP/Ga(In)As/Ge, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГФЭ). Они составили 40,7 % для наземного спектра AM1.5D и 31 % для внеатмосферного спектра AM0 [1, 2]. На двухпереходных СЭ GaInP/GaAs, механически стыкован-

ных с нижним элементом из GaSb, были достигнуты значения эффективности преобразования соответственно в 40 % (AM1.5D) и 30,8 % (AM0) [3, 4].

Такие высокоэффективные многопереходные каскадные солнечные элементы (КСЭ) представляют собой многослойные гетероструктуры, выращиваемые эпитаксиальными методами на полупроводниковых подложках и содержащие как наноразмерные (15–100 нм), так и объемные (1–5 мкм) полупроводниковые слои с различными оптическими параметрами. Это приводит к возникновению интерференции и многократному переотражению световых волн в структуре КСЭ, что оказывает значительное влияние на их характеристики, в первую очередь, на спектральную зависимость внешнего квантового выхода (ВКВ) от длины волны падающего света. Таким образом, моделирование спектральных характеристик КСЭ сталкивается с необходимостью учета сложного распространения электромагнитных волн в структурах таких СЭ.

Для случая однопереходных СЭ в пренебрежении интерференционными явлениями распространение световой волны описывается законом Бугера, когда ее интенсивность экспоненциально затухает от поверхности СЭ к подложке. При этом функция генерации, т. е. зависимость концентрации генерируемых носителей от координаты, будет также иметь простой экспоненциальный вид. Использование такого вида функции генерации в системе основных уравнений фотовольтаического эффекта дает возможность получения приближенного аналитического решения для ВКВ однопереходных СЭ, которое подробно описано в литературе [5]. В этом случае ВКВ определяется только показателем поглощения материала СЭ и транспортными свойствами слоев, составляющих активный *p*—*n*-переход.

В случае КСЭ этот метод нельзя применять непосредственно, потому что представление функции генерации для всего элемента в простом экспоненциальном виде либо оказывается невозможным, либо неверным. Однако в пределах слоя или слоев с одинаковыми оптическими параметрами функция генерации будет сохранять экспоненциальную форму. При этом для гетероструктур необходимо еще учесть распространение света не только в прямом, но и обратном направлениях, что связано с возможностью отражения световой волны от гетерограниц структуры. Таким образом, если оптические параметры материала не изменяются в пределах слоев, образующих фотоактивные *p*—*n*-переходы КСЭ, то можно получить приближенное аналитическое решение для ВКВ каждого субэлемента; для этого надо произвести расчет поля в структуре СЭ и определить потоки фотонов на границах субэлемента.

Существует несколько подходов, позволяющих это осуществить:

метод бегущих волн (основан на геометрическом представлении о распространении световой волны в структуре);

численное решение системы уравнений Максвелла;

аналитическое решение системы уравнений Максвелла с использованием методов матриц Абелеса [6] или матриц переноса [7].

Метод матриц Абелеса, который также применялся авторами [8] для расчета поля в структуре СЭ, наиболее полно соответствует нашей задаче, дает возможность аналитически выразить амплитуду электромагнитной волны в любой точке структуры через ее значения для падающего света. Это позволяет свести задачу нахождения ВКВ КСЭ к задаче моделирования ВКВ однопереходного гомоструктурного СЭ, на который свет падает с двух сторон.

Данная работа посвящена рассмотрению такого аналитического подхода к расчету спектральных характеристик СЭ с многослойной структурой как однопереходных на основе германия, так и каскадных на основе структур GaInP/GaAs и GaInP/GaAs/Ge (далее КСЭ-1 и КСЭ-2 соответственно). Этот подход был применен для определения значений длин диффузии в слоях СЭ путем сравнения расчетных и экспериментальных кривых. При этом для лучшего их согласования в расчетах был проведен учет возможной инжекции носителей в фотоактивные *p*—*n*-переходы из слоев, граничащих с ними.

Теория

Основные уравнения фотовольтаического эффекта. На рис. 1 представлена схема структуры *N*-переходного солнечного элемента с нижним субэлементом, созданным в подложке за счет диффузии атомов примеси. Каждый субэлемент включает в себя гомо-*p*—*n*-переход, ограниченный слоями широкозонных “окон” и тыльных

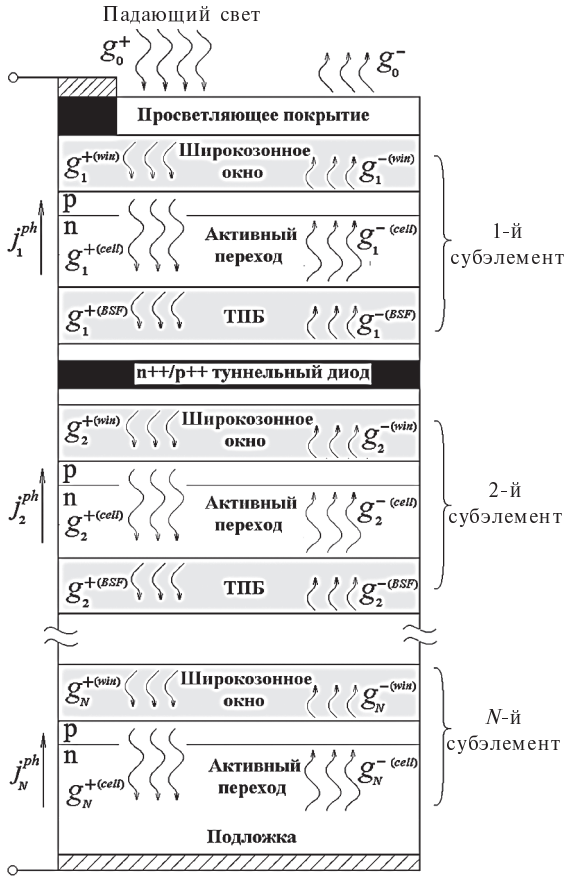


Рис. 1. Схема N-переходного КСЭ с нижним субэлементом, сформированным в подложке посредством диффузии примеси

потенциальных барьеров (ТПБ) (за исключением нижнего перехода). Субэлементы в такой монолитной структуре коммутируются за счет использования встречно включенных туннельных диодов. Носители, рожденные при поглощении фотонов в k-м субэлементе, разделяются полем p—n-перехода, что приводит к генерации тока j_k^{ph}. Если обозначить падающую световую волну через поток фотонов g_0^+, то внешний квантовый выход k-го субэлемента будет выражаться как

$$Q_e^k(\lambda) = \frac{j_k^{ph}(\lambda)}{qg_0^+}, \qquad (1)$$

где q — заряд электрона, λ — длина световой волны.

Нахождение приближенного аналитического решения для тока k-го субэлемента КСЭ $j_k^{ph}(\lambda)$ в случае падения на его поверхность световой волны g_0^+ возможно посредством решения системы основных уравнений фотовольтаического эффекта, включающей два уравнения баланса дырок и электронов, в которых функция генерации имела бы экспоненциальный вид и была бы однозначно связана с потоком фотонов, падающих на поверхность КСЭ, и уравнение Пуассона:

$$\begin{cases} \dfrac{d}{dz_k}\left(-\mu_n E(z_k)n(z_k) - D_n \dfrac{dn(z_k)}{dz_k}\right) + r(n,p) = G(z_k), \\ \dfrac{d}{dz_k}\left(-\mu_p E(z_k)n(z_k) - D_p \dfrac{dp(z_k)}{dz_k}\right) + r(n,p) = G(z_k), \\ \dfrac{dE}{dz_k} = \dfrac{4\pi q}{\varepsilon}\left(N_a(z_k) - N_d(z_k) - p(z_k) + n(z_k)\right), \end{cases} \qquad (2)$$

где μ_n, μ_p — подвижности электронов и дырок; $n(z_k)$, $p(z_k)$ — их концентрации; D_n, D_p — их коэффициенты диффузии; $r(n, p)$, $G(z_k)$ — функции рекомбинации и генерации; $E(z_k)$ — напряженность электрического поля; $N_d(z_k)$, $N_a(z_k)$ — концентрации доноров и акцепторов; z_k — локальная координата, связанная с субэлементом.

Представление функции генерации в таком виде возможно, если для описания распространения света в каждом субэлементе структуры ввести два потока фотонов монохроматического излучения (см. рис. 1): $g_k^{+(cell)}$ — для прямой волны, распространяющейся от границы с широкозонным "окном", и $g_k^{-(cell)}$ — для обратной волны, распространяющейся от границы с ТПБ. В этом случае с учетом закона Бугера функция генерации k-го субэлемента в пределах области с p—n-переходом может быть записана в следующей аналитической форме:

$$G(z_k) = \alpha_k g_k^{+(cell)} \exp(-\alpha_k z_k) + \\ + \alpha_k g_k^{-(cell)} \exp(-\alpha_k (h_k - z_k)), \qquad (3)$$

где α_k — коэффициент поглощения материала k-го субэлемента, h_k — толщина слоев, составляющих фотоактивный p—n-переход субэлемента. Первое слагаемое в выражении (3) описывает прямую волну, распространяющуюся от границы "окно"/эмиттер, а второе — обратную, распространяющуюся от границы база/ТПБ.

Уравнения системы (2) содержат три неизвестных величины: $n(z_k)$, $p(z_k)$ и $E(z_k)$. Они могут быть разрешены при подстановке в систему функций генерации и рекомбинации и ее дополнении граничными условиями. Необходимо отметить, что носители, рожденные при поглощении фотонов в слоях широкозонных "окон" и ТПБ, могут также давать вклад в фототок, генерируемый субэлементами КСЭ, в случае, когда эти носители инжектируются в эмиттер и базу соответственно.

Граничные условия для концентраций Δn неосновных неравновесных носителей на краях объемного пространственного заряда (ОПЗ) в режиме короткого замыкания имеют вид:

$$\Delta n,\ p = 0. \qquad (4)$$

Для гетерограницы "окно"/эмиттер граничное условие будет записываться в следующей форме:

$$D_{n,p}\frac{d\Delta n,p}{dz} = S_w \Delta n,\ p - j^{(win)}, \qquad (5)$$

где S_w — скорость поверхностной рекомбинации на интерфейсе "окно"/эмиттер; $D_{n,p}$ — коэффициент диффузии неосновных носителей в эмиттере, $j^{(win)}$ — поток неосновных носителей, инжектируемых из окна.

Граничное условие для границы база/ТПБ аналогично предыдущему и отличается знаком при производной из-за противоположного направления диффузионного потока:

$$-D_{n,p}\frac{d\Delta n,p}{dz} = S_h \Delta n,p - j^{(BSF)}, \qquad (6)$$

где S_h — скорость поверхностной рекомбинации на интерфейсе база/ТПБ; $D_{n,p}$ — коэффициент диффузии неосновных носителей в базе, $j^{(BSF)}$ — поток неосновных носителей, инжектируемых из ТПБ.

Все параметры, входящие в выражения (2), (4)–(6), отражают свойства материала субэлемента. Функция рекомбинации также выражается через эти параметры и значения концентраций носителей. Решение системы (2) в общем случае может быть получено лишь численно. Однако выделение в активном переходе трех характерных зон — эмиттера, ОПЗ и базы, а также запись функции генерации в виде (3) позволяют получить приближенное аналитическое решение с помощью метода малого параметра [5].

Ввиду того, что слои широкозонного "окна" и ТПБ, как правило, создают гетерограницы с эмиттером и базой, расчет $j^{(win)}$ и $j^{(BSF)}$ для учета возможного вклада инжекции носителей из "окна" и ТПБ должен проводиться отдельно. Это связано с тем, что электромагнитная волна претерпевает изменения на гетерограницах и функция генерации вида (3) не будет применима для всего субэлемента, а останется верной только в области слоев эмиттера и базы, создающих фотоактивный гомопереход.

Количество носителей, рождаемых в слоях широкозонных "окон" и ТПБ, может быть найдено посредством введения для них потоков фотонов прямой и обратной волн: $g_k^{+(win)}$ и $g_k^{-(win)}$ для "окна" и $g_k^{+(BSF)}$ и $g_k^{-(BSF)}$ для ТПБ (см. рис. 1) и подстановку их в функцию генерации вида (3). При этом в случае, когда толщина слоя широкозонного "окна" или ТПБ достаточно мала, инжекция носителей из них будет носить вероятностный характер и токи $j^{(win)}$ или $j^{(BSF)}$ могут быть найдены как произведения количества генерированных носителей на вероятностный коэффициент. В случае, когда толщина "окна" или ТПБ достаточно велика и распространение носителей в них носит диффузионный характер, для расчета тока $j^{(win)}$ или $j^{(BSF)}$ необходимо отдельно решить систему уравнений (2) для этих слоев с функцией генерации вида (3).

При рассмотрении диффузионных процессов в слоях широкозонных "окон" и ТПБ в наших расчетах не учитывались электрические поля, которые могут возникать за счет изгиба зон на гетеропереходах; а это позволило получить также аналитические выражения для токов $j^{(win)}$ и $j^{(BSF)}$.

Метод матриц Абелеса. Решение системы (2) с учетом граничных условий (4)–(6) и функции генерации вида (3) позволяет рассчитать спектральную характеристику k-го субэлемента КСЭ, если известны потоки фотонов $g_k^{+(cell)}$, $g_k^{-(cell)}$, $g_k^{+(win)}$, $g_k^{-(win)}$, $g_k^{+(BSF)}$ и $g_k^{-(BSF)}$.

Можно показать, что потоки фотонов в каждой точке однозначно связаны с соответствующими значениями амплитуд прямой и обратной

волн электрического поля. Для активного перехода эта связь может быть выражена при помощи следующих соотношений:

$$\frac{g_k^{+(cell)}}{g_0^+} = \frac{n_k^{(cell)}\left(E_k^{+(cell)}\right)^2}{\left(E_0^+\right)^2}; \qquad (7)$$

$$\frac{g_k^{-(cell)}}{g_0^+} = \frac{n_k^{(cell)}\left(E_k^{-(cell)}\right)^2}{\left(E_0^+\right)^2},$$

где $n_k^{(cell)}$ — показатель преломления материала активного слоя k-го субэлемента, $E_k^{+(cell)}$, $E_k^{-(cell)}$ — амплитуды электрических полей прямой и обратной волн в этом слое вблизи границ с "окном" и ТПБ соответственно; E_0^+ — амплитуда электрического поля прямой волны в падающем свете. Соотношения, аналогичные (7), могут быть записаны и для потоков $g_k^{+(win)}$, $g_k^{-(win)}$, $g_k^{+(BSF)}$ и $g_k^{-(BSF)}$.

Таким образом, нахождение данных потоков возможно, если определить амплитуды электрического поля в соответствующих точках. Для этого необходимо решить системы уравнений Максвелла для многослойной структуры в формализации решения методом матриц Абелеса.

Указанный метод позволяет связать амплитуды электрического поля в двух произвольных точках структуры с координатами z_1 и z_2 при помощи матрицы переноса $\mathbf{S}^{z_1 \to z_2}$:

$$\begin{bmatrix} E^+(z_2) \\ E^-(z_2) \end{bmatrix} = \mathbf{S}^{z_1 \to z_2} \begin{bmatrix} E^+(z_1) \\ E^-(z_1) \end{bmatrix}. \qquad (8)$$

Матрица переноса находится путем перемножения слоевых (L) и интерфейсных (I) матриц 2×2, соответствующих слоям и интерфейсам, лежащим на отрезке $[z_1, z_2]$. Слоевые отражают поглощение и изменение фазы волны в слое и получаются из уравнения распространения плоской волны, интерфейсные — ее преобразование на интерфейсе, они рассчитываются из граничных условий к уравнениям Максвелла на данном интерфейсе.

Если обозначить через E_l^+ и E_l^- амплитуды электрических полей прямой и обратной волн в l-м слое вблизи его границы с $(l + 1)$-м, а через E_m^+ и E_m^- амплитуды электрического поля в m-м слое вблизи его границы с $(m + 1)$-м, то формула (8) для данных точек может быть видоизменена следующим образом:

$$\begin{bmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{bmatrix} = \mathbf{S}^{l \to m} \begin{bmatrix} E_l^+ \\ E_l^- \end{bmatrix}, \qquad (8a)$$

где $\mathbf{S}^{l \to m}$ — матрица переноса из конца l-го слоя в конец m-го, которая рассчитывается по формуле

$$\mathbf{S}^{l \to m} = \mathbf{I}_{l+1} \cdot \mathbf{L}_{l+1} \cdot \mathbf{I}_{l+2} \cdot \ldots \cdot \mathbf{I}_m \cdot \mathbf{L}_m. \qquad (9)$$

Здесь $\mathbf{L}_i$ — слоевая матрица для i-го слоя, $\mathbf{I}_i$ — интерфейсная матрица для гетерограницы между $(i - 1)$-м и i-м слоями.

Если ввести $\tilde{E}_m^+$ и $\tilde{E}_m^-$ как величины амплитуд электрических полей в m-м слое вблизи его границы с $(m - 1)$-м, то их также можно связать с E_l^+ и E_l^- посредством формулы, аналогичной (8):

$$\begin{bmatrix} \tilde{E}_m^+ \\ \tilde{E}_m^- \end{bmatrix} = \tilde{\mathbf{S}}^{l \to m} \begin{bmatrix} E_l^+ \\ E_l^- \end{bmatrix}, \qquad (10)$$

где $\tilde{\mathbf{S}}^{l \to m}$ — матрица переноса из конца l-го слоя в начало m-го, отличающаяся от $\mathbf{S}^{l \to m}$ лишь отсутствием последней слоевой матрицы. Она имеет вид:

$$\tilde{\mathbf{S}}^{l \to m} = \mathbf{I}_{l+1} \cdot \mathbf{L}_{l+1} \cdot \mathbf{I}_{l+2} \cdot \ldots \cdot \mathbf{L}_{m-1} \cdot \mathbf{I}_m. \qquad (11)$$

Таким образом, если известны значения амплитуд электромагнитного поля прямой и обратной волн в некоторой точке структуры, амплитуды поля в любой другой точке можно определить при помощи формул (8) и (10) путем составления матриц переноса (9) или (11) между этими точками.

Нахождение матриц переноса не представляет сложности в случае, когда известны параметры многослойной структуры (толщины слоев, показатели преломления и поглощения). Обычно бывает также известной амплитуда электрического поля падающей электромагнитной волны E_0^+. Таким образом, для определения ам-

плитуды прямой или обратной волн в любой точке структуры необходимо знать амплитуду поля обратной волны $E_0^- \equiv R$, т. е. волны, отраженной от поверхности структуры. С учетом того, что свет падает на структуру лишь с одной стороны, величину R можно найти посредством решения следующей системы уравнений:

$$\begin{bmatrix} T \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{S}^{total} \cdot \begin{bmatrix} E_0^+ \\ R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{00} & S_{01} \\ S_{10} & S_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0^+ \\ R \end{bmatrix}, \quad (12)$$

где S^{total} — матрица, характеризующая всю структуру, T — амплитуда волны, прошедшей через структуру.

Матричное уравнение (12) содержит две неизвестных величины — R и T, и искомую амплитуду можно найти с помощью формулы:

$$R \equiv E_0^- = -\frac{S_{21}}{S_{22}} E_0^+ . \quad (13)$$

Найденное значение E_0^- позволяет по формулам (8) и (10) рассчитать амплитуды прямой и обратной волн для любой точки структуры при известной амплитуде падающей волны E_0^+ (ее можно приравнять единице).

Таким образом, задавая поток фотонов g_0^+ и принимая амплитуду падающей электромагнитной волны за единицу, можно найти потоки $g_k^{+(cell)}$ и $g_k^{-(cell)}$ для каждого субэлемента КСЭ, а также для слоев широкозонных “окон” и ТПБ. Подстановка этих потоков в функцию генерации вида (3) позволяет определить ток генерации субэлемента путем решения системы уравнений (2) с граничными условиями (4)–(6) и определить ВКВ через выражение (1). При этом для расчета используются следующие входные параметры: спектральная плотность распределения фотонов падающего спектра $g_0^+(\lambda)$, толщины слоев структуры, их показатели преломления и поглощения, коэффициенты диффузии неосновных носителей заряда, их диффузионные длины, входящие в функцию рекомбинации, а также скорости поверхностной рекомбинации на интерфейсах, входящие в граничные условия (5) и (6).

Экспериментальные и расчетные результаты

Спектральные характеристики КСЭ. Описанные в предыдущем разделе подходы позволяют рассчитывать внешний квантовый выход гетероструктурных СЭ с учетом интерференционных эффектов. Для проверки качества получаемых результатов данные подходы были применены для определения спектральных характеристик двухпереходного (КСЭ-1) и трехпереходного (КСЭ-2) СЭ. Полученные расчетные кривые были сравнены с экспериментально измеренными зависимостями.

Структуры исследованных фотопреобразователей были получены методом МОСГФЭ. Элементы имели полярность *n*—*p*, т. е. были созданы на подложках проводимости *p*-типа. Выбор такой полярности естествен для большинства современных КСЭ, выращиваемых методом МОСГФЭ, что в первую очередь связано со сложностью создания эффективного верхнего перехода *p*—*n*-полярности на основе GaInP [9]. Нижний *p*–*n* переход КСЭ на основе германия формировался диффузионным путем за счет атомов пятой группы из нуклеационного слоя, который выращивался непосредственно на подложке. Для экспериментов использовались *p*-Ge-подложки с уровнем легирования примерно $5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Элементы были изготовлены с оптимизированными двухслойными просветляющими покрытиями TiO_2/SiO_2 и имели размер 3 × 8 мм. На лицевой стороне структуры формировалась контактная сетка с использованием метода фотолитографии, а на тыльную сторону наносился сплошной металлический контакт.

Расчетные зависимости ВКВ от длины волны падающего света для двух исследованных КСЭ в сравнении с экспериментальными зависимостями представлены на рис. 2.

Ввиду малой толщины слоев широкозонных окон для субэлементов GaInP и GaAs исследованных структур, учет инжекции носителей из них проводился по вероятностной модели, а поглощение фотонов в нуклеационном слое *n*-GaInP, выполнявшего роль “окна” для нижнего перехода КСЭ-2 отсутствовало. Глубина залегания *p*—*n*-перехода в Ge-субэлементе КСЭ-2 составляла примерно 700 нм при среднем уровне легирования эмиттера $5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

Таким образом, разработанная теоретическая модель позволяет достигать достаточно хорошего согласования расчетных и экспериментальных спектральных характеристик для КСЭ (см. рис. 2) вплоть до повторения волнистой формы вершины характеристики GaAs-субэлементов.

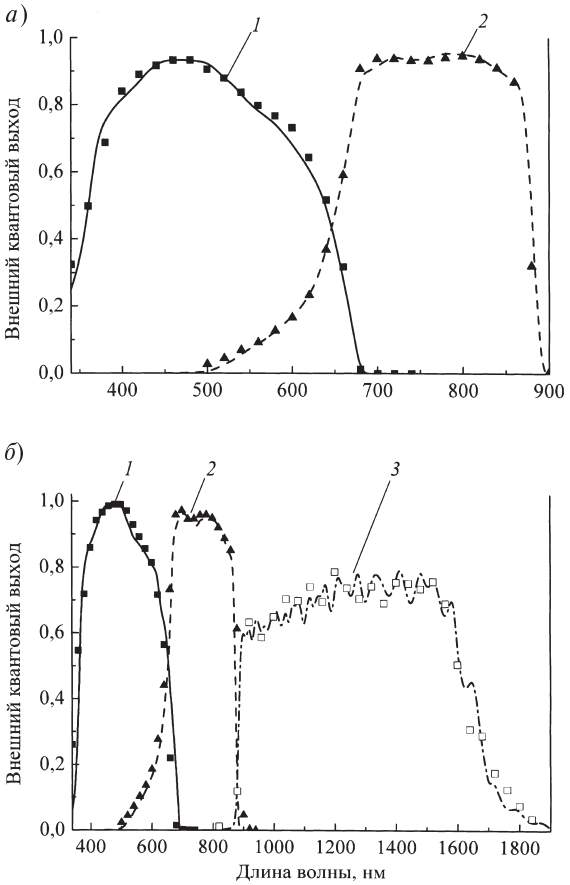


Рис. 2. Спектральные зависимости внешнего квантового выхода двух исследованных КСЭ: GaInP/GaAs (*а*) и GaInP/GaAs/Ge (*б*); символы и линии – экспериментальные и расчетные данные. Представлены субэлементы: *1* – GaInP, *2* – GaAs, *3* – Ge

Определение значений диффузионных длин в слоях СЭ. Если известны параметры структуры и оптические свойства составляющих ее материалов, то результирующая кривая ВКВ оказывается функцией лишь диффузионных длин неосновных носителей в фотоактивных слоях и скоростей поверхностной рекомбинации. Поскольку они были априорно неизвестны, то при расчете ВКВ двух- и трехпереходных СЭ проводилась вариация значений диффузионных длин в их слоях для обеспечения согласования между теоретическими и экспериментальными спектральными характеристиками. При этом скорости поверхностной рекомбинации полагались равными своим наиболее вероятным значениям для соответствующих интерфейсов. Значения диффузионных длин, обеспечившие наилучшее соответствие между расчетными и измеренными величинами ВКВ, а также коэффициенты диффузии и скорости рекомбинации на интерфейсах, использованные в расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Использованные расчетные параметры ВКВ для двух исследованных каскадных солнечных элементов – GaInP/GaAs(КСЭ-1) и GaInP/GaAs/Ge(КСЭ-2)

Слой	Значение параметра			
	L_p	L_n	D_p	D_n
	мкм		см^2·с$^{-1}$	
	КСЭ-1, КСЭ-2			
n-GaInP	0,2	–	5	–
p-GaInP	–	2	–	50
n-GaAs	0,3	–	7	–
	КСЭ-1			
p-GaAs	–	10	–	65
	КСЭ-2			
p-GaAs	–	7	–	65
n-Ge	0,6	–	30	–
p-Ge	–	20	–	80

Скорости рекомбинации на интерфейсах S_w и S_h для *n*- и *p*-слоев (эмиттерных и базовых соответственно) считались не превышающими 10^4 см·с$^{-1}$.

Видно, что они практически идентичны для двух представленных элементов. Таким образом, предложенные подходы позволяют не только рассчитывать ВКВ КСЭ, но и решать достаточно важную задачу определения диффузионных длин и времен жизни неосновных носителей в слоях полупроводниковых приборов. Если данный метод в итоге дает значительное сходство между экспериментальной и расчетной спектральными характеристиками, то значения длин диффузии, соответствующие наиболее полному их согласованию, и могут быть приняты за искомые величины.

Для демонстрации возможностей данного метода были исследованы спектральные характеристики нескольких германиевых фотопреобразователей, полученных методом МОСГФЭ на *p*-Ge-подложках с разным уровнем легирования. Фотоактивный *p*–*n* переход в подложке создавался за счет диффузии атомов фосфора из нуклеационного слоя *n*-GaInP толщиной 100 нм, со-

гласованного по параметру решетки с германием; на последний осаждался контактный слой n^+-GaAs.

На лицевой стороне структуры с помощью метода фотолитографии формировалась контактная сетка, а на тыльную сторону наносился сплошной металлический контакт. Затем контактный слой удалялся в местах, не закрытых контактной сеткой. Элементы были выполнены в конфигурации 2,5 × 2,5 мм с затенением контактной сеткой примерно 12 %. Для минимизации влияния интерференционных явлений на спектральные характеристики СЭ на их поверхность не наносилось просветляющее покрытие.

Сопоставление экспериментально измеренных спектральных зависимостей ВКВ для трех элементов с результатами моделирования представлены на рис. 3. Для расчета использовались следующие исходные параметры: коэффициенты диффузии D_p и D_n для дырок в эмиттере n-Ge и электронов в базе p-Ge составляли 30 и 80см^2·с$^{-1}$ соответственно, скорость поверхностной рекомбинации на гетерогранице подложка —нуклеационный слой — $S < 10^4$ см·с$^{-1}$.

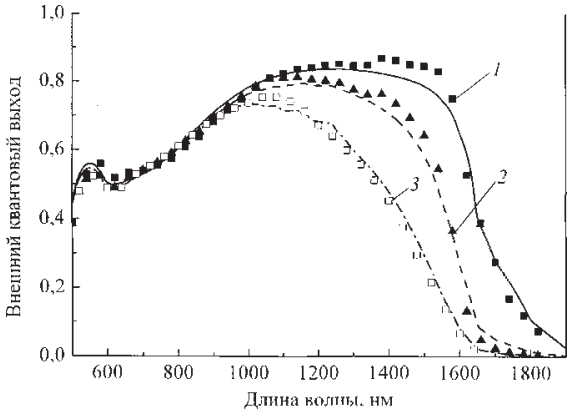


Рис. 3. Спектральные характеристики СЭ n-p-Ge при различных уровнях легирования базы N_a, 10^{18} см$^{-3}$: *1* – 0,3; *2* – 5; *3* – 10

Отличия в спектральных характеристиках элементов, созданных в подложках германия с разной степенью легирования (см. рис. 3), в основном, касаются их длинноволновой части. Это связано со снижением диффузионной длины электронов в p-Ge-подложках, выполняющих роль базы германиевых элементов при увеличении уровня легирования последней. При расчете элементов учитывалась инжекция носителей из "окна" n-GaInP в эмиттер n-Ge. При этом расчет проводился с использованием диффузионной модели транспорта носителей в слое "окна".

Значения диффузионных длин неосновных носителей в слоях эмиттера n-Ge и базы p-Ge, при которых обеспечивалось наилучшее согласование экспериментальных и расчетных характеристик, представлены в табл. 2. Видно, что диффузионные длины в эмиттере практически одинаковы для всех трех элементов, в то время как в базе наблюдается очевидная обратно пропорциональная зависимость от уровня легирования, что соответствует ожидаемым результатам.

Таблица 2

Расчетные параметры ВКВ для германиевых элементов* при различных уровнях легирования базы N_a

N_a, 10^{18} см$^{-3}$	Значение параметра, мкм	
	L_p	L_n
0,3	0,5	100
5	0,4	10
10	0,4	3

* См. рис. 3.

Определение значений диффузионных длин, необходимых для обеспечения максимального внешнего квантового выхода СЭ. Увеличение диффузионной длины неосновных носителей заряда в слоях СЭ приводит к возрастанию доли фотогенерированных носителей, собирающихся (разделяющихся) фотоактивным p—n-переходом, что выражается в росте величины ВКВ. При этом очевидно, что для некоторых значений диффузионных длин будет обеспечиваться полное собирание носителей и дальнейшее их увеличение не будет приводить к росту ВКВ.

Описания характеристик интегрального собирания носителей, генерируемых падающим светом известного спектра в слое, можно произвести посредством введения коэффициента, отражающего отношение собираемого из этого слоя фототока j_{ph}^{layer} к числу пар носителей, генерируемых в нем n_{ph}^{layer}:

$$\bar{Q} = j_{ph}^{layer} / n_{ph}^{layer}. \qquad (14)$$

Хотя в общем случае фототок j_{ph}^{layer} является функцией достаточно большого числа независи-

мых переменных, при условии качественных интерфейсов в структуре наиболее сильную зависимость он обнаруживает от диффузионной длины неосновных носителей в данном слое.

Наличие потенциальных барьеров широкозонное "окно"/эмиттер и база/ТПБ позволяет исключить потери, связанные с диффузией фотогенерированных носителей за границы фотоактивных *p—n*-переходов. При качественных же интерфейсах, характеризующихся низкой скоростью поверхностной рекомбинации, вероятность собирания носителей, т. е. их попадания в ОПЗ, оказывается пропорциональной отношению диффузионной длины к толщине слоя. Вид таких расчетных зависимостей для трех эмиттеров, а также баз GaInP и GaAs-субэлементов КСЭ-2 при спектре падающего света AM0 представлен на рис. 4,*а*.

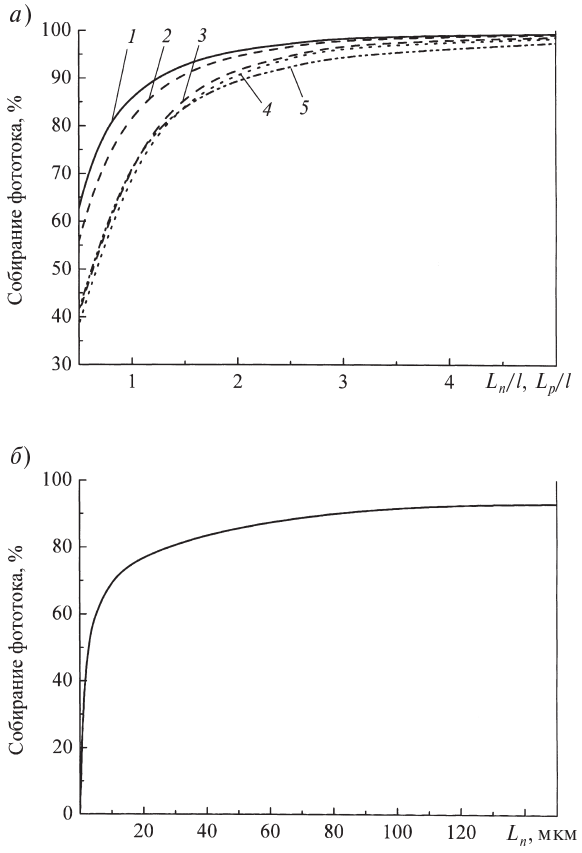


Рис. 4. Зависимость собирания фототока для спектра AM0 из различных слоев КСЭ-2 (*а*) и *p*-Ge-базы его германиевого субэлемента (*б*) от приведенной (*а*) и неприведенной (*б*) диффузионных длин неосновных носителей (*l* – толщина слоя): *1*, *2* — базы *p*-GaAs и *p*-GaInP, *3–5* — эмиттеры *n*-GaInP, *n*-Ge, *n*-GaAs

Видно, что кривые укладываются в две группы, соответствующие базам и эмиттерам субэлементов. Для всех трех типов эмиттеров собирание в 95 % достигается при трехкратном превышении диффузионной длины над толщиной слоя. При этом незначительные отклонения в форме кривых определяются, в первую очередь, спектральным составом света, поглощаемого в данном субэлементе.

Лучшее собирание носителей из баз элементов объясняется тем, что в слоях эмиттеров основная доля неравновесных носителей генерируется на максимальном удалении от перехода, в то время как в базе — в максимальной близости от него. Поэтому собирание в 95 % для баз субэлементов GaAs и GaInP достигается уже при двухкратном превышении значений диффузионной длины над толщиной слоя.

Если в случае ограниченности базового слоя ТПБ неограниченное увеличение диффузионной длины неосновных носителей в нем приводит к 100 % собиранию фототока, то для полубесконечной базы в *p*-Ge подобное увеличение не позволяет достичь полного собирания, достигая отметки в 92,4 % при длине в 100 мкм и практически не меняясь впоследствии (рис. 4,*б*). Это объясняется тем, что для носителей, диффундировавших в глубину подложки, оказывается существенной вероятность достижения тыльного контакта и рекомбинации на его поверхностных состояниях.

Таким образом, можно заключить, что достаточные значения диффузионных длин в КСЭ-2 равны утроенным толщинам слоев для эмиттеров и удвоенным для баз двух верхних субэлементов. В базе германиевого субэлемента диффузионная длина должна составлять, по меньшей мере, 100 мкм для обеспечения максимально возможного собирания фототока из нее.

Итак, полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что использованный подход позволяет без применения численных методов проводить моделирование спектральных зависимостей внешнего квантового выхода гетероструктурных КСЭ и на их основе проводить анализ потерь в солнечных элементах, определять ряд их параметров, рассчитывать фототоки с высокой точностью, а также оптимизировать структуры элементов.

Авторы выражают признательность С.И. Трошкову за полезные обсуждения, М.З. Шварцу и Н.Х. Тимошиной за проведение измерений характеристик СЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-00916-а, №09-08-00879-а, №09-08-00954-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Meusel M., Baur C., Guter W.** et al. Development status of European multi-junction space solar cells with high radiation hardness // Proc. of the 20th EPSEC (Barcelona), 2005. P. 20–25.

2. **King R.R., Law D.C., Edmondson K.M.** et al. 40 % efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells // Appl. Phys. Lett. 2007 Vol. 90, № 18. P. 183516.

3. **Fraas L.M., Avery J.E., Huang H.X.** et al. Toward 40 % and higher solar cells in a new cassegrainian PV module // Proc. of the 31th PVSC (Florida). 2005. P. 751–753.

4. **Shvarts M.Z., Gazaryan P.Y., Kaluzhniy N.A.** et al. InGaP/GaAs-GaSb and InGaP/GaAs/Ge-InGaAsSb hybrid monolithic/stacked tandem concentrator solar cells // Proc. of the 21st EPSEC (Dresden). 2006. P. 133–136.

5. **Васильев А.М., Ландсман А.П.** Полупроводниковые фотопреобразователи. М.: Советское Радио, 1971. 243 с.

6. **Abeles F.** Recherches sur la propagation des ondes electromagnetiques sinusoidales dans les milieux stratifies. Application aux couches minces // Annales de Physique. 1950. Vol. 5. P. 596–640.

7. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. М.: Наука, 1973. 721 с.

8. **Letay G., Breselge M., Bett A.W.** Calculating the generation function of III–V solar cells // Proc. of the 3rd WCPEC (Osaka). 2003. P. 741–744.

9. **Gudovskikh A.S., Kaluzhniy N.A., Lantratov V.M.** et al. Numerical modelling of GaInP solar cells with AlInP and AlGaAs windows // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. № 20. P. 6739–6743.

УДК 621.315.592.

И.Б. Захарова, Е.И. Супрун, В.И. Ильин

КОМПОЗИТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ C_{60}CdS ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОНИКИ

В связи с быстрым ростом рынка солнечных элементов особое внимание стало уделяться созданию и исследованию новых материалов для фотоприемников. Ведутся активные исследования по применению органических материалов и полимеров в фотоэлементах [1], так как они обеспечивают дешевое преобразование солнечной энергии благодаря высокому внутреннему квантовому выходу, низкой цене, легкому весу и совместимости с гибкими подложками. За прошлое десятилетие эффективная мощность преобразования энергии органическими фотоприемниками значительно увеличилась и достигла 7 %, хотя для коммерческого развития необходимы дальнейшие усовершенствования эффективности и стабильности.

В органических материалах поглощение света ведет к формированию экситонов (связанных электронно-дырочных пар). Распад экситона происходит под действием сильного электрического поля или в донорно-акцепторном гетеропереходе, где различия в электронном сродстве и потенциалах ионизации контактирующих материалов достаточно велики для преодоления энергии связи экситона. Указанный механизм использован для создания органических донорно-акцепторных планарных гетеропереходов [2]. Эффективность преобразования мощности в таких переходах мала потому, что диффузионная длина экситона (L_D < 10 нм) намного меньше, чем характерная длина оптического поглощения (L_A = 100 нм). Уникальная электронная структура фуллерена C_{60} [3] определяет его сильные акцепторные свойства, благодаря которым можно конструировать донорно-акцепторные молекулярные наносистемы (молекулярные гетеропереходы). Использование фуллерена C_{60} (L_D = 40 нм) как акцепторного материала ведет к значительному улучшению эффективной мощности преобразования энергии [4].

Один из способов увеличения доли экситонов, которые диффундируют к донорно-акцепторному переходу, состоит в создании сети взаимопроникающих донорно-акцепторных материалов. В результате формируется объемный (пространственно распределенный) донорно-акцепторный переход, который находится в пределах каждой области генерации экситонов. Донорно-акцепторный гетеропереход также можно реализовать на основе структур с молекулярным диспергированием компонент. В этом случае необходимо обеспечить протекание заряда по цепочке молекул каждого сорта к катоду и аноду. Реализации структур с протеканием заряда способствует плотная упаковка молекул. Использование высокосимметричных сферических молекул фуллерена позволяет решить и эту проблему и создать смешанный слой с протеканием заряда. Таким образом, комплексы с переносом заряда на основе фуллерена C_{60} могут быть использованы для создания фотоэлементов с повышенной эффективностью преобразования солнечной энергии.

Цель нашей работы — разработка нового композитного материала, включающего органический и неорганический полупроводники для реализации объемного гетероперехода на основе донорно-акцепторных комплексов. В ходе работы были получены образцы композитных тонких пленок C_{60}CdS, проведены исследования спектров пропускания, комбинационного рассеяния света, а также фотолюминесценции.

Технология создания композитных тонких пленок

В качестве исходных материалов использовался фуллерен C_{60} (99,98 %) и сульфид кадмия CdS марки ОСЧ. Напыление композитных тонких пленок проводилось в квазиравновесных условиях по методу квазизамкнутого объема. Данный метод ранее был детально изучен и усовершенствован в лаборатории внутреннего фотоэффекта кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. При напылении по этому методу твердая и газообразная фазы находятся в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, т. е в изолированном объеме, где изменение плотности пара при утечке во внешнюю среду пренебрежимо мало. Конденсация на подложку пленок сложного состава в условиях, близких к термодинамическому равновесию, способствует протеканию процессов самоорганизации, важных для формирования молекулярных комплексов [5].

Исходная мелкодисперсная шихта для композитных тонких пленок была получена путем осаждения из толуола механической смеси фуллерен — сульфид кадмия. Смесь была приготовлена в молярном соотношении 1:1.

Напыление пленок проводилось в едином вакуумном цикле по схеме $C_{60}\rightarrow C_{60}$CdS$\rightarrow$CdS. Реализовать такую схему напыления, при которой сначала на подложку осаждается фуллерен, затем композитный материал и далее сульфид кадмия, позволяет зависимость давления насыщенных паров от температуры (рис. 1). При низких температурах происходит испарение только фуллерена, при повышении температуры пары содержат и фуллерен, и сульфид кадмия в определенном молярном соотношении. При дальнейшем увеличении температуры на подложку осаждается чистый сульфид кадмия. Рост пленок происходит в условиях, максимально приближенных к равновесным. Температура подложки немного меньше температуры испарителя (503 и 803 K соответственно), при этом температура камеры должна быть выше температуры подложки, чтобы не происходило осаждение вещества на стенки.

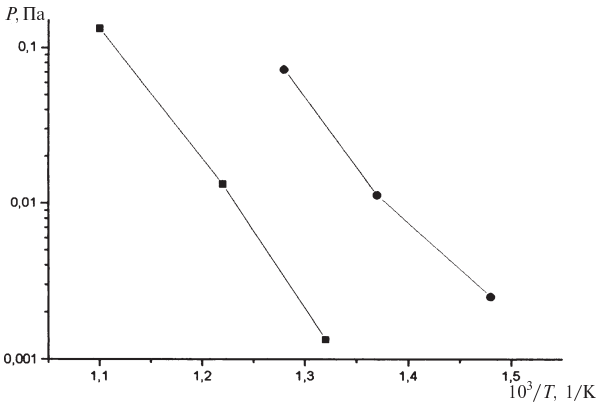


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры испарения для молекул C_{60} (квадратики) и CdS (кружочки)

В ходе работы был получен набор образцов (см. таблицу), которые различались по степени квазиравновесности условий роста. Варьируя

Условия синтеза композитных тонких пленок $C_{60}CdS$ при разных квазиравновесных условиях

№ образца	Молярное отношение C_{60}:CdS в шихте	Температура, К	
		испарителя	подложки
117	1:0	803	483
147	1:1	803	503
148	1:1	823	523
152	1:1	833	513
158	1:1	773	473
159	1:1	823	513
160	1:1	843	513
161	0:1	843	503

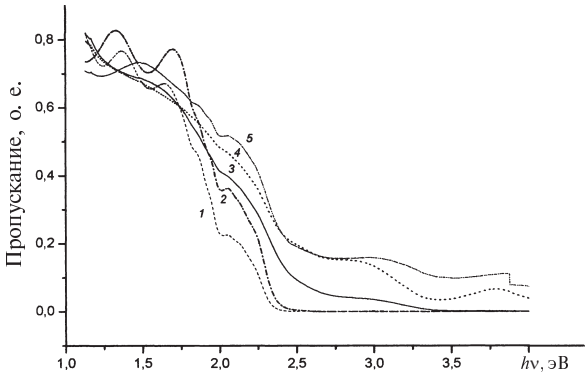


Рис. 2. Спектры пропускания композитных тонких пленок при $T = 300$ К:
1 — образец № 159, *2* — № 160, *3* — № 117, *4* — № 161, *5* — № 158

температуру испарителя, мы изменяли концентрацию пересыщенного пара и тем самым получали разные квазиравновесные режимы и, как результат, пленки различной структуры и состава.

Оптические характеристики композитных пленок

Измерения спектральных зависимостей пропускания света при температуре 293 К производили на монохроматоре МДР-23 и спектрофотометре UV-VIS UNICO 2800, предназначенном для выделения монохроматического излучения в непрерывном спектральном диапазоне 300–1000 нм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были зарегистрированы на установке “Микрораман” при возбуждении образцов гелий-неоновым лазером на рабочей длине волны 632,8 нм, спектры фотолюминесценции — при возбуждении азотным лазером на рабочей длине волны 337 нм во времяразрешенном режиме; измерялась быстрая составляющая фотолюминесценции с постоянной времени менее 100 нс.

Спектры пропускания композитных, а также однокомпонентных тонких пленок были измерены при комнатной температуре в видимом диапазоне длин волн (рис. 2). Анализ полученных спектров для пленок $C_{60}CdS$ показал ряд особенностей вблизи края собственного поглощения фуллерена ($h\nu = 2$ эВ). В композитных материалах появляется дополнительное поглощение, связанное, по-видимому, с формированием экситона на границе раздела, поскольку в спектрах пропускания однокомпонентных пленок отдельно чистых фуллерена и сульфида кадмия таких особенностей не наблюдается. В этой же области энергий ранее наблюдалось поглощение, связанное с формированием экситона в объемном сульфиде кадмия, однако оно проявлялось только при низких температурах (4–77 К) [6]. В диапазоне энергий $h\nu \approx 1{,}0$ — 1,8 эВ для композитных пленок наблюдается серия пиков, вызванных интерференцией, так как длина волны становится сопоставимой с толщиной пленки.

Изучение рамановских (КР) спектров позволяет получить информацию о строении рассеивающих молекул и об их взаимодействии. Вследствие высокой симметрии фуллерена для него имеется относительно небольшое количество разрешенных колебаний [7]. Однако, при снижении симметрии молекулы происходит расщепление некоторых колебательных мод, что дает возможность изучать внутрикристаллические поля и различные структурные фазовые переходы в материале путем анализа колебательных мод как нейтральных молекул, так и заряженных анионов C_{60}^{n-}.

Молекула C_{60} имеет десять активных мод. Особый интерес представляет пинч-мода (1469 см$^{-1}$), поскольку она является зарядочувствительной и может смещаться при переносе заряда на фуллерен (рис. 3). Пинч-мода соответствует симметричным колебаниям пентагонов молекулы фуллерена.

По результатам измерений комбинационного рассеяния света полученные нами образцы мож-

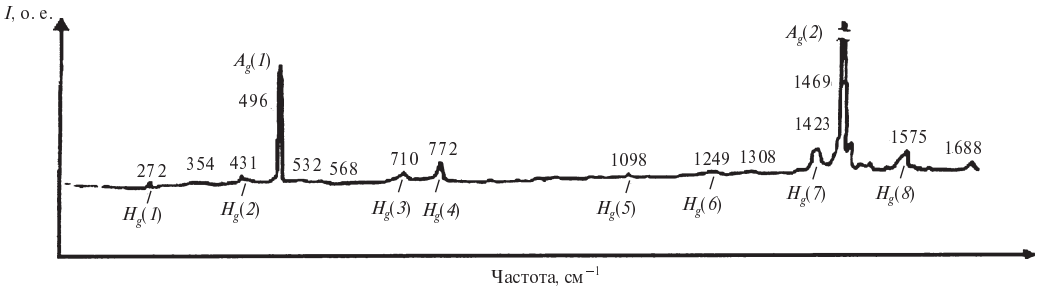


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния пленки фуллерена

но разделить на три группы: с неизменной пинч-модой, с исходной и смещенной пинч-модами, только со смещенной пинч-модой. На рис. 4,*а* представлен спектр пленки C_{60}CdS первой группы; в нем отсутствует мода, соответствующая колебаниям объемного сульфида кадмия (300 см$^{-1}$). Это свидетельствует о том, что в данном образце фуллерен не заряжен и фаза сульфида кадмия почти не присутствует. В спектрах второй группы образцов (рис. 4,*б*), где наряду с исходной (1468 см$^{-1}$) существует смещенная пинч-мода (1457 см$^{-1}$), наблюдается смещение моды, соответствующей колебаниям молекулы сульфида кадмия, на 4 см$^{-1}$ (296 см$^{-1}$). Следовательно, в таких пленках C_{60}CdS происходит перенос заряда от сульфида кадмия к фуллерену, но наличие исходной пинч-моды (1468 см$^{-1}$) указывает на присутствие и незаряженных молекул фуллерена. Спектр образца со смещенной пинч-модой представлен на рис. 4,*в*, наличие моды 1457 см$^{-1}$ позволяет заключить, что в данном образце молекулы фуллерена двукратно заряжены. Следует также отметить, что в образцах второй и третьей групп наблюдается расщепление четырехкратно вырожденной моды фуллерена (706 см$^{-1}$), так как при взаимодействии сульфида кадмия с фуллереном происходит снижение симметрии молекулы последнего. Таким образом, анализ рамановских спектров показал наличие переноса заряда от сульфида кадмия к фуллерену.

В работе были экспериментально получены и исследованы спектры фотолюминесценции. В простейшем случае (например, для идеального монокристалла) спектр фотолюминесценции состоит из одного пика, форма которого описывается лоренцианом. При наличии примесей или дефектов спектр становится сложнее, появляются дополнительные пики.

Нами исследованы спектры фотолюминесценции тонких пленок на подложках фторида кальция и кремния (рис. 5). Подложка фторида кальция является полярной, следовательно, оказывает ориентирующее действие на пленку при ее росте. В спектре пленки, полученной на такой подложке (рис. 5,*а*), наблюдается два пика 590 и 750 нм, которые соответствуют люминесценции CdS и C_{60}. Таким образом, данная пленка состоит из крупных кристаллов указанных соединений. Кремниевая подложка инертна и не оказывает ориентирующего влияния на рост пленки. В спектре пленок на этой подложке (рис. 5,*б*) отсутствует люминесценция, соответствующая чистому сульфиду кадмия. Эти данные можно объяснить, предположив, что свет, поглощенный наночастицами CdS, инициирует перенос носителей на C_{60} и приводит к росту люминесценции фуллерена. Дополнительные пики излучения (700, 650 нм) могут отвечать энергетическим уровням дефектов на границе раздела фуллерен — сульфид кадмия.

Изучение спектров фотолюминесценции показало, что на полярных и инертных подложках при использовании одной и той же шихты формируются композитные тонкие пленки различной структуры и состава. Это свидетельствует о том, что при напылении пленок методом квазизамкнутого объема важную роль играют процессы самоорганизации, а это позволяет управлять свойствами получаемых нанокомпозитных материалов.

Получить более точную информацию о структуре композитных тонких пленок позволяет атомно-силовая микроскопия. Исследование морфологии поверхности данных пленок указанным методом показало (рис. 6,*а*), что они имеют поликристаллическую структуру с размерами кристаллитов примерно 200–300 нм. Электроси-

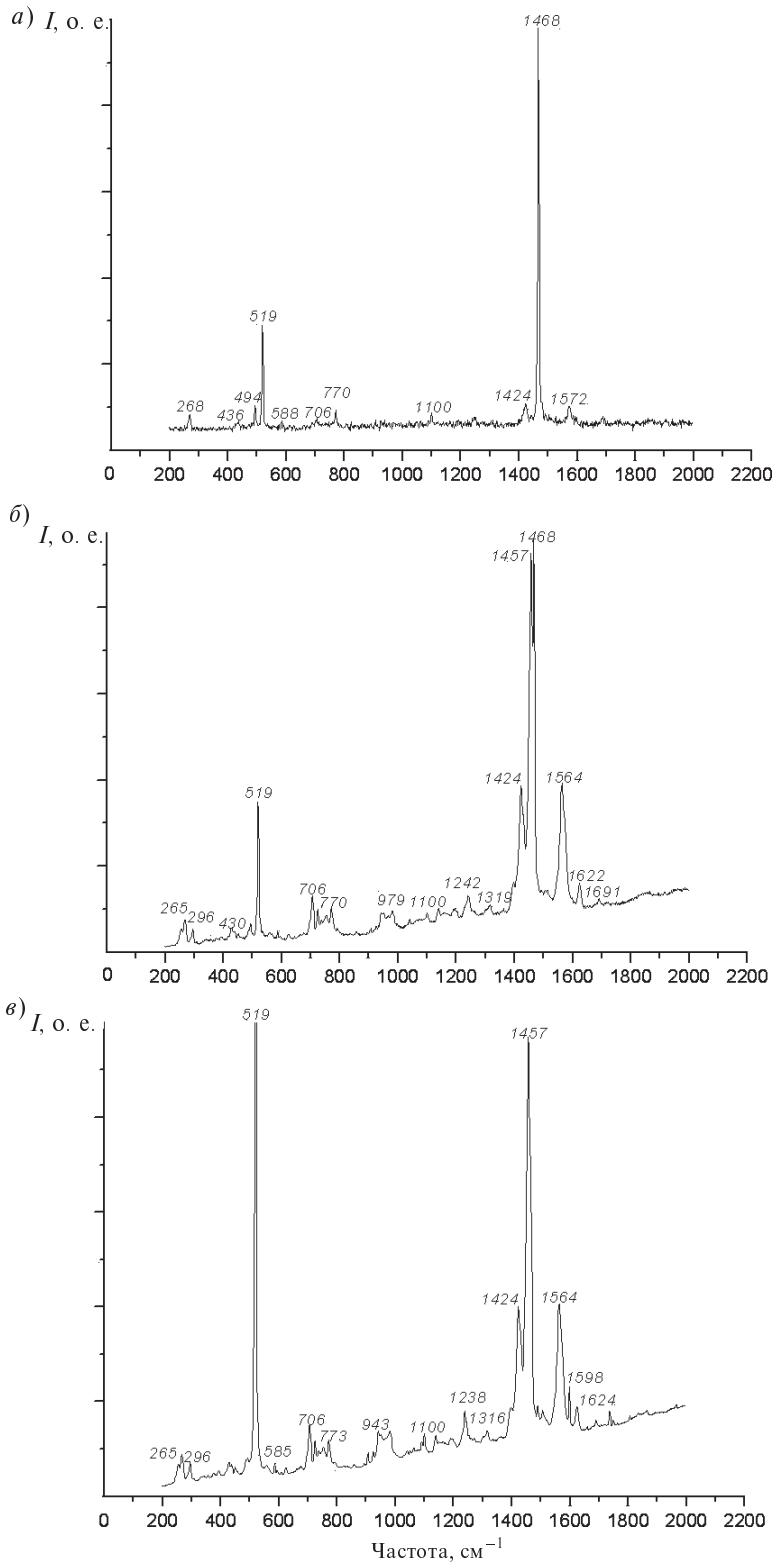


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния композитных тонких пленок $C_{60}CdS$: *а* — с неизменной пинч-модой (образец № 151); *б* — с исходной и смещенной на 12 см$^{-1}$ пинч-модами (образец № 149); *в* — со значительно смещенной пинч-модой и отсутствием исходной моды (образец № 152)

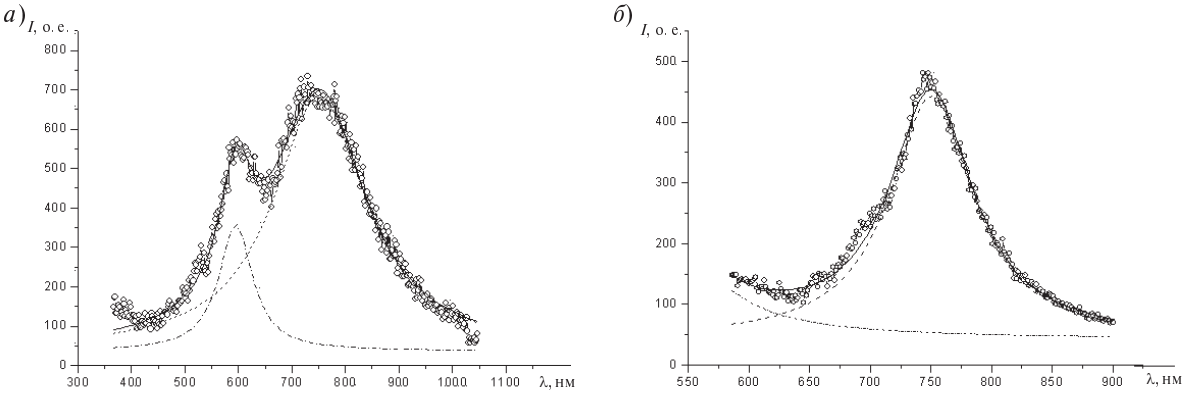


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образца №152 на различных подложках:
а — CaF_2, *б* — Si

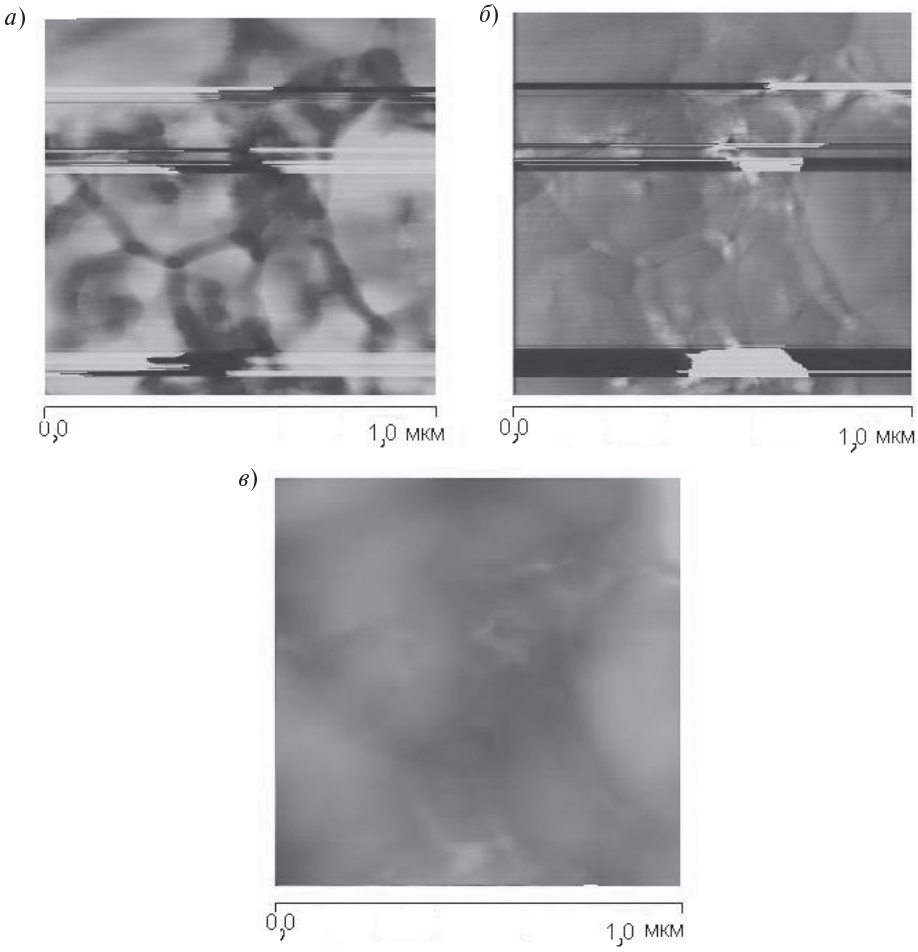


Рис.6. Типичные изображения поверхности композитной пленки (образец № 152), полученные с помощью атомно-силовой микроскопии при приложенных к зонду электрических напряжениях, В:
+1 (*а*), –1 (*б*), 0 (*в*)

ловая микроскопия проводилась в двух режимах. Сначала к сканирующему зонду было приложено положительное напряжение (рис. 6, *а*), а затем отрицательное (рис. 6, *б*). Электросиловая микроскопия выявила в пленках наличие потенциального рельефа, отличного от топографического, при этом заряженные области размером 10–20 нм наблюдались в основном на границах кристаллитов. Эти данные хорошо согласуются с результатами оптической спектроскопии и еще раз подтверждают, что в композитных тонких пленках существуют наноразмерные области, между которыми происходит перенос заряда от сульфида кадмия к фуллерену.

Итак, в данной работе впервые была исследована возможность создания объемного гетероперехода на основе C_{60}CdS. Для этого была разработана технология напыления композитных пленок в квазиравновесных условиях. Экспериментально были зарегистрированы спектры полученных образцов и проведен их анализ. По данным оптической, рамановской (КР) спектроскопии и атомно-силовой микроскопии сделан вывод о существовании переноса заряда с сульфида кадмия на фуллерен; кроме того, в некоторых случаях фуллерен может становится двукратно заряженным — C_{60}^{-2}. Полученные результаты свидетельствуют о формировании донорно-акцепторного молекулярного гетероперехода, что показывает перспективность использования композитных пленок C_{60}CdS и гибридных структур в качестве фотоэлементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В.** Органические материалы для фотовольтаики // ФТП. 2003. Т. 37. С. 73–81.
2. **Xue J., Rand B.P., Uchida S., Forrest S.R.** A hybrid planer mixed molecular heterojunction photovoltaic cell // Adv. Mater. 2005. Vol. 17, № 1, P. 66–71.
3. **Макарова Т.Л., Захарова И.Б.** Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, 2001. 70 с.
4. **Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.** Small molecular weight organic thin film photodetectors and solar cells // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 3693–3723.
5. **Макарова Т.Л., Вуль А.Я., Захарова И.Б., Зубкова Т.И.** Ориентированный рост бескислородных кристаллитов C_{60} на кремниевой подложке // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 2. С. 178–181.
6. **Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Ботов О.Э.** Исследование экситонной структуры в спектрах фотопроводимости кристаллов CdS // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 5. С. 941–945.
7. **Liu J., Zhao T., Mo Y.** et al. Normal and surface enhanced Raman scattering study of C_{60} and C_{70} //Solid State Commun. 1992. Vol.81. № 9. P. 757–760.

УДК 538.971

П.А. Карасев, Т.М. Кучумова

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НА ОСНОВЕ ПОРОГОВОЙ ПЛОТНОСТИ КАСКАДОВ СМЕЩЕНИЙ

Кремний является базовым материалом современной нано- и микроэлектроники, солнечной энергетики и т. п. Один из наиболее удобных технологических приемов создания в данном материале приборных структур — это имплантация ускоренных ионов. В последнее время все более широкое применение в технологии находят пучки молекулярных и кластерных ионов. Это связано с большими возможностями их использования для создания сверхмелких *p*—*n*-переходов, модификации и анализа свойств приповерхностных слоев. Поэтому изучение процессов, происходящих при взаимодействии таких ускоренных кластерных ионов с веществом, выступает как актуальная задача.

Каждый попадающий в мишень ион смещает атомы ее решетки из регулярных местоположений. Область, в которой происходит смещение атомов одним упавшим ионом, называется индивидуальным каскадом столкновений. Затем эти первичные дефекты, мигрируя по мишени, взаимодействуют как между собой, так и с различными стоками, и в результате либо образуют стабильные повреждения структуры мишени (вторичное дефектообразование), либо рекомбинируют. Экспериментально установлено, что облучение полупроводников молекулярными и кластерными ионами приводит к усиленному (по сравнению с тем же воздействием атомарными ионами) образованию стабильных структурных нарушений в области перекрытия каскадов; последние создаются атомами, составляющими подобный ион. Это явление называют молекулярным эффектом (МЭ). Под эффективностью МЭ γ на данной глубине понимается отношение концентрации устойчивых нарушений, созданных одним молекулярным ионом на этой глубине, к суммарной концентрации таких нарушений, произведенных всеми его компонентами, падающими на поверхность в случайных точках.

МЭ может быть вызван несколькими причинами. Во-первых, перекрытие каскадов смещений, образуемых компонентами молекулярного иона, приводит к увеличению плотности этих смещений в объединенном каскаде. При этом возможно формирование нелинейных энергетических пиков, которые возникают в результате того, что (1) соударения в каскаде перестают быть парными [1, 2]; (2) концентрация смещений в них превышает пороговое значение (случаи 1 и 2 получили общее название "пики смещений" [3]); (3) энергия, выделяемая ионом в окрестности его траектории, превышает теплоту плавления, и при охлаждении такой перегретой области вещество не успевает кристаллизоваться (тепловые пики) [4]. Во-вторых, нелинейность накопления устойчивых нарушений и, соответственно, возникновение МЭ в некоторых случаях также может быть связано с нелинейностью процессов вторичного дефектообразования и динамического отжига [5]. Экспериментально установлено, что в крайних случаях определяющим выступает один из этих механизмов. Так, при имплантации в кремний атомарных и молекулярных ионов азота МЭ появляется вследствие второго механизма — нелинейного вторичного дефектообразования при формировании кластеров устойчивых нарушений из первично созданных простейших точечных дефектов [5]. При внедрении тяжелых ионов в нитрид галлия основную роль играют, наоборот, нелинейные энергетические пики [6].

Методика теоретических оценок плотности смещений и, соответственно, количественного расчета эффективности МЭ в случае облучения кремния легкими ионами, когда основную роль играет вторичное дефектообразование, была предложена в работе [5]. В то же время случай облучения тяжелыми ионами, когда причиной возникновения МЭ являются нелинейные эффекты в каскадах смещений, пока слабо исследован в количественном отношении.

В последние три десятилетия для анализа плотности каскадов и степени их перекрытия при внедрении молекулярных ионов было развито несколько новых, в том числе численных, методов анализа баллистических процессов в каскадах смещений. Тем самым открылись возможности более детального изучения формирования последних. Параметры каскадов столкновений для любой пары атомарный ион — мишень могут быть достаточно точно рассчитаны по методу Монте-Карло. Одна из широко распространенных реализаций указанного метода — это программа TRIM [7], позволяющая рассчитать как трехмерное распределение внедряемых ионов, так и все кинетические характеристики потерь энергии падающим ионом. В частности, она дает возможность детально проследить все смещения атомов мишени, и таким образом промоделировать размер и форму каскада смещений. В то же время способ расчета, реализованный в TRIM, основывается на приближении парных столкновений, т. е. не позволяет учесть возможные нелинейные эффекты. Кроме того, ни одна из существующих на сегодняшний день программ не позволяет рассчитывать параметры каскадов, создаваемых в мишени многоатомными ионами. Исключением здесь следует считать методы молекулярной динамики, но они требуют гораздо больших вычислительных мощностей, по сравнению с методом Монте-Карло,

и поэтому не дают возможности проводить статистический анализ. Другое обстоятельство, ограничивающее применение методов молекулярной динамики, — это неопределенность мо-

дельных потенциалов для систем с сильным вкладом ионных связей, например для нитрида галлия. По этим причинам представляет интерес разработка метода определения параметров усредненного индивидуального каскада смещений молекулярного иона, на основе результатов статистического моделирования атомарных каскадов.

Недавно в работе [8] был предложен новый метод оценки эффективности МЭ, который рассматривает в качестве единственного механизма его возникновения нелинейные энергетические пики в каскадах смещений. Полученные авторами результаты показали неплохое совпадение с экспериментальными данными из работ [3, 5] в случаях, когда действует только один из двух механизмов появления МЭ. Настоящая работа посвящена исследованию влияния параметров модели [8] на получаемые результаты, что не было сделано ранее.

Алгоритм расчета эффективности молекулярного эффекта

Количественный анализ эффективности МЭ требует расчета плотности каскадов смещений. Однако поскольку эти каскады имеют сложную трехмерную структуру, способ определения этой плотности оказывается непростой задачей. В работе [8] был предложен следующий подход к решению данной проблемы. Пусть МЭ вызывается только появлением нелинейных процессов в каскадах смещений. Тогда в тех участках мишени, где плотность первичных точечных дефектов оказывается высокой, будет происходить сверхлинейное накопление устойчивых повреждений. В этом случае эффективность МЭ можно определить путем пространственного анализа каскадов, рассчитанных при помощи обычного баллистического моделирования, например TRIM. На выходе TRIM дает декартовы координаты всех вакансий, созданных как самим падающим ионом, так и атомами отдачи. Эти наборы сохранялись в отдельном массиве для каждого каскада, образованного ионом данного типа с данной энергией.

Область мишени, в которой находится каскад, делилась на кубические ячейки. В каждой ячейке определялась относительная плотность первичных дефектов как отношение числа вакансий, созданных в ней, к полному числу атомов мишени в подобной ячейке. Для корректного расчета эффективности образования стабильных повреждений в ячейке необходимо ввести функциональную зависимость конечной концентрации устойчивых нарушений, формируемых из всех смещений в данной ячейке в ходе вторичного дефектообразования, от относительной концентрации созданных в ней первичных дефектов. К сожалению, вид этой функции в настоящее время не известен, поэтому для простых оценок была принята пороговая зависимость. Если концентрация вакансий в ячейке была выше некоторой критической n_c, то относительная концентрация устойчивого повреждения предполагалась равной единице, а, если ниже, — равной нулю. На основании этого критерия определялось полное количество аморфизованных ячеек на данной глубине. Для моделирования каскадов, созданных молекулярным ионом, из массива данных случайным образом выбирались каскады, рассчитанные TRIM для атомарных ионов в количестве, равном числу атомов, составляющих молекулярный ион, и объединялись в единый молекулярный каскад. Затем для полученного каскада указанным выше образом определялись относительные концентрации смещений в каждой ячейке и количество аморфизованных ячеек.

Описанные операции проводились для статистически значимого количества атомарных и молекулярных каскадов. Эффективность γ на данной глубине предполагалась равной отношению количества ячеек k_{mol} с концентрацией вакансий выше порога аморфизации на этой глубине для молекулярного каскада к их числу nk_{at} для соответствующего количества независимо взятых атомарных каскадов. Например, для двухатомного иона эффективность МЭ можно найти следующим образом:

$$\gamma = k_{mol} / 2k_{at} .$$

Результаты и выводы

Рассмотрим результаты оценок эффективности МЭ по предлагаемой методике и сравним их с экспериментальными данными.

В статье [9] описано исследование МЭ в кремнии, облучаемом ионами висмута $Bi_{1,2}^{+}$ с энергией 0,5 МэВ/атом при температуре 77 K; при этом плотность потока атомов составляла $6 \cdot 10^9$ атомов/(см^2·с). Полученная в этой работе зависимость γ от глубины приведена на рис. 1.

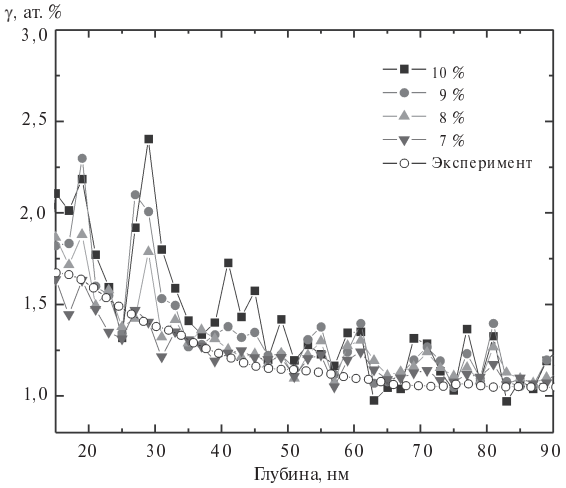


Рис. 1. Экспериментальная и расчетные зависимости эффективности молекулярного эффекта γ от глубины в Si, облучаемом ионами $Bi^{+}_{1,2}$ с энергией 0,5 МэВ/атом

Длина ребра ячейки — 2 нм, на вставке указаны значения критической концентрации вакансий n_c

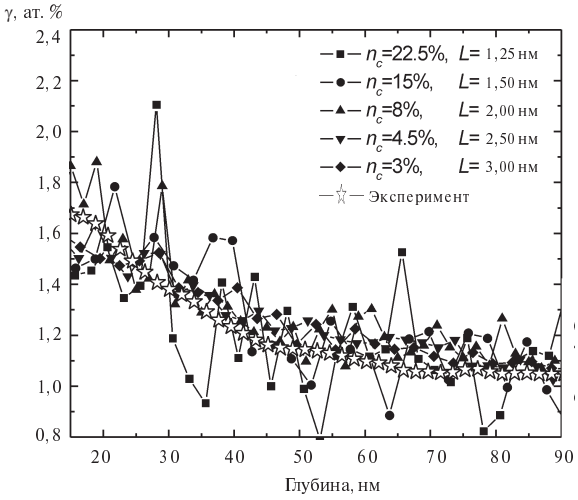


Рис. 2. Экспериментальная и расчетные зависимости эффективности молекулярного эффекта γ от глубины при различных длинах ребра ячейки L и соответствующих оптимальных значениях пороговой концентрации n_c (приведены на вставке)

Видно, что она максимальна вблизи поверхности образца и спадает до значения γ = 1 с ростом глубины. Эти результаты разумно объяснить тем, что перекрытие каскадов, создаваемых атомами, формировавшими молекулу, наиболее существенно именно вблизи поверхности и уменьшается в глубь образца. Если МЭ вызван увеличением плотности первичных точечных дефектов за счет такого перекрытия, величина γ будет больше единицы именно вблизи поверхности. Для таких тяжелых ионов, как висмут, плотность каскадов смещений должна быть велика для атомарных и, тем более, для молекулярных ионов. Подвижность точечных дефектов при температуре кипения жидкого азота мала, и вторичным дефектообразованием можно пренебречь. Таким образом, можно ожидать, что именно нелинейность каскадов в этом случае приводит к возникновению МЭ. Следовательно, расчеты в рамках предложенного в предыдущем разделе подхода должны неплохо описывать ход экспериментальной кривой.

Для проверки данного предположения нами был выполнен расчет эффективности МЭ в кремнии при облучении ионами висмута Bi^{+} с энергией 0,5 МэВ/атом. Моделирование атомарных каскадов производилось с использованием TRIM версии 2006.2, пороговая энергия смещения атома кремния E_d = 13 эВ; было рассчитано 9500 независимых каскадов ионов Bi^{+}. После обработки выходных данных TRIM по предложенному алгоритму (было проанализировано более 10000 кластерных каскадов) были построены зависимости эффективности МЭ от глубины образца для различных значений порога аморфизации (см. рис. 1) при длине ребра ячейки, равной 2 нм.

Из рисунка видно, что для всех выбранных значений порога аморфизации величина полученного МЭ убывает в глубь мишени. Этот факт объясняется рассеянием атомов, составлявших кластер, с ростом глубины, которое приводит к уменьшению пространственного перекрытия индивидуальных каскадов смещений. Расчетная кривая для порога аморфизации n_c = 8 % хотя и неплохо совпадает с экспериментальной зависимостью на глубинах до 40 нм, но с ростом глубины полученные значения оказываются несколько больше экспериментальных.

Представленные зависимости были получены для случая, когда длина ребра кубических ячеек, на которые мы делим мишень, составляла 2 нм. Однако эта величина является подгоночным параметром модели, и ее изменение может существенно повлиять на результаты моделирования. Для оценки диапазона изменения этой

величины мы исходили из следующих соображений. С одной стороны, ячейка должна содержать физически значимое количество атомов, тогда минимальное значение длины ребра — примерно 1 нм (при этом в ячейке оказывается 50 атомов кремния). С другой стороны, ячейки должны делить каскад на части, а не включать его целиком. Для оценки максимального размера ребра нами был рассчитан радиус усредненного индивидуального каскада, создаваемого в кремнии ионом висмута с энергией 0,5 МэВ по алгоритму, описанному в [6], и получено значение 2,8 нм. Таким образом, диапазон изменения длины ребра ячейки — от 1 до 3 нм. На этой основе нами были проведены расчеты эффективности МЭ для различных размеров кубических ячеек, и для каждого значения ребра кубика найден порог аморфизации, при котором полученная кривая $\gamma(x)$ наиболее близка к экспериментальной (рис.2). Из рисунка видно, что увеличение параметра L, как и следовало ожидать, ведет к снижению критической концентрации вакансий n_c, необходимой для аморфизации ячейки. Более ярко данный эффект иллюстрирует рис. 3, на котором приведена зависимость оптимального значения n_c от длины ребра ячейки. В то же время, из рис. 2 видно, что все полученные расчетные кривые неплохо согласуются с экспериментальной зависимостью, причем степень согласования несколько увеличивается с уменьшением размера ячейки. Таким образом предлагаемый подход к расчету эффективности МЭ позволяет находить ее количественную зависимость от глубины в тех случаях, когда определяющим фактором формирования стабильных повреждений являются нелинейные энергетические пики. Следует отметить, что сравнение полученных в рамках данного подхода расчетных данных с экспериментальными кривыми в более сложных случаях, когда к появлению МЭ могут приводить нелинейные эффекты в каскадах смещений, а также и нелинейность вторичного дефектообразования, могут помочь разделить вклады этих двух процессов.

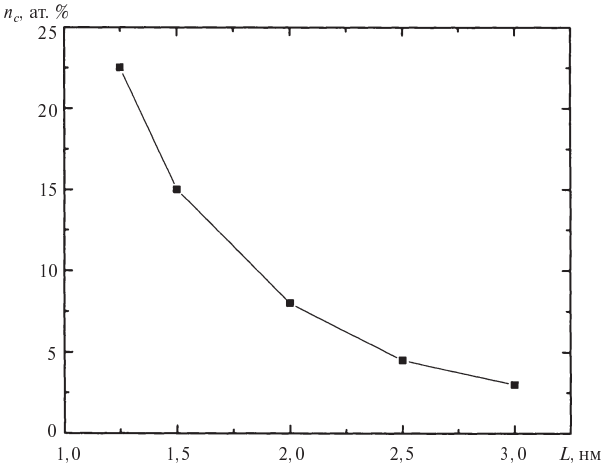


Рис. 3. Зависимость оптимальной величины критической концентрации вакансий n_c от длины ребра кубической ячейки L

Итак, в работе проведено моделирование эффективности молекулярного эффекта в приближении нелинейных энергетических пиков. Установлено, что изменение такого параметра модели, как размер кубической ячейки, оказывает влияние только на величину второго параметра — пороговой концентрации дефектов и практически не влияет на степень совпадения результатов расчета с экспериментальными данными в случае, когда МЭ вызван именно нелинейными процессами в каскадах смещений. Описанный в работе алгоритм может быть использован в дальнейшем анализе для разделения роли двух основных механизмов дефектообразования в формировании молекулярного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Thompson D.A.** // Rad. Effects. 1981. Vol. 56, P. 105.
2. **Davies J.A.** // Ion Implantation and Beam Processing / Ed. by J.S. Williams and J.M. Poate. Sydney: Academic Press, 1984.
3. **Titov A.I., Belyakov V.S., Kucheyev S.O.** // Nucl. Instr. and Met. in Phys. Res. B. 2002. Vol. 194, P. 323.
4. **Brinkman J.A.** // J. Appl.Phys. 1954. Vol. 25. P. 961.
5. **Titov A.I., Azarov A.Yu., Nikulina L.M.** et al. // Phys. Rev. 2006. Vol. 73. P. 064111.
6. **Kucheyev S.O., Azarov A.Yu., Titov A.I., Karaseov P.A., Kuchumova T.M.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 085309.
7. **Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.** The stopping and range of ions in solids. Oxford: Pergamon Press, 1985. Vol. 1, P. 109; www.srim.org.
8. **Titov A.I., Karaseov P.A., Azarov A.Yu., Kucheyev S.O.** // Nucl. Instr. and Met. in Phys. Res. B. 2009, accepted for publication.
9. **Titov A.I., Kucheyev S.O., Belyakov V.S., Azarov A.Yu.** // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 3867.

УДК 538.915, 538.935

Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютерев

МЕЖДОЛИННОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОНОНАХ В КРИСТАЛЛАХ $A^{III}B^{V}$

Во многих полупроводниках группы $A^{III}B^{V}$ электроны, возбужденные в одном из локальных минимумов (долине) сильным электрическим полем или лазерным импульсом, могут перейти в другую долину с поглощением или испусканием коротковолнового фонона. Этот процесс называют междолинным рассеянием, и он определяет многие оптические и транспортные свойства полупроводников и приборных структур на их основе.

Рассеяние на коротковолновых фононах с произвольной длиной волны для полупроводников группы $A^{III}B^{V}$ до настоящего времени, насколько нам известно, систематически исследовалось только методом эмпирического псевдопотенциала и феноменологической модели жестких ионов [1–3].

Успехи последних лет, достигнутые в теории конденсированного состояния, позволяют с единых позиций рассчитывать из первых принципов не только электронные и колебательные состояния кристаллов в отдельности, но также и их взаимодействие.

В данной статье нами предпринято теоретическое исследование вероятностей рассеяния электронов на коротковолновых фононах в группе бинарных полупроводников.

Метод расчета

Наш полностью согласованный расчет из первых принципов основан на методе функционала электронной плотности (DFT) [4,5]. Методика расчета вероятностей рассеяния электронов на колебаниях решетки с произвольной длиной волны разработана авторами [6–8]. Мы используем приближение локальной плотности (LDA) для описания зонной структуры и теорию возмущений функционала плотности в базисе плоских волн (DFPT) [5] для фононных частот и соответствующих возмущений самосогласованного кристаллического потенциала. Никаких феноменологических предположений, касающихся относительного положения минимумов зоны проводимости, эффективных масс носителей, фононных спектров и вероятностей рассеяния мы не принимали.

В работах [6–8] этот подход применялся к расчету вероятностей электрон-фононного рассеяния в арсениде галлия GaAs и фосфиде галлия GaP. Рассчитанные из первых принципов вероятности рассеяния на фононах и их зависимость от давления позволили, в частности, объяснить зависимость от температуры и значения гидростатического давления времен жизни экситонов в фосфиде галлия [6] и арсениде галлия [7,8].

Для расчета нами выбраны сохраняющие норму псевдопотенциалы, приведенные в [9]. Самосогласованным образом рассчитывались значения полной энергии кристалла в зависимости от постоянной кристаллической решетки на основе использования пакета программ Espresso3.2 [9]. Количество плоских волн, учитываемых в разложении волновых функций, регулируется фактором обрезания E_{cut} кинетической энергии. Сходимость полной энергии в зависимости от фактора обрезания демонстрируется на типичном примере арсенида галлия (рис. 1). Для всех соединений нами принято значение E_{cut} = 45 Ридб. (1 Ридб. = 13,60 эВ).

Равновесная структура находилась подгонкой расчетной кривой зависимости энергии от значений постоянной решетки к уравнению состояния в форме Мурнагана [10].

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость энергии от постоянной решетки для арсенида алюминия AlAs. Рассчитанные значения равновесной постоянной решетки находятся в весьма хорошем согласии с экспериментом (табл. 1).

Зонные и фононные спектры кристаллов $A^{III}B^{V}$ вычислены с использованием Espresso3.2 [9] самосогласованным образом при расчетных значениях постоянных решетки табл. 1. На рис. 3 в качестве примера показаны зонная структура и фононный спектр для стибида галлия GaSb.

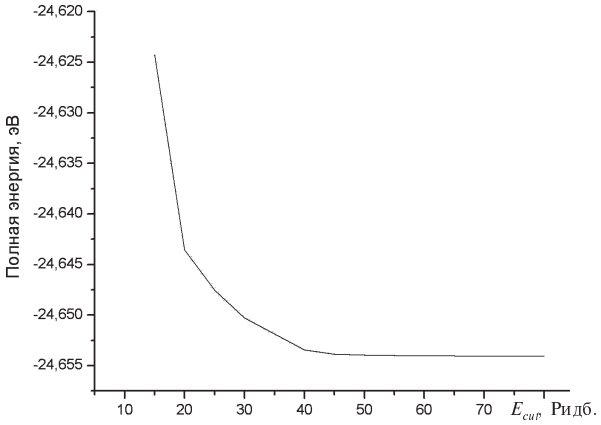


Рис. 1. Сходимость полной энергии кристалла GaAs в зависимости от максимального значения кинетической энергии плоских волн, учитываемых в разложении волновых функций

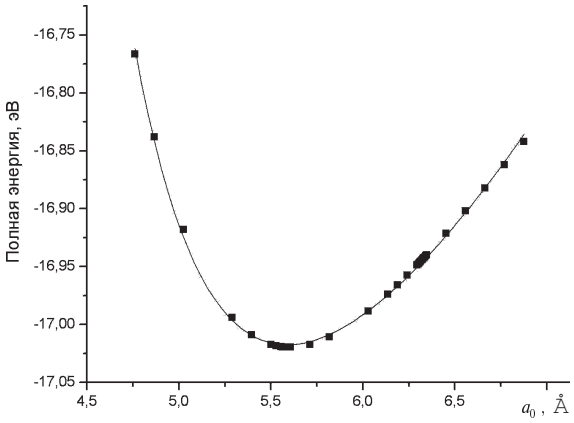


Рис. 2. Зависимость полной энергии от значений постоянной кристаллической решетки для AlAs Минимум энергии при a_0 =5,589 Å

Таблица 1

Сравнение вычисленных и экспериментальных результатов для кристаллов типа $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита

Соединение	Постоянная решетки, Å		Частота продольных фононов, ТГц					
			LA			LO		
	Наш расчет	Эксперимент	Симметрия	Наш расчет	Эксперимент	Симметрия	Наш расчет	Эксперимент
AlP	5,401	5,470	X_3	10,504	–	X_1	12,311	–
AlAs	5,589	5,660	X_3	6,442	6,65	X_1	11,760	12,08
AlSb	6,096	6,140	X_3	4,584	4,65	X_1	10,238	10,22
GaP	5,337	5,450	X_1	7,610	7,50	X_3	11,010	11,00
GaAs	5,640	5,653	X_3	6,653	6,89	X_1	7,159	7,22
GaSb	6,057	6,096	X_3	4,788	4,98	X_1	6,254	6,35
InP	5,785	5,869	X_1	5,724	5,80	X_3	10,35	9,95
InAs	5,970	6,060	X_1	5,399	4,80	X_3	6,266	6,09
InSb	6,387	6,479	X_3	4,510	4,30	X_1	4,797	4,75

Примечания. 1.Экспериментальные данные взяты из работы [11].
2. Частоты продольных фононов получены для точки X.
3. LA, LO — продольные акустические и оптические колебания.

Для всех кристаллов запрещенная зона в расчете оказывается сильно заниженной, по сравнению с экспериментальной, что является хорошо известным недостатком метода функционала электронной плотности. Типы запрещенной зоны для всех полупроводников $A^{III}B^{V}$ к настоящему времени надежно установлены [11], наш расчет полностью им соответствует. Кристаллы соединений индия и галлия (за исключением его фосфида (см. табл. 1) в нашем расчете являются прямозонными полупроводниками; их запрещенная зона обусловлена энергетическим зазором $\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$. Остальные кристаллы, т. е. соединения алюминия и фосфида галлия — непрямозонные полупроводники, запрещенная зона обусловлена энергетическим зазором

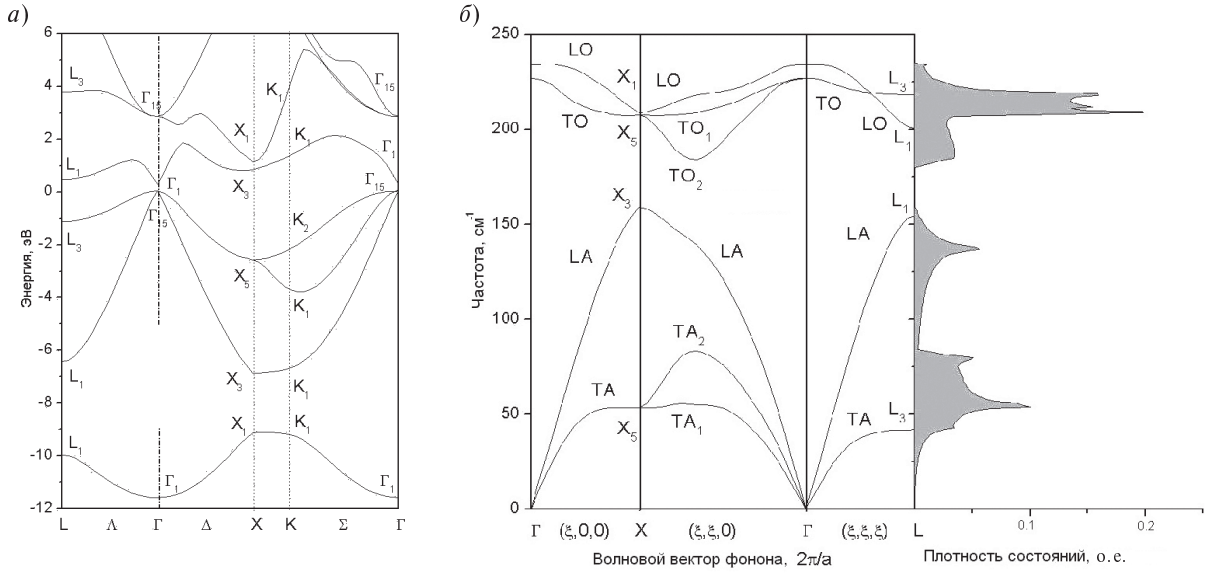


Рис. 3. Рассчитанные спектры для кристаллов GaSb:
а — зонный, *б* — фононный

$X_{1c} - \Gamma_{15v}$ (нумерация неприводимых представлений соответствует выбору начала координат в атоме пятой группы). Полученная топология зон проводимости полностью соответствует общепринятым представлениям.

Рассчитанные из первых принципов фононные спектры находятся в согласии с экспериментом и расчетами других авторов [5]. Степень согласия с экспериментом полученных фононных частот для интересующей нас точки X в зоне Бриллюэна можно видеть из данных табл.1.

Рассеяние электрона из точки $\mathbf{k}$ в n-й зоне проводимости в точку $\mathbf{k}'$ в n'-й зоне с поглощением или испусканием фонона (верхний или нижний знак) должно удовлетворять законам сохранения энергии и квазиимпульса: $\varepsilon_{n'\mathrm{k}'} = \varepsilon_{n\mathrm{k}} \pm \hbar\omega_{\lambda\mathrm{q}}$, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$. Здесь $\varepsilon_{n\mathrm{k}}$, $\varepsilon_{n'\mathrm{k}'}$ — энергии электрона до и после рассеяния, $\omega_{\lambda\mathrm{q}}$ — частота фонона ветви λ с волновым вектором $\mathbf{q}$. Вероятность рассеяния в пренебрежении когерентными процессами записывается в виде:

$$P^{\lambda}_{n\mathrm{k},n'\mathrm{k}\pm\mathrm{q}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle n,\mathbf{k}\left|\Delta W_{\lambda\mathrm{q}}\right|n',\mathbf{k}\pm\mathbf{q}\right\rangle\right|^2 \times$$

$$\times\left(N_{\lambda\mathrm{q}} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right)\delta\left(\varepsilon_{n\mathrm{k}} - \varepsilon_{n'\mathrm{k}\pm\mathrm{q}} \pm \hbar\omega_{\lambda\mathrm{q}}\right).$$

Здесь $N_{\lambda\mathrm{q}}$ — фононная функция распределения. Амплитуда рассеяния дается матричным элементом $\left\langle n,\mathbf{k}\left|\Delta W_{\lambda\mathrm{q}}\right|n',\mathbf{k}\pm\mathbf{q}\right\rangle$, где $\left|n,\mathbf{k}\right\rangle$ и $\left|n',\mathbf{k}\pm\mathbf{q}\right\rangle$ — Кон-Шэмовские электронные состояния, $\Delta W_{\lambda\mathrm{q}}$ — возмущение Кон-Шэмовского самосогласованного потенциала, вызванное данным фононом.

Электрон-фононный матричный элемент хорошо изучен в металлах [12] в связи с исследованием сверхпроводимости. Необходимая для расчета этого матричного элемента в непроводящих кристаллах модификация кода программы Espresso3.2 [9] была произведена в [6–8]. Соответствие с принятым в [1–3] определением деформационного потенциала определяется соотношением

$$D^{\lambda}_{n\mathrm{k},n'\mathrm{k}\pm\mathrm{q}} = \sqrt{\frac{2V\rho\omega_{\lambda\mathrm{q}}}{\hbar}}\left|\left\langle n,\mathbf{k}\left|\Delta W_{\lambda\mathrm{q}}\right|n',\mathbf{k}\pm\mathbf{q}\right\rangle\right|,$$

где ρ и V — плотность и объем кристалла.

Результаты и обсуждение

Наибольший интерес в полупроводниках группы $A^{III}B^{V}$ представляет рассеяние между Г-минимумом зоны проводимости и боковыми минимумами, расположенными в точках X и L зоны Бриллюэна. Расчет из первых принципов для переходов из центрального минимума зоны проводимости Γ_{1c} в боковые минимумы X_{1c}, X_{3c} проведен в работе [13] методом

Таблица 2

Сравнение расчетных результатов, полученных двумя методами — DFPT и FP

Соединение	Деформационный потенциал, 10^8 эВ/см							
	D_{X1}				D_{X3}			
	LA		LO		LA		LO	
	DFPT	FP	DFPT	FP	DFPT	FP	DFPT	FP
AlP	0	0	5,42	5,296	0,520	0,590	0	0
AlAs	0	0	6,72	6,485	0,210	0,149	0	0
AlSb	0	0	5,32	5,107	0,240	0,246	0	0
GaP	3,520	3,481	0	0	0	0	0,01	0,103
GaAs	0	0	4,170	4,134	0,470	0,574	0	0
GaSb*	1,020	0,000	0,000	3,360	0,000	1,050	3,39	0,000
InP	3,530	3,265	0	0	0	0	0,18	0,426
InAs	3,920	3,686	0	0	0	0	0,29	0,484
InSb	0	0	3,210	3,004	0,600	0,595	0	0

Примечания. 1. Деформационные потенциалы рассчитаны для переходов $\Gamma_{1c} - X_{1c}, X_{3c}$ в зоне проводимости.

2. DFPT – метод теории возмущений функционала плотности в базисе плоских волн, расчеты выполнены нами; FP – метод замороженных фононов, расчеты выполнены в работе [13].

замороженных фононов. Таким образом, для этой группы переходов мы имеем возможность сравнить наши результаты с самосогласованным расчетом, проведенным независимым методом (табл. 2).

В соответствии с правилами отбора [14] рассеяние электронов между минимумами Γ_1 и X_1 происходит на фононах с симметрией X_1, которые при принятом нами выборе начала координат соответствуют колебаниям только атомов третьей группы. Рассеяние $\Gamma_1 - X_3$ происходит на фононах с симметрией X_3, которые соответствуют смещениям только атомов пятой группы. Поэтому для рассеяния на X-фононах деформационные потенциалы можно ассоциировать со смещениями катионов и анионов по отдельности. Кристалл GaSb (помечен в табл. 2. звездочкой) имеет в нашем расчете ту особенность, что для него представления X_{1c}, X_{3c} в электронном спектре по энергиям имеют порядок, обратный по сравнению с другими материалами. С учетом того, что в этом кристалле фонон X_1 — это фактически LO-колебание легкого иона галлия, а фонон X_3 — LA-колебание тяжелого иона сурьмы, здесь, следует сравнивать D_{X3} и D_{X1}; полученные в нашем расчете (см. табл. 2), соответственно с D_{X1} и D_{X3}, полученными в работе [13].

Как видно из табл. 2, оба самосогласованных метода дают близкие значения деформационных потенциалов.

Приведенные в литературе экспериментальные значения констант электрон-фононного взаимодействия обладают большим разбросом [15]. Это связано с тем, что электрон-фононные процессы в кристаллах сочетаются с многими другими каналами рассеяния и не могут быть однозначно отделены от них при обработке различных экспериментов.

Предлагаемый нами метод расчета констант электрон-фононного взаимодействия из первых принципов предоставляет возможность обеспечить надежные исходные данные, относящиеся к этому механизму рассеяния в бинарных полупроводниках, а это позволит улучшить качество подгонки модельных параметров, например, в расчетах методом Монте-Карло [16], для остальных рассеивающих каналов.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ № НШ-871.2008.2, РФФИ № 08-02-00640-а и Рособразования № 1.2.007 01695.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zollner S., Garriga M., Kircher J.** et al. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameters of GaP//Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 7915–7929.

2. **Гриняев С.Н., Караваев Г.Ф, Тютерев В.Г.** Расчет параметров междолинного рассеяния на фононах в полупроводниковых кристаллах A^3B^5// ФТТ. 1989. Т. 23. С. 1458–1451.

3. **Гриняев С.Н., Караваев Г.Ф, Тютерев В.Г.** и др. Псевдопотенциальный расчет междолинных потенциалов рассеяния // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 2753–2756.

4. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136. P. 864–871.

5. **Baroni S., de Gironcoli S., Corso A.D.** et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. P. 515–562.

6. **Sjakste J., Tyuterev V., Vast N.** Intervalley scattering in semiconductors: ab initio calculation of the effective parameters for Monte-Carlo simulations // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 86. P. 301–307.

7. **Sjakste J., Tyuterev V., Vast N.** Ab initio study of Γ-X intervalley scattering in GaAs under pressure // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 235216-1–7.

8. **Sjakste J., Vast N., Tyuterev V.G.** Ab initio method for the electron-phonon scattering times in semiconductors: application to GaAs and GaP // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 236405-1–4.

9. **Baroni S.** et al // http://www.pwscf.org

10. **Tyuterev V.G., Vast N.** Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy // Comp. Mat. Science. 2006. Vol. 38. P. 350–353.

11. **Landolt-Bornstein.** Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Berlin; Heidelberg; New-York; Tokyo: Springer—Verlag, 1987. Vol. 22a. 451 p.

12. **Calandra M., Vast N., Mauri F.** Superconductivity from doping boron icosahedra // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 224505-1–5.

13. **Wang J.Q., Gu Z.Q., Li M.F.** et al. Intervalley Γ-X deformation potentials in III-V zinc-blende semiconductors by ab initio pseudopotential calculations// Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 12358–12364.

14. **Birman J.L., Lax M., Loudon R.** Intervalley-scattering selection rules in III–V semiconductors // Phys. Rev. 1966. Vol. 145, P. 620–622.

15. **Prinnila M., Kivinen P., Savin A.** et al. Intervalley-scattering-induced electron-phonon energy relaxation in many-valley semiconductors at low temperatures // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 206 602-1–4.

16. **Jacoboni C., Reggiani L.** The Monte-Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials // Rev. Mod. Phys. 1983. Vol. 55. P. 645–705.

УДК 545.3; 577.112.7

О.Л. Власова

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПТИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Многопараметрический подход к лазерной пролетной цитометрии, основанный на одновременном измерении ряда сигналов светорассеяния, иногда в сочетании с сигналами микрофлуоресценции, применялся еще в конце 80-х годов прошлого века [1]. Он позволил довольно эффективно морфологически дифференцировать клетки крови, составляя двухпараметрические карты интенсивности ортогонального рассеяния и рассеяния вперед. При этом анализировались результаты рассеяния отдельных клеток с созданием для этого специальных условий. Однако в естественных условиях клетки находятся в ансамбле, контактируя друг с другом и окружающей средой (т. е. система имеет определенное состояние). Поэтому многопараметрический подход к анализу сложных природных систем биологического происхождения является новой актуальной для фундаментальной науки и биомедицинской практики задачей. Можно предположить, что состояние таких систем определяется точкой (или их совокупностью) в многомерном пространстве параметров, размерность которой равна числу свойств, их характеризующих [2].

Даже самые “простые” биологические частицы — биополимеры имеют уникальное строение, ставшее единственно функционально (с точки зрения выполняемых в живых организмах функций) возможным в результате длительной биологической эволюции [3]. Белки, например, характеризуются уникальной первичной последовательностью аминокислотных остатков, вторичной структурой (обусловлена этой последовательностью), определенной конформацией молекулы (связана, в частности, с особенностями среды, в которой находятся молекулы белка). Было обнаружено, что в ряде случаев белки в растворе имеют тенденцию образовывать нерастворимые агрегаты; исследователи воспринимали их как “отбросы”, грязь, от которой необходимо избавиться. Но оказалось, что изучение этих “отбросов” может быть весьма полезным, поскольку агрегация белков в пробирке очень похожа на образование так называемых амилоидных отложений в тканях; последние могут служить признаками различных заболеваний, из которых самое известное — болезнь Альцгеймера [4]. Исследования показали, что как агрегация белка в пробирке, так и образование амилоидных отложений могут происходить, например, при дефектах фолдинга (процесса сворачивания полипептидной цепи в трехмерную структуру): не полностью свернутые молекулы сцепляются друг с другом и образуют нерастворимые волокнистые агрегаты. В лаборатории такие агрегаты — просто неприятность, но в живых тканях их формирование может оказаться фатальным. Растворы, в которых образуются частицы и происходит разделение фаз, принято называть дисперсиями.

Дисперсии, или дисперсные системы достаточно широко распространены в природе. Дисперсионной средой наиболее часто является вода или воздух, а дисперсной фазой — частицы различного происхождения (в частности, для биологических дисперсных систем (БДС) — это белки, нуклеиновые кислоты, липиды, вирусы, клетки, липосомы и т. п.) [5]. Размеры частиц БДС обычно находятся в пределах от нано- до микрометров. Все дисперсные системы характеризуются определенным уникальным набором

параметров состояния, к которым можно отнести, например, химический состав, форму, поверхностную и внутреннюю структуры частиц, распределение частиц по размерам, массе, показателю преломления. Эти параметры отражают в неявном виде особенности структуры и состояния системы в данный момент времени, "склонность" частиц к агрегации, могут существенно различаться в зависимости от условий получения или исходного состояния системы, а также изменяться при каких-либо воздействиях, оказываемых на нее [6]. Если считать, что структура объекта характеризуется набором параметров $\{S\}$, а приемное устройство измеряет функции отклика системы $\{M\}$ на воздействие L, то выяснение функциональной зависимости

$$\{M_i\} = f\{S_i\} \quad (1)$$

при известном L называют прямой задачей, а установление связи

$$\{S_i\} = \bar{f}\{M_i\} \quad (2)$$

также при известном L называют обратной задачей [7].

Обратная задача может оказаться некорректной в случае, когда вариации $\{M_i\}$ велики и схема вычислений S_i слишком чувствительна к ним. Именно такие проблемы и возникают при исследовании дисперсий, содержащих частицы биологического происхождения. БДС, как правило, отличаются очень высокой лабильностью, сложностью состава, значительным изменением параметров состояния при внешнем воздействии на систему. Поэтому проблема регуляризации обратной задачи очень актуальна для данного вида дисперсий.

Под регуляризацией обратной задачи понимают приведение в соответствие требования однозначности решения. На практике для этих целей часто используют математическую обработку с применением определенных приближений, привлечение дополнительных условий вместе с некоторыми ограничениями в постановке задачи. В данной работе предлагается подход, основанный на использовании результатов экспериментальных измерений, а именно: привлечение данных многопараметрического оптического анализа, поиск наиболее чувствительных оптических параметров второго класса (не зависящих от концентрации и не имеющих размерности), полученных с помощью математической обработки непосредственно измеренных параметров первого класса, позволяющих с высокой степенью вероятности оценить или сравнить параметры состояния различных БДС. Изучение оптических свойств, характеризующих параметры состояния, например, агрегации частиц, в модельных белковых дисперсиях представляет интерес как для развития фундаментальных основ многопараметрического оптического анализа объектов исследования молекулярной биофизики, так и для разработки современных технологий оптического контроля в биологии и медицине.

В основе оптических методов исследования биологических объектов и систем лежат физические эффекты, проявляющиеся при взаимодействии света и вещества. При этом регистрируются изменения различных характеристик электромагнитного излучения после прохождения его через исследуемый образец [8]. Для дисперсных систем, эффективно рассеивающих свет, достаточно много информации можно получить из анализа параметров светорассеяния. Они индивидуальны для каждой системы и могут служить основой для идентификации размеров, числа, формы частиц (в том числе и смешанной природы). Современная техника позволяет автоматизировать измерения и проводить их в режиме онлайн. К интегральным параметрам светорассеяния (общее ослабление света за счет рассеяния) можно отнести оптическую плотность D, измеряемую с помощью спектрофотометров; ее величина при отсутствии поглощения прямо пропорциональна диаметру и числу рассеивающих свет частиц:

$$D \sim Nd^3 lg(\alpha, m), \quad (3)$$

где N — число частиц с диаметром d, d — средний эквивалентный эффективный диаметр частиц (усредненный по ансамблю диаметр эквивалентного по объему шара), l — длина оптического пути, $g(\alpha, m)$ — удельная мутность (α — относительный к длине падающей световой волны размер, m — относительный показатель преломления частиц).

К дифференциальным параметрам светорассеяния относят интенсивность рассеянного света, измеряемую на нефелометрах. Ее величина также пропорциональна величине усредненного (характер усреднения отличается от случая интегрального светорассеяния) диаметра частиц:

$$I_v \sim \frac{d^6}{\lambda^4}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right); \qquad I_h \sim I_v \cos\theta,$$

где I_v, I_h — интенсивности рассеянного света с длиной волны λ при падении на исследуемый объект соответственно вертикально и горизонтально поляризованного света.

Данные параметры светорассеяния относятся к параметрам первого класса, их непосредственно измеряют в эксперименте. Однако сравнение величин оптической плотности или интенсивности рассеянного света не является достаточно информативным для оценки параметров состояния, в том числе агрегации, различных дисперсных систем, поскольку их абсолютные значения зависят не только от величины диаметра, но и от концентрации частиц.

Цель данных исследований — разработка алгоритма поиска чувствительных оптических параметров второго класса, а также проведение многопараметрического анализа оптических свойств и состояния агрегации в модельных дисперсных системах бычьего сывороточного альбумина (БСА) при различных способах их получения и при изменении физико-химических условий.

Материалы и методы

В данной работе в качестве модельных использовали водные дисперсии БСА производства фирмы “Реахим”. Белок не полностью растворялся в воде; по-видимому, недостаточная степень его очистки, наличие примесей или какие-то другие факторы мешали сворачиванию полипептидной цепи в трехмерную структуру. В результате получали дисперсии, содержащие как растворенные молекулы белка, так и их агрегаты. На рис. 1 представлены сравнительные спектры оптической плотности водного раствора и водной дисперсии БСА одинаковой концентрации. Существенная разница в величине оптической плотности определяется рассеянием света частицами дисперсии.

С помощью многопараметрического оптического анализа, основанного на данных интегрального и дифференциального рассеяния, исследовали влияние различных факторов на оптические свойства модельных дисперсий БСА, а именно: изменения концентрации белка и способа приготовления дисперсии; изменения состава и pH дисперсионной среды; облучения дисперсий лазером малой мощности (λ = 650 нм, P = 3 мВт, $t_{обл}$ = 8 мин). При изучении влияния облучения на оптические свойства дисперсий БСА, кроме параметров светорассеяния, анализировали данные о поглощении света белками в оптическом диапазоне наблюдения у них гиперхромного эффекта (УФ-область в районе 190 нм), поскольку существует предположение о воздействии лазера низкой мощности на конформационные перестройки биологических молекул.

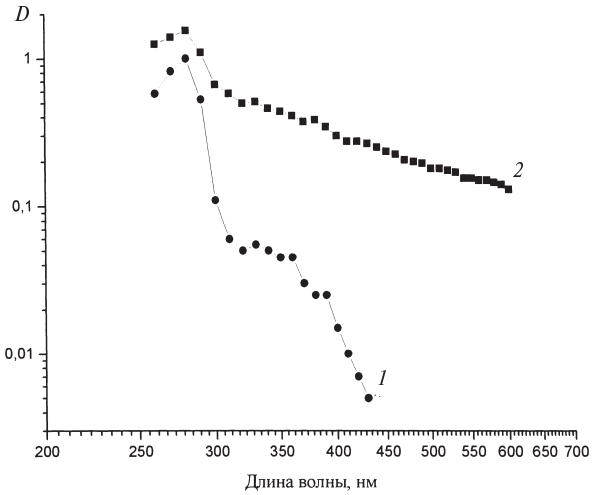


Рис.1. Спектры оптической плотности (билогарифмический масштаб) раствора (*1*) и дисперсии (*2*) одинаковой концентрации — 1 мг/мм в дистиллированной воде

Фирмы-поставщики БСА: Fluca Chem. Corp (*1*) и Реахим (*2*)

Для измерения спектров оптической плотности модельных дисперсий использовали однолучевой спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО) с прямой схемой измерения, решеточным монохроматором, позволяющим достигать высокой степени монохроматизации рабочего излучения. Перед фотоприемником устанавливали диафрагму 2×2 мм, чтобы максимально учесть ослабление падающего пучка за счет рассеяния.

В данной работе для исследования углового распределения интенсивности рассеянного света использовали нефелометр ($\lambda_{расс}$ = 632,8 нм), позволяющий проводить достоверные измерения в интервале углов 60–120°. Выбранный интервал объясняется тем, что угол 90° — наиболее “технологичный” и широко используемый для практических целей.

Оптические параметры первого и второго класса модельных дисперсий бычьего сывороточного альбумина (БСА)

P_i	Параметр или их комбинация	Значение параметра для дисперсной системы								Отношение параметров второго класса						
		Д1	Д2	Д3	Д4	Д5	Д6	Д7	Д8	$\frac{P_{iД2}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД3}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД4}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД5}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД6}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД7}}{P_{iД1}}$	$\frac{P_{iД8}}{P_{iД2}}$
P_1	$D(400)$	0,27	0,50	0,69	0,22	0,20	0,18	0,17	0,54							
P_2	$D(500)$	0,16	0,36	0,43	0,12	0,12	0,12	0,11	0,38							
P_3	$D(600)$	0,10	0,20	0,29	0,08	0,06	0,07	0,07	0,24							
P_4	$D(205)$		5,30						5,98							
P_5	$D(260)$		1,84						1,98							
P_6	$P_1 - P_3$	0,16	0,30	0,40	0,13	0,14	0,11	0,10	0,30							
P_7	$P_4 - P_5$		3,46						4,00							1,16
P_8	$n(500)$	2,34	2,21	2,16	2,35	2,96	2,35	2,19	1,99	0,94	0,92	1,00	1,26	1,00	0,94	0,90
P_9	$[n(500)]^{-1}$	0,42	0,45	0,46	0,42	0,34	0,43	0,46	0,50							
P_{10}	$I(60)$, у. е.	0,78	5,50	7,07	2,57	1,70	1,62	1,54	4,03							
P_{11}	$I(90)$, у. е.	0,51	2,90	2,65	1,05	0,77	0,74	0,68	2,14							
P_{12}	$I(120)$, у. е.	0,66	2,60	2,54	1,05	1,03	0,89	0,82	1,85							
P_{13}	$P_{10} - P_{12}$, у. е.	0,12	2,90	4,53	1,52	0,67	0,73	0,72	2,18							
P_{14}	P_{10}/P_{11}	1,52	1,90	2,66	2,44	2,20	2,19	2,26	1,88	1,25	1,75	1,60	1,44	1,44	1,49	
P_{15}	P_2/P_{11},[у. е.]$^{-1}$	0,31	0,12	0,16	0,11	0,16	0,16	0,16	0,18							
P_{16}	P_{13}/P_6, у. е.	0,75	9,70	11,32	11,76	4,79	6,60	7,20	7,30							
P_{17}	$P_9 \times P_{14}$	0,63	0,86	1,22	1,02	0,75	0,94	1,04	0,94	1,37	1,94	1,62	1,19	1,49	1,65	1,1
P_{18}	$P_{15} \times P_{16}$	0,23	1,16	1,81	1,29	0,78	1,10	1,15	1,31	5,04	7,87	5,48	3,39	4,78	5,00	1,13
P_{19}	$P_7 \times P_9$		1,56						2,00							1,28

Примечания: 1. Д1–Д8 — дисперсные системы БСА (Реахим); растворители: дистиллированная вода (Д1–Д4, Д8) и 0,3 М ацетат аммония (Д5–Д7); концентрации: 1 мг/мл (Д1, Д5–Д7), 2 мг/мл (Д2, Д8), 3 мг/мл (Д3, Д4); Д4 разбавлена в отношении 1:2 до концентрации 1 мг/мл; значения pH: 6,9 (Д1–Д5, Д8), 3,56 (Д6), 9,18 (Д7); Д1, Д2 — дисперсии сравнения; Д8 — та же, что Д2, но облучена лазером (λ = 650 нм, P = 3 мВт, $t_{обл}$ = 8 мин).

2. D — оптическая плотность, в скобках указаны длины волн регистрации (нм); $n(500)$ — волновой экспонент; I — интенсивность рассеянного света, в скобках указаны углы регистрации (град).

3. Параметры второго класса выделены серым тоном.

4. Приведены средние значения измеренных величин, относительная погрешность не превышает 10 %.

Результаты и обсуждение

В таблице представлены экспериментально измеренные оптические параметры первого класса модельных дисперсий БСА и параметры второго класса, полученные с помощью математической обработки результатов измерения. Приведены также их отношения к аналогичным параметрам для дисперсии сравнения, которые количественно характеризуют информативность оптических параметров второго класса (не имеющих размерности и не зависящих от концентрации). Чем больше отличается величина отношения параметров от единицы (в большую или меньшую сторону), тем информативнее параметр (более явно показывает разницу в состоянии исследуемых систем). Поэтому алгоритм поиска самых чувствительных параметров фактически сводится к подбору отношений, наиболее отличающихся от единицы и между собой. Зависящие от концентрации параметры первого класса не могут быть использованы для сравнения состояния (в том числе агрегации) дисперсных систем. Параметры же второго класса в случае равенства в данный момент времени состояния различных систем должны сходиться в одну точку (быть численно равными, а их отношению быть равным единице). В противном случае (если точки расходятся) дисперсные системы будут отличаться по своему состоянию, в том числе агрегации (например, по величине среднего эффективного эквивалентного диаметра частиц).

Первый параметр второго класса в таблице — волновой экспонент $n(500)$, определяемый по методу спектра мутности [9] как тангенс угла наклона линейного участка спектра оптической плотности в билогарифмическом масштабе; его величина зависит от среднего эффективного эквивалентного диаметра рассеивающих свет частиц. В случае, когда вкладом в ослабление света за счет поглощения можно пренебречь, в билогарифмическом масштабе зависимость величины оптической плотности от длины волны линейна. Чем больше значение $n(500)$, тем меньше диаметр частиц. Как следует из анализа отношений оптических параметров, приведенных в таблице, величина $n(500)$ для различных дисперсий БСА изменяется незначительно, причем какую-либо тенденцию ее изменения проследить довольно трудно (отчасти потому, что волновой экспонент — это показатель интегрального рассеяния). Второй параметр второго класса — это отношение интенсивностей рассеяния света при углах регистрации 60 и 90 градусов. При прочих равных условиях это отношение тем больше, чем больше средний эффективный диаметр частиц в дисперсии [10]. Из таблицы видно, что для всех дисперсий значения этого показателя различаются. Еще более четкая зависимость проявляется, когда мы берем комбинацию параметров, т. е. параметр $P_9 \times P_{14}$. Его величина связана с величиной среднего эффективного эквивалентного диаметра частиц дисперсии. Чем больше диаметр частиц, тем она больше [11]. В таблице представлены и другие параметры, чувствительные к величине диаметра частиц. Из анализа результатов измерений и расчетов можно предположить, что диаметр частиц (агрегатов) и степень агрегации растут при увеличении концентрации дисперсной фазы и разбавлении дисперсии (рис. 2). Другими словами, чем больше "развернутых" молекул белка и сдвиг фаз при разбавлении, тем выше вероятность образования ассоциированных структур.

Изменения состава и водородного показателя pH дисперсионной среды также оказывают влияние на параметры состояния белковых

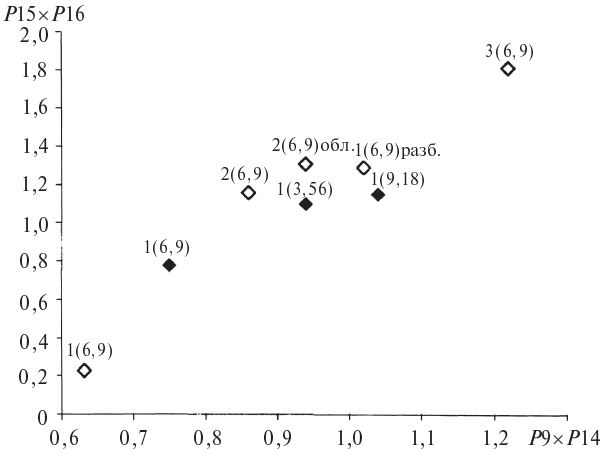


Рис.2. Представление оптических свойств дисперсных систем БСА с многомерном пространстве параметров второго класса.

Образцы БСА были растворены в дистиллированной воде (незатушеванные символы) и в 0,3М ацетате аммония (затушеванные). Цифры над символами выражают концентрацию БСА (мг/мл), цифры в скобках — значения pH дисперсионных сред, надписи "обл." и "разб." — результаты облучения лазером малой мощности и разбавления 1:2 дисперсий 2(6,9) и 3(6,9) БСА в дистиллированной воде соответственно

дисперсий. Под действием различных физико-химических факторов, включая изменение значений pH, структура молекул белков может претерпевать локальную и глобальную реконструкции, в частности, они могут "разворачиваться" [12]. Наиболее выраженное изменение конформации белка происходит при значениях pH менее 4,3 и более 8,0. В таблице и на рис. 2 представлены результаты исследования дисперсий БСА одной и той же концентрации (1 мг/мл), различающихся по составу дисперсионной среды и по величине pH. Из анализа результатов экспериментов и расчетов видно, что состояния белковых дисперсий с различным составом дисперсионной среды не тождественны. При отклонении величины pH от нейтральной (как в кислую, так и в щелочную области) наблюдается увеличение размера дисперсных частиц, причем для pH = 9,18 он наибольший.

Там же представлены и результаты многопараметрического оптического анализа водных дисперсий БСА в исходном состоянии и облученных лазером (λ = 650 нм, P = 3 мВт, $t_{обл}$ = 8 мин). Из анализа этих результатов следует, что при облучении дисперсии БСА лазером увеличиваются средний эквивалентный эффективный диаметр частиц и поглощение в области длин волн гиперхромного эффекта (205 нм). Такие эффекты, возможно, могут быть обусловлены тем, что под действием лазера молекулы белка меняют конформацию и "разворачиваются".

Таким образом, в работе продемонстрирована информативность многопараметрического подхода к оптическому анализу состояния биологических дисперсий, в том числе степени агрегации частиц. Подобраны чувствительные оптические параметры второго класса. С их помощью исследовано состояние модельных дисперсий бычьего сывороточного альбумина. Показано, что степень агрегации молекул белка растет при увеличении концентрации дисперсной фазы и при разбавлении исходных дисперсий. При изменении pH в кислую и щелочную стороны степень агрегации также увеличивается, что может быть обусловлено "разворачиванием" молекул белка с последующим слипанием. Этот эффект наиболее сильно выражен для значения pH = 9,18. Показано, что облучение модельных дисперсий БСА лазером малой мощности может приводить к изменению их оптических свойств, обусловленных, возможно, конформационными перестройкам молекул белка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Grooth B.G., Terstappen L.W.M.M., Puppels G.J., Greve J.** Light-scattering polarization measurements as a new parameter in flow cytometry// Cytometry. 1987. № 8. P. 539–544.

2. **Акопян Б.В., Ершов Ю.А.** Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами. Ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии: Учеб. пособие / Под ред. С.И. Щукина. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005. 224 с.

3. **Блюменфельд Л.А.** Проблемы биологической физики. М.: Наука. 1977. 336 с.

4. **Любарев А.Е.** Обзор по материалам журнала SCIENCE. 1996. Vol. 271. P. 1493–1495// газета "Биология". 1998. № 4.

5. **Безрукова А.Г.** Статистические подходы к решению обратной оптической задачи для биомедицинских и природных систем микро- и наночастиц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2007. № 2. С. 114–117.

6. **Bezrukova A.G.** Aggregate nano-particles optical properties// Proc. of SPIE. 2004. Vol. 5400. P. 189–191.

7. **Кленин В.И.** Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1999. 736 с.

8. **Власова О.Л., Безрукова А.Г.** Новые наукоемкие фотометрические технологии в медицине, биологии и экологии// Матер. науч.-практ. конф. "Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий". СПб.: Изд-во Политехнич. ун-та. 2001. С. 4–9.

9. **Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.** Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1988. 177 с.

10. **Борен К., Хафмен Д.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами/Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 664 с.

11. **Власова О.Л., Писарев О.А., Безрукова А.Г., Плотникова П.В.** Оптический способ определения размеров частиц дисперсной системы/Патент РФ на изобретение № 2335760// Бюл. изобр. 2008. № 28.

12. **Carter D.C., Ho J.X.** Structure of serum albumin// Adv. Protein Chem. 1994. Vol. 45. P. 153–196.

УДК 582.28/663.14

П.Г. Ганин, В.А. Галынкин

ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗБЫТОЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА ДРОЖЖЕЙ, УТИЛИЗИРУЮЩИХ ЖИДКИЕ *Н*-АЛКАНЫ

Рост и метаболизм микроорганизмов с использованием жидких *н*-алканов нефти в качестве единственных источников углерода и энергии представляют интерес для решения экологических задач (деструкция компонентов нефти), а также для промышленного производства ряда соединений (цитохром Р-450, жирные кислоты и спирты и другие). В процессе физиологической адаптации микроорганизмов к жидким *н*-алканам происходят характерные адаптационные преобразования физиологического состояния клеток и компонентного состава культуральной среды: синтез индуцибельных ферментов, морфологические изменения, интенсивное накопление поверхностно-активных веществ (ПАВ) в культуральной среде (жирные кислоты, спирты и др.), диспергирование и солюбилизация гидрофобного субстрата [1–6].

Жидкие *н*-алканы практически нерастворимы в воде, их транспорт в клетки микроорганизмов может происходить по трем основным механизмам [1, 3]: контактному, диффузионному и опосредованному. Первый предполагает адсорбцию капля — клетка; второй — транспорт растворенных *н*-алканов через водную фазу; третий (солюбилизированного субстрата) — растворение *н*-алканов в водной среде, внедрение в мицеллы, адсорбцию мицелл на клетках с последующей диффузией субстрата в них. Наиболее вероятно, что основной поток *н*-алканов в клетки происходит посредством второго и (при накоплении ПАВ) третьего механизмов.

Начиная с 60-х годов прошлого столетия опубликовано большое количество работ по исследованию развития микроорганизмов на *н*-алканах. Некоторые экспериментальные данные не находят исчерпывающего теоретического обоснования на основе традиционных моделей транспорта гидрофобного субстрата в клетки, роста и метаболизма микроорганизмов.

Цель работы — анализ зависимости роста и метаболизма дрожжей от концентрации жидких *н*-алканов и создание гипотетической биохимической схемы метаболизма дрожжей при избыточном поступлении субстрата в клетки.

Краткий анализ экспериментальных данных

Ряд экспериментальных данных, по нашему мнению, прямо или косвенно свидетельствует о превышении в некоторых случаях скорости транспорта жидких *н*-алканов в клетки дрожжей и начальных стадий катаболизма субстрата над ростовыми потребностями. Приведем основные из них:

1. Добавление смеси *н*-алканов (16 г/л) в период интенсивного роста дрожжей (периодическое культивирование *Candida maltosa*) приводит к замедлению или остановке роста популяции на несколько часов [6]. При этом дыхание не лимитировано *н*-алканами, однако, после добавления субстрата наблюдается развивающееся во времени увеличение удельных скоростей их потребления, потребления кислорода, выделения жирных кислот и спиртов; процесс сопровождается ростом стехиометрического коэффициента *н*-алканы/кислород. Период задержки роста сопровождается интенсификацией диссипации энергии.

2. С увеличением начальной концентрации смеси *н*-алканов (S_0) от 3 до 21 г/л (периодическое культивирование дрожжей *C. maltosa*) происходит увеличение длительности лаг-фазы, при этом возрастает концентрация жирных кислот в культуральной жидкости и удельная скорость (усредненная за период задержки роста) потребления субстрата [7–9].

3. Повышение начальной концентрации *н*-гексадекана (периодическое культивирование) приводит к увеличению количества липидных включений в клетках, наибольшее содержание которых наблюдается в лаг-фазе [10].

4. Зависимость удельной скорости роста дрожжей от концентрации *н*-алканов (непрерывное культивирование) удовлетворительно описывается уравнением Моно — Иерусалимского. При этом предполагается, что пропорционально количеству потребленных *н*-алканов ΔS образуется некий неидентифицированный продукт метаболизма P, ингибирующий рост клеток: $P \sim \Delta S$ [11].

5. Периодическое культивирование дрожжей *C. maltosa* с добавлением компонентов питания при поддержании низкой концентрации смеси жидких *н*-алканов (S) существенно благоприятнее для роста, чем при высокой концентрации субстрата: при $S = 1{,}7 - 16$ г/л конечная концентрация биомассы составляла $X_к = 32 \pm 2$ г/л [8], а при $S = 0{,}1 - 1{,}0$ г/л достигала величины $X_к = 106 \pm 5$ г/л (абсолютно сухой вес) [6, 8, 12].

6. Микроскопирование культуральной жидкости позволяет выявить различное взаимодействие клеток с субстратом: адсорбированные и не контактирующие с каплями клетки. Принимая во внимание, что в литературе доминирует представление о контактном механизме транспорта *н*-алканов в клетки дрожжей [3], такая выраженная гетерогенность культуральной среды позволяет предположить различную обеспеченность субстратом и возможность избыточного метаболизма для части клеток.

7. Концентрация жирных кислот и спиртов в культуральной среде (периодическое культивирование дрожжей на *н*-алканах) достигает максимальной величины в конце лаг-фазы, тогда как в экспоненциальной фазе их концентрация понижается [5, 8, 13].

Поскольку жирные кислоты и спирты являются промежуточными продуктами катаболизма *н*-алканов, такая динамика их содержания свидетельствует о превышении скорости транспорта субстрата в клетки и начальных стадий катаболизма субстрата над ростовыми потребностями клеток. Действительно, катаболизм *н*-алканов включает этап β-окисления [1], при этом константа диссоциации ацилкарнетинов $K_{дис} \approx 1$ [14], что указывает на их легкую диссоциацию. Накопление в культуральной среде жирных кислот, очевидно, связано с диссоциацией ацилкарнетинов, что может быть вызвано превышением скорости β-окисления над скоростью функционирования цикла Кребса. Поскольку водородный показатель pH в клетке близок к нейтральному значению, а в среде поддерживается на уровне pH ≈ 4, очевидно, что содержание жирных кислот в клетке весьма велико.

Оценим концентрацию жирных кислот в клетках при периодическом культивировании дрожжей *C. maltosa* в аппарате с интенсивным перемешиванием (1240 об/мин) при начальной концентрации смеси *н*-алканов 16 г/л, pH = = 4,0 – 4,2 и температуре 32–34 °С. При периодическом культивировании наиболее точную оценку можно получить для момента достижения концентрацией жирных кислот экстремального (максимального) значения, когда можно принять существование динамического равновесия концентрации жирных кислот в среде и внутри клеток. Наибольшее значение концентрации жирных кислот (конец лаг-фазы) составляло 50 ± 5 мг/л, при этом водородный показатель внутри клетки $pH_{in} = 6{,}8 \pm 2{,}0$ [8]. Затем учитываем, что константа диссоциации жирных кислот $pK'_a \approx 5{,}6$ и полагаем, что отношения активностей диссоциированной и недиссоциированной форм жирных кислот внутри клетки и в среде равны; также предполагаем равенство концентраций недиссоциированной формы жирных кислот внутри клетки и в среде. На основе проведенного анализа и уравнения Гендерсона — Гассельбаха в итоге можно показать, что концентрация жирных кислот в клетке в 38,5 раз больше, чем в среде. При значении концентрации жирных кислот в среде 50 мг/л их концентрация в клетках составит 1,9 г/л.

8. Зависимость удельной скорости роста μ микроорганизмов от концентрации *н*-алканов S у других величин удовлетворительно описывается эмпирическим выражением [15–17]:

$$\mu = \mu_{max} \frac{\left(S / d_{оп}^2\right)}{K_S + \left(S / d_{оп}^2\right)}, \qquad (1)$$

где

$$d_{оп} \approx K \varphi^{0,5} \left(\frac{\sigma_{жж}}{\rho}\right)^{0,6} \left(\varepsilon_0\right)^{-0,4}. \qquad (2)$$

Здесь μ_{max} — максимальная удельная скорость роста; K_S — константа насыщения; $d_{оп}$ — средний объемно-поверхностный диаметр капель полидисперсной эмульсии; K — числовой коэффициент; $\varepsilon_0 = N/V\rho$ — средняя величина диссипации энергии в аппарате в расчете на единицу

массы жидкости; N — вводимая мощность механического перемешивания; V — объем среды; ρ, φ — плотность и объемная доля жидкой дисперсной фазы (*н*-алканов); $\sigma_{жж}$ — межфазное натяжение жидкость-жидкость; *н*-алканы — культуральная среда.

Отметим, что величина $S/d_{оп}$ пропорциональна удельной (на единицу объема среды) площади поверхности раздела фаз субстрат — среда, а в уравнение (1) входит величина $S/d_{оп}^2$. Это обстоятельство интерпретируется как доминирующая роль мелкодисперсной фракции капель полидисперсной эмульсии в кинетике роста популяции [3, 15–17].

Как следует из уравнений (1), (2), увеличение вводимой мощности механического перемешивания и уменьшение поверхностного натяжения среды увеличивает удельную площадь поверхности раздела фаз субстрат — среда и удельную скорость роста микроорганизмов. Однако выраженное, стимулирующее рост влияние вводимой мощности механического перемешивания и добавления жирных кислот (приводящее к снижению $\sigma_{жж}$) не всегда можно полностью отождествлять только с увеличением доступности гидрофобного субстрата для клеток или с увеличением массообмена газов, хотя они и увеличивают поверхность раздела фаз субстрат — среда или газ — среда. Оба фактора могут существенным образом препятствовать взаимодействию капель с клетками (следовательно, уменьшать транспорт субстрата в клетки). Первый — увеличение вводимой мощности перемешивания — способствует механическому дроблению адсорбированных частиц типа капля-клетка [18, 19, 20]. Второй — добавление жирных кислот — препятствует их адсорбции, поскольку ζ-потенциалы капель (формируется жирными кислотами) и клеток способствуют их коагуляционной устойчивости [21].

Гипотетическая модель

Представленные данные (п.п. 1–8) дают основание для поиска модели метаболизма дрожжей при избыточном поступлении жидких *н*-алканов в клетки. На основе известной гипотетической биохимической схемы взаимодействия и регуляции процессов утилизации *н*-алканов дрожжами *Candida lipolytica* (β-окисление жирных кислот локализовано в пероксисомах) [1] (рис. 1) и с учетом влияния продуктов катаболизма *н*-алканов на кинетику ферментативных реакций [14, 22], на проницаемость цитоплазматической и митохондриальной мембран [23–25] можно сделать следующие предположения относительно внутриклеточных событий при избыточном метаболизме субстрата.

1. Будучи гидрофобными соединениями, *н*-алканы обладают высоким сорбционным сродством к внутриклеточным мембранным структурам, что отрицательно скажется на метаболизме клеток.

2. Накопление *н*-алканов (немодифицированных) в клетке приведет к повышению осмотического давления.

3. Накопление в клетке жирных кислот (константа диссоциации $pK'_a \approx 5{,}6$) приведет к понижению значения водородного показателя в цитоплазме клеток pH_{in} и в митохондриях, что отрицательно скажется на метаболизме клеток (ввиду зависимости активности ферментов от водородного показателя).

4. *н*-Алканы и продукты их катаболизма (жирные кислоты и спирты) являются индукторами специфических ферментов [1]. Процессы физиологической адаптации микроорганизмов являются одной из причин задержки роста [26]. Следовательно, происходящий в фазе G_1 клеточного цикла синтез индуцибельных ферментов приведет к задержке пролиферации клеток, а следовательно, и задержке роста популяции.

5. Превышение скорости транспорта субстратов в клетки над ростовыми потребностями могут являться причиной задержки роста популяции [26].

6. Жирные кислоты обладают выраженным регуляторным действием на внутриклеточные процессы, в частности, воздействуют на направленность и интенсивность гликолиза (фосфоглюкоизомераза, пируваткиназа ингибируются жирными кислотами) [14, 22], направленность которого тесно связана с цикличностью клеточного развития (эндогенная модель деления клеток предполагает необходимость образования пула резервных полисахаридов [27]).

7. Продукты катаболизма *н*-алканов — жирные кислоты и спирты; супероксидные анионы $O_2^{\bullet -}$ а также H_2O_2, OH^- и свободные радикалы [1, 2, 28–31] способны повреждать биологические

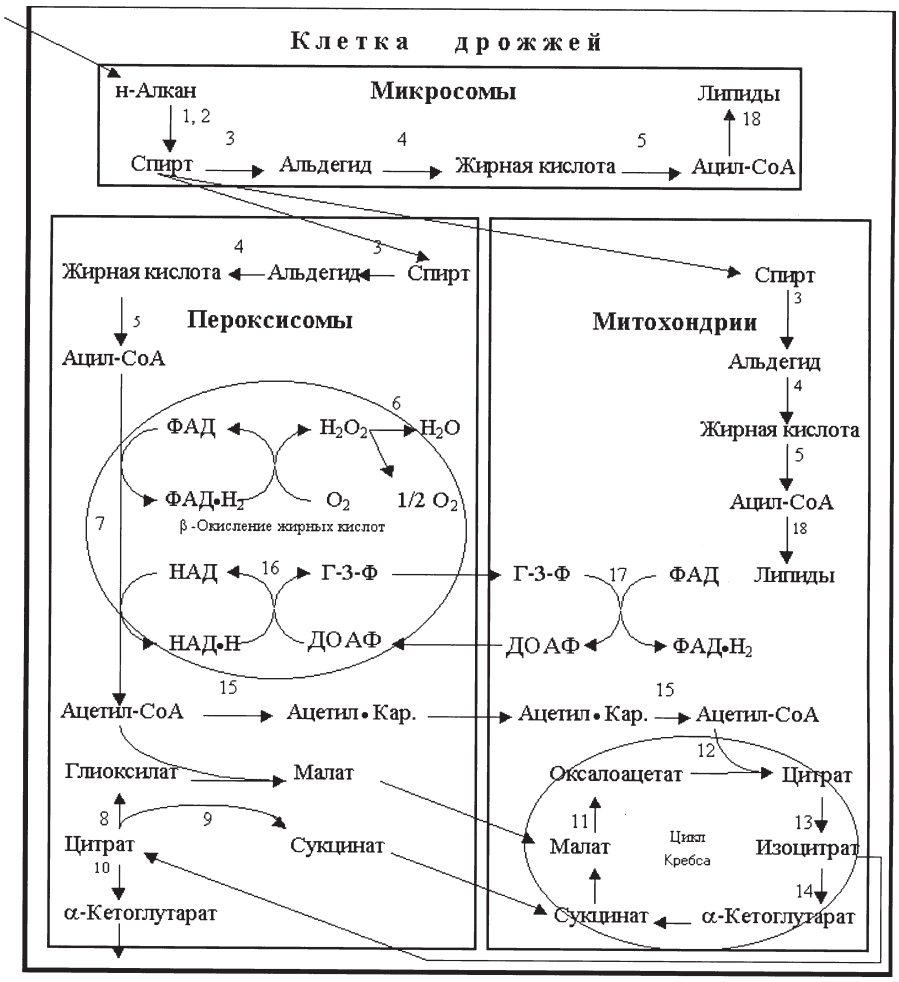


Рис. 1. Предположительная схема взаимодействия и регуляции процессов утилизации *н*-алканов дрожжами *C. lipolytica*, предложенная Фукуи и Танака [1].

Сокращения: ФАД — флавинадениндинуклеотид; ФАД·H_2 — восстановленная форма ФАД; НАД — никотинамидадениндинуклеотид; НАД·Н — восстановленная форма НАД; Г-3-Ф — глицерол-3-фосфат; ДОАФ — диоксиацетонфосфат; Ацетил-кар. — ацетилкарнетин; Ацетил-СоА — ацетилкофермент А; Ацил-СоА — ацил-СоА-кофермент. Обозначения: *1* — цитохром *P*-450; *2* — НАД·Н-цитохром *P*-450-редуктаза; *3* — алкогольдегидрогеназа; *4* — альдегид-дегидрогеназа; *5* — ацил-СоА-синтетаза; *6* — каталаза; *7* — система β-окисления; *8* — изоцитратлиаза; *9* — малатсинтетаза; *10* — НАДФ-зависимая изоцитратдегидрогеназа; *11* — малатдегидрогеназа; *12* — цитратсинтетаза; *13* — аконитаза; *14* — НАД-зависимая изоцитратдегидрогеназа; *15* — карнитинацетилтрансфераза; *16* — НАД-зависимая глицерол-3-фосфатдегидрогеназа; *17* — ФАД-зависимая глицерол-3-фосфатдегидрогеназа; *18* — глицерофосфатсинтетаза

мембраны [23–25], что приведет к следующим результатам:

а) при воздействии на митохондриальную мембрану — к разобщению окислительного фосфорилирования;

б) при воздействии на цитоплазматическую мембрану — к нарушению внутриклеточного энантиостаза (градиента ионов).

8. Жирные кислоты с числом атомов углерода менее 10–12 способны в неактивированной форме (более 12 — только в форме ацилкарнетинов) посредством диффузии проникать через митохондриальную мембрану [14], следовательно, их транспорт в митохондрию не регулируется.

На рис. 2 приведена гипотетическая модель метаболизма дрожжей (способных утилизиро-

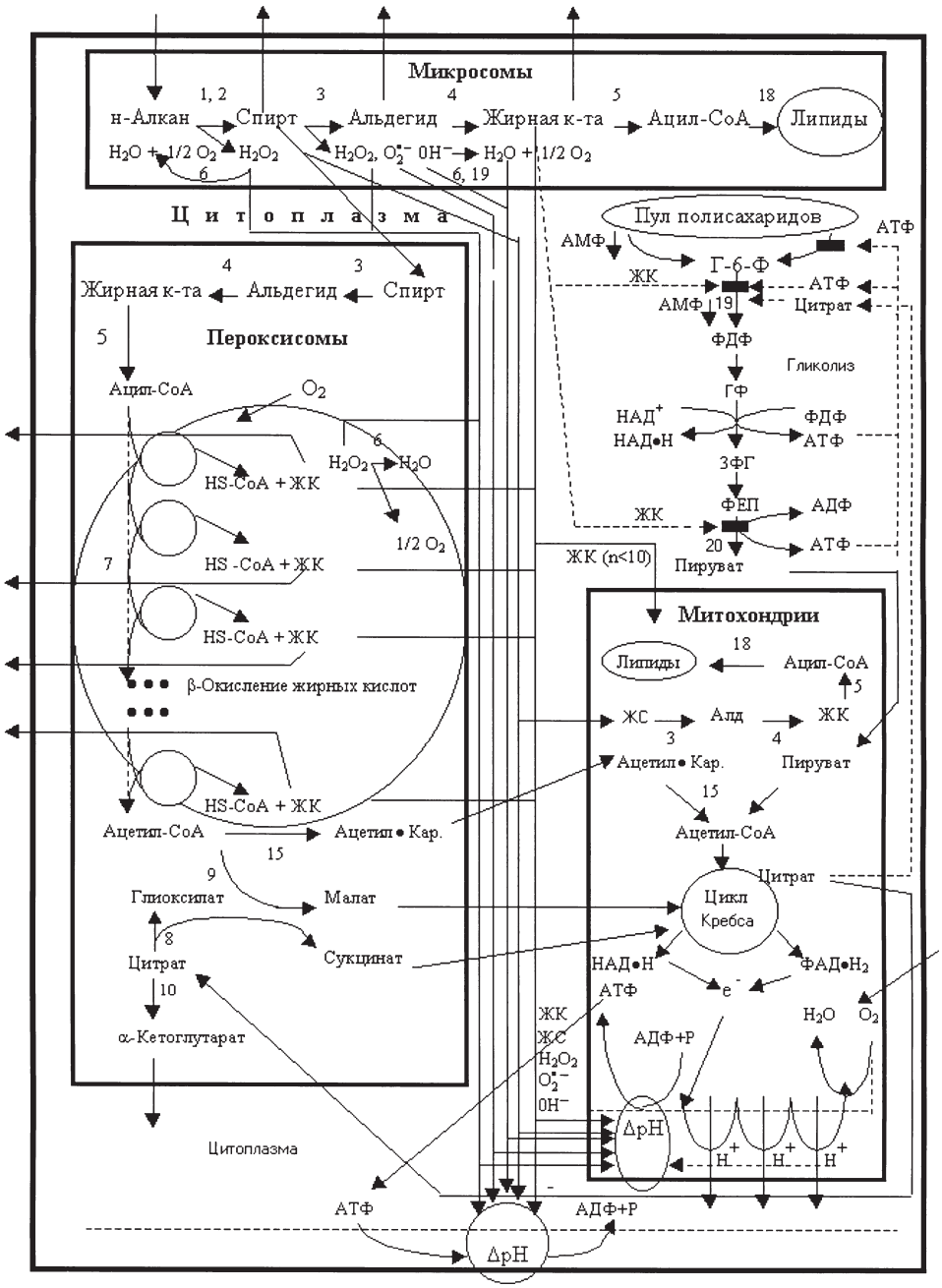


Рис. 2. Предположительная схема взаимодействия и регуляции процессов метаболизма в клетках дрожжей *C. lipolytica* при избыточном поступлении жидких *н*-алканов.

Сокращения: ЖС — жирные спирты; Алд — альдегиды; ЖК — жирные кислоты; $O_2^{\cdot -}$ — супероксидный анион; Г-6-Ф — глюкозо-6-фосфат; ФДФ — фруктозо-1,6-дифосфат; ГФ — 2-глицеральдегидфосфат; 3ФГ — 3-фосфоглицерат; ФЕП — фосфоенолпируват. Обозначения: 19 — фосфоглюкоизомераза; 20 — пируваткиназа; ▬ — аллостерические ферменты; →▬ и ↓▬ — ингибирование и активация аллостерических ферментов, соответственно. Остальные сокращения и обозначения см. в подписи к рис. 1.

вать жидкие *н*-алканы) при избыточном поступлении субстрата, превышающем ростовые потребности клетки. Модель иллюстрирует отмеченные выше явления (п.п. 5–8). За основу принята предположительная схема взаимодействия и регуляции процессов утилизации *н*-алканов дрожжами *C. lipolytica,* предложенная Фукуи и Танака [1]. В предлагаемой модели избыточного метаболизма (см. рис. 2) предполагаются наличие глицерофосфатного и малатного челночных механизмов передачи восстановительных эквивалентов через митохондриальную мембрану, как и в модели Фукуи и Танака (см. рис. 1), однако для краткости на схеме рис. 2 они не представлены.

Очевидно, что явления, отмеченные ранее в п.п. 1–8, приведут к задержке роста, в п.п. 7а и 8 — к разобщению процессов окислительного фосфорилирования (ΔpH — фактор сопряжения), а в п.п. 7, 8 — к повышению затрат субстрата на функции поддержания жизнедеятельности и увеличению диссипации энергии.

Очевидно, что предполагаемый механизм разобщения окислительного фосфорилирования жирными кислотами и спиртами подобен процессу, происходящему в митохондриях клеток бурого жира теплокровных животных, впадающих в зимнюю спячку [25]. Если в последнем случае "физиологическая роль" процесса разобщения окислительного фосфорилирования состоит в поддержании тепла животного (диссипация энергии Q), то в случае роста дрожжей с использованием жидких *н*-алканов — в окислении избытка субстрата и продуктов его катаболизма в клетке:

$$S_{\text{в среде}} + ... \rightarrow S_{\text{в клетке}} + ... \rightarrow ..... \rightarrow \Delta pH + ... \rightarrow \rightarrow АТФ + ... + Q.$$

Таким образом, при избыточном поступлении жидких *н*-алканов в клетки дрожжей предположительно происходит разобщение окислительного фосфорилирования промежуточными продуктами катаболизма субстрата; это обеспечивает возможность превышения скорости утилизации субстрата и продуктов его катаболизма над ростовыми потребностями клетки в данном физиологическом состоянии и является их защитной реакцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fukui S., Tanaka A**. Metabolism of alkanes by yeasts // Adv. Biochem. Eng. 1961. Vol. 19, № 1. P. 217–237.

2. **Градова Н.Б., Диканская Э.М., Михалева В.В.** Использование углеводородов дрожжами. М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1971. 120 с.

3. **Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С.** Моделирование биохимических реакторов. М.: Лесная промышленность, 1979. 344 с.

4. **Давидова Е.Г., Рачинский В.В.** Поглощение *н*-алканов дрожжевыми клетками: Обзор // Успехи совр. биологии. 1979. Т. 88, № 2. С. 198–209.

5. **Pareillux A**. Hydrocarbon assimilation by *Candida Lipolitica*: Formation of biosurfactant // Eur. J. Appl. Microb. Biotechnol. 1979. Vol. 9, № 1. P. 91–100.

6. **Ганин П.Г., Миндукшев И.В., Деркачев Э.Ф.** и др. Использование биохимических принципов в управлении ферментацией // Перспективные направления химии и химической технологии: Сб. Л.: Химия, 1991. С. 121–129.

7. **Галынкин В.А., Ганин П.Г., Деркачев Э.Ф., Миндукшев И.В.** Альтернативность программ роста и индукции дыхательных систем в процессе ферментации на *н*-алканах // Перспективные направления химии и химической технологии: Сб. Л.: Химия, 1991. С. 113–121.

8. **Ганин П.Г.** Закономерности развития дрожжей на *н*-парафинах в периодических условиях культивирования в производстве БВК: Дис. ... канд. техн. наук. Л.: Ленинградский технологический ин-т, 1992. 204 с.

9. **Ganin P.G., Yakovlev V.I**. Batch fermentation using *Candida maltosa* non-O_2-limited under different initial concentrations of *n*-hydrocarbons // Proc. of the 1-st Intern. Scient. Conf. "Modern Problems of Organic Chemistry, Ecology and Biotechnology". Luga, St. Petersburg region, Russia, June 2001. Luga: University of Luga, 2001. P. 140–142.

10. **Петрикевич С.Б., Довгун Л.И.** Ультраструктура дрожжей *C. tropicalis* при их выращивании на *н*-алканах: выявление внутриклеточного парафина // Микробиология. 1980. Т. 49, № 1. С. 78–81.

11. **Гарбалинский В.А., Винаров А.Ю., Волх В.Я.** Влияние индивидуального состава *н*-алканов субстрата на основные показатели процесса выращивания дрожжей // Прикл. биохимия и микробиология. 1976. Т. 12, № 6. С. 850–854.

12. **Галынкин В.А., Пушкарев А.А., Ганин П.Г.** и др. А.С. 1396600 СССР, МКИ С 12 N 1/26. Способ получения биомассы дрожжей. № 3954693; Заявл. 18.09.85 (ДСП).

13. **Ganin P.G., Yakovlev V.I.** Non-O_2-limited batch *n*-hydrocarbon fermentation using *Candida maltosa* //

Proc. of the 1-st Intern. Scient. Conf. “Modern Problems of Organic Chemistry, Ecology and Biotechnology”. Luga, St. Petersburg region, Russia, June 2001. Luga: University of Luga, 2001. P. 137–139.

14. **Ленинджер А.** Биохимия. М.: Мир, 1974. 958 с.

15. **Moo-Young M., Shimizu T.** Hydrocarbon fermentation using *Candida Lipolitica*. II: A model for cell growth kinetics // Biotech. Bioeng. 1971. Vol. 12, № 6. P. 761–778.

16. **Кантере В.М., Лалов В.В., Ефремов Ю.В., Ракитин В.Ю.** К вопросу о механизме потребления жидких углеводородов микроорганизмами // Микробиологическая промышленность. 1972. № 4. С. 1–8.

17. **Yoshida F., Yamane T.** Continuous hydrocarbon fermentation with colloidal emulsion feed. A kinetic model for two-liquid phase culture // Biotech. Bioeng. 1974. Vol. 16, № 5. P. 635–657.

18. **Ганин П.Г.** Теоретическая оценка устойчивости адсорбционного взаимодействия частиц твердой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, № 3. С. 486–497.

19. **Ганин П.Г.** Адсорбционное взаимодействие частиц твердой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием. Теоретическая оценка вероятности дробления и устойчивости взаимодействия частиц в одном испытании // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, № 3. С. 444–455.

20. **Ганин П.Г.** Адсорбционное взаимодействие частиц твердой и жидкой дисперсных фаз в аппарате с перемешиванием. Теоретическая оценка вероятности устойчивости взаимодействия частиц за время их пребывания в зонах аппарата // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, № 4. С. 618–630.

21. **Комаров Е.В., Ганин П.Г.** ζ-Потенциал капель эмульсии *н*-алканов и его роль в транспорте субстрата в клетки дрожжей // Прикладная биохимия и микробиология. 2004. Т. 40, № 3. С. 323–331.

22. **Мусил Я., Новакова О., Кунц К.** Современная биохимия в схемах. М.: Мир, 1984. 216 с.

23. **Кларксон Д.** Транспорт ионов и структура растительной клетки. М.: Мир, 1978. 368 с.

24. **Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.** Перекисное окисление липидов. М.: Наука, 1972. 252 с.

25. **Скулачев В.П**. Биоэнергетика. М.: Высшая школа. 1989. 271 с.

26. **Карасевич Ю.Н.** Экспериментальная адаптация микроорганизмов. М.: Наука, 1975. 178 с.

27. **Иванов В.Н., Угодчиков Г.А.** Клеточный цикл микроорганизмов и гетерогенность их популяций. Киев: Наукова Думка, 1984. 280 с.

28. **Ильченко А.П.** Сравнительное изучение окисления глюкозы и гексадекана в клетках дрожжей. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Пущино: Ин-т биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, 1982. 16 с.

29. **Hiroco N., Katsuoki S., Minoru N.** et al. Importance of Fe^{2+}-ATF and the relative uniportance of OH in the metabolism of mitomijcin *c*-induced lipid peroxidation // Biochem. Biophys. Acta. Lipids and Lipid Metab. 1984. Vol. 796 (L71), № 3. P. 285–293.

30. **Панкова Л.Н., Швинка Ю.Э., Бекер М.Е., Слава Э.Э.** Влияние аэрации на метаболизм *Zumomonas mobilis* // Микробиология. 1985. Т. 54, № 1. С. 140–145.

31. **Лозинов А.Б.** Влияние концентрации кислорода в среде на рост и окислительный обмен веществ микроорганизмов // Проблемы биохимии и физиологии микроорганизмов. Матер. межд. конф. Пущино: Наука, 1986. С. 13–25.

УДК 537.632.4/577.322

Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский,
В.М. Капралова, В.О. Самойлов

МАГНИТНОЕ ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА, РАССЕЯННОГО ВЗВЕСЬЮ ЭРИТРОЦИТОВ

Работа посвящена изучению магнитных свойств взвеси эритроцитов, выделенных из цельной крови путем центрифугирования. Эритроциты имеют форму двояковогнутого диска диаметром 7,5 мкм и толщиной на периферии 2,5 мкм, в центре — 1,5 мкм. Эритроциты, взвешенные в жидкой плазме, которая представляет собой в основном физиологический раствор, собираются в эритроцитарные агрегаты — сверхструктуры в виде “монетных столбиков” или тороидов. Об-

разование сверхструктур, по-видимому, обусловлено наличием у эритроцита магнитного момента, существование которого доказано в опытах по электронному парамагнитному резонансу, а также по ориентированию и слиянию эритроцитов в магнитном поле [1–3]. Вид такого эритроцитарного агрегата в виде монетного столбика показан на рис. 1, где представлено атомно-силовое изображение мазка, полученного высушиванием капли жидкой взвеси эритроцитов на воздухе.

Рис. 1. Атомно-силовое изображение эритроцитарных агрегатов

Для магнитооптических экспериментов взвесь эритроцитов, разведенная буферным раствором в отношении 1:100, помещалась в плоскую стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками, изготовленными из покровных стекол. Кювета устанавливалась между полюсами электромагнита. Линейно поляризованный лазерный луч, сфокусированный длиннофокусной (F = 200 мм) линзой, проходил через отверстие в одном из полюсов магнита, попадал на поверхность кюветы, проникал сквозь ее переднюю стенку внутрь жидкой взвеси и практически полностью рассеивался этой взвесью по всем направлениям (рис. 2). Заметим, что интенсивность излучения в прямом направлении на выходе из кюветы (ее толщина 2 мм) была ничтожно мала. Свет, рассеянный в обратном направлении под малым (около 0,5°) углом, попадал на призму Волластона. При этом световые блики, зеркально отраженные от наружной и внутренней поверхностей передней стенки кюветы, уводились от входа оптической системы с целью исключения паразитной (не несущей информации о свойствах взвеси) засветки фотоприемников.

Анализируемый свет разделялся призмой Волластона на два луча со взаимно ортогональными линейными поляризациями. Каждый из этих лучей попадал на отдельный фотоприемник, причем последние были электрически включены навстречу друг другу и механически жестко связаны с призмой Волластона. Такая конструкция представляла собой оптический мост, позволявший осуществлять нулевой баланс двух сигналов поворотом всей системы вокруг оптической оси относительно плоскости поляризации входного луча и тем самым добиваться высокой точности угловых измерений. Использование параметрической модуляции (600 Гц), резонансного усиления и синхронного детектирования (на схеме не показаны) дополнительно повышало отношение сигнал/шум. Минимально регистрируемое значение угла поворота плос-

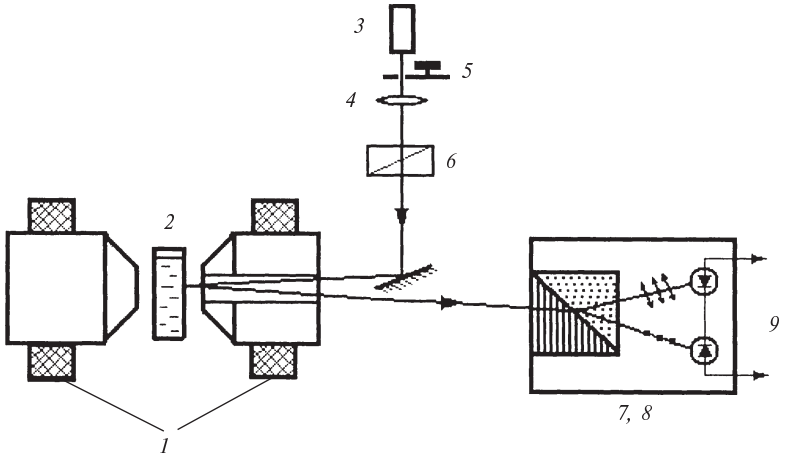


Рис. 2. Блок-схема установки для изучения магнитооптического эффекта Керра:

1 — электромагнит; *2* — кювета; *3* — гелий-неоновый лазер; *4* — длиннофокусная линза; *5* — модулятор; *6* — поляризатор; *7* — призма Волластона; *8* — фотоприемники; *9* — выходной сигнал

кости поляризации составляло 10^{-5} рад. Величина индукции магнитного поля варьировалась в диапазоне от 0 до 0,84 Тл.

На рис. 3 представлены результаты магнитооптических измерений. Из них следует, что поворот плоскости поляризации линейно зависит от индукции магнитного поля (фарадеевский угол вращения):

$$\Delta\varphi = VBL, \qquad (1)$$

где L — глубина проникновения света в эритроцит, V — постоянная Верде.

Кроме того, изменение знака индукции магнитного поля меняет знак угла поворота плоскости поляризации на обратный (наблюдается, таким образом, нечетный магнитооптический эффект), и имеется остаточная намагниченность (т. е. хорошо выраженный магнитный гистерезис). С учетом того, что коэффициент поглощения лазерного излучения (λ = 632,8 нм) составляет величину порядка $6\cdot10^3$ см$^{-1}$ [4], можно оценить величину L; получаем значение 1,0–1,2 мкм, а это, в свою очередь, позволяет оценить из соотношения (1) постоянную Верде веществ, входящих в состав цитоплазмы эритроцита: $V = (3–4)\cdot10^4$ мин·Тл$^{-1}$·см$^{-1}$. Величина гистерезиса позволяет оценить значение коэрцитивной силы, оно оказывается равным приблизительно 0,03 Тл. Для сравнения приведем известные из литературы значения постоянной Верде для некоторых материалов, а именно, кварца — $0{,}017\cdot10^4$ мин × × Тл$^{-1}$·см$^{-1}$, воды — $0{,}1\cdot10^4$ мин·Тл$^{-1}$·см$^{-1}$, германосиллена (электрооптического кристалла) — $0{,}26\cdot10^4$ мин·Тл$^{-1}$·см$^{-1}$ и железо-иттриевого граната (“рекордсмена” в магнитооптическом отношении) — $30\cdot10^4$ мин·Тл$^{-1}$·см$^{-1}$ [6].

Сравнение с литературными данными показывает, что содержимое эритроцита обладает достаточно сильным магнитооптическим эффектом, хотя его постоянная Верде и не приближается к рекордным значениям, которые свойственны кристаллическим веществам. Для длины волны излучения гелий-неонового лазера λ = 632,8 нм, руководствуясь соотношением

$$\Delta\varphi = \pi L\,(n_+ - n_-)/\lambda\,,$$

получаем разность показателей преломления для право- и левоциркулярно поляризованных волн; она равна $0{,}2\cdot10^{-3}$.

Обнаруженный в данной работе поворот в магнитном поле плоскости поляризации лазерного излучения, рассеянного взвесью эритроцитов, связан, как следует из общепринятых соображений, с расщеплением электронного спектра ионов железа гема во внешнем магнитном поле. Поясним сказанное.

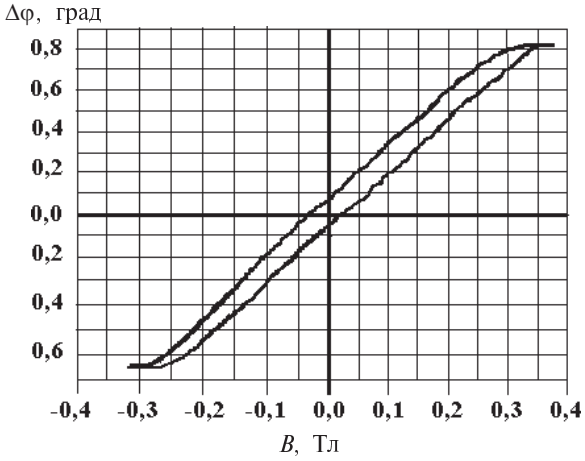


Рис. 3. Зависимости угла поворота плоскости поляризации света от индукции магнитного поля для крови здорового донора (стократное разведение фосфатным буферным раствором)

Эритроцит представляет собой безъядерную клетку крови, состоящую из относительно жесткой наружной мембраны и внутренней полости, заполненной на 60 % водой, на 35 % — гемоглобином; на остальные 5 % приходится заполнение различными белковыми молекулами иного типа. Таким образом, основные белковые молекулы внутри эритроцита — это молекулы гемоглобина. Их местоположения фиксированы внутри эритроцита благодаря их связи с эритроцитарной мембраной посредством молекул спектрина; в результате фиксации образуется упорядоченная гексагональная структура спектрин-гемоглобиновых комплексов. Молекула гемоглобина состоит из четырех субъединиц, каждая из которых гомологична миоглобину. Каждая из таких субъединиц содержит один гем и состоит из молекулы гема и сложного белка — глобина, внутри которого гем фиксирован химическими связями с окружением. Сам гем представляет собой органическую структуру, в состав которой входит порфириновое кольцо с ионом железа в центре (рис. 4).

Электронные переходы между внутренними энергетическими уровнями иона железа определяют оптическое поглощение в желто-зеленой области спектра и тем самым определяют крас-

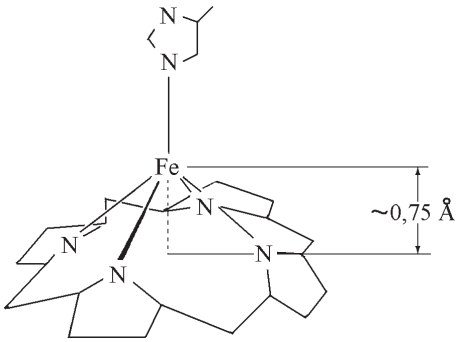


Рис. 4 [5]. Высокоспиновый пятикоординированный атом Fe(II) в дезоксигемоглобине

ный цвет крови, а свободные электроны, локализованные на молекулярной орбитали, не участвующей в создании связи с молекулой кислорода в случае дезоксигемоглобина, а также связей, фиксирующих положение этого иона в составе порфиринового кольца, определяют суммарный магнитный момент гема, равный 5,5 МБ (магнетонам Бора) [1]. Оксигемоглобин не обладает магнитным моментом.

Приложение внешнего магнитного поля расщепляет электронный энергетический уровень, соответствующий связывающей компоненте этой орбитали (заполненной электронами) на 12 компонент (число проекций суммарного магнитного момента 5,5 МБ на направление внешнего магнитного поля). Линейно поляризованный свет, распространяясь в толще вещества гемоглобина, разлагается на две взаимно ортогональные циркулярно поляризованные компоненты. Взаимодействие каждой компоненты с веществом описывается соответственно показателями преломления для право- и левоциркулярного лучей, смещенных по энергии кванта (величина смещения пропорциональна величине магнитного поля) друг относительно друга благодаря воздействию магнитного поля. При этом та электромагнитная волна, которая распространяется вдоль магнитного поля, соответствует одной из циркулярных компонент, и показатель преломления для нее оказывается большим по сравнению с таковым для другой циркулярно поляризованной компоненты. Благодаря разности показателей преломления на оптической длине пути создается разность хода право- и левоциркулярных компонент, которая обеспечивает на выходе из материала разность фаз колебаний световых векторов между поляризованными компонентами; эта разность фаз приводит к повороту плоскости поляризации выходящего света, который линейно зависит от величины магнитного поля, а это соответствует экспериментальным данным. Заметим, что наличие магнитного гистерезиса, наблюдавшегося нами, может быть связано с запоминанием молекулой гемоглобина своего состояния в процессе коллективных взаимодействий магнитных моментов четырех гемов внутри молекулы гемоглобина за счет гем-гемного взаимодействия [1].

Таким образом, в настоящей работе обнаружен поворот во внешнем магнитном поле плоскости поляризации света, рассеянного под углом около 180° взвесью эритроцитов в физиологическом растворе, который разбавлен буферным раствором. Определены постоянная Верде и коэрцитивная сила. Результаты интерпретированы с помощью модели, согласно которой магнитные свойства крови обусловлены суммарным магнитным моментом четырех гемов, входящих в состав молекулы гемоглобина и содержащих двухвалентный ион железа в центре порфиринового кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Блюменфельд Л.А.** Гемоглобин// Соросовский образовательный журнал. 1998. № 4. С. 33–38.

2. Higashi T., Yamagishi A., Takeuchi T. et.al. Orientation of erythrocytes in a strong static magnetic field. Revue // Journ. "Blood" . 1993. Vol. 82. №4. P. 1328–1334.

3. **Kramer I., Vienken K., Vienken J.** et al. Magneto-electro-fusion of human erythrocytes // Biochem. Biophys. Acta. 1984. Vol. 772. № 3. P. 407–410.

4. **Sem'yanov K.A., Tarasov P.A., Soini J.T.** et al. Calibration-free method to determine the size and hemoglobin concentration of individual red blood cells from light scattering //Appl. Optics. Vol. 39, No. 31. P. 5884–5889.

5. **Зигель Х.М.**. Ионы металлов в биологических системах. М.: Мир, 1982. 487 с.

6. **Блистанов А.А.** Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. 632 с.

УДК 539.21

Е.Г. Апушкинский

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ШУМОВЫХ СИГНАЛОВ НА АДАПТИВНОМ ПРОЦЕССОРЕ, РАБОТАЮЩЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ ЭХА

Использование современных высокочувствительных датчиков, например радиочастотных сверхпроводящих квантовых интерференционных приборов (РЧ-сквид) — магнитометров (объединяются в измерительные решетки (сети)) иногда требует работы с сигналами в присутствии помех, поступающих от этих же датчиков. Величина помехи может быть настолько большой, что полезный сигнал оказывается лежащим ниже уровня шумов. Такое явление встречается, например, при мониторинге объектов, находящихся рядом с источниками сильных индустриальных помех (трансформаторная подстанция, железная дорога и т. п.). Иногда приходится использовать шумы в качестве полезных зондирующих сигналов для проведения анализа объекта в широком частотном диапазоне и на большой глубине. В частности, электромагнитные поля проникают в плазму достаточно глубоко лишь в тех случаях, когда они имеют вид импульсов очень малой длительности, на которой не успевают развиться модуляционные неустойчивости.

Интересной видится также проблема контроля РЧ-сквидом самоорганизации магнитных полей в плазме, когда требуется определить момент начала регуляризации плазмы по анализу шумового сигнала со сквида, осуществляющего контроль над этой плазмой. Для решения подобных задач предлагается использовать корреляционное устройство, работающее на основе спинового эха. В качестве сигналов, возбуждающих эхо, на это устройство подаются две последовательные выборки из шумового процесса с датчика, который осуществляет наблюдение за плазмой. Отметим также, что для исследования шумов в плазме не обязательно использовать сквид-датчики. В лабораторных условиях это могут быть коаксиальные РЧ-зонды, с помощью которых изучают турбулентные шумы и диффузию в плазме; при этом работают с частотами от 50 до 200 МГц при полосах шума шириной 20 МГц [1].

Применение явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для хранения информации, а затем ядерного спинового эха для воспроизведения этой информации обсуждалось в [2]. Шумовые сигналы различной длительности рассматривались там на основе модели случайных чисел.

В данной работе приводится описание и делается попытка осмысления экспериментов, в которых явление эха используется не только для хранения и воспроизведения информации, но еще и для некоторой ее обработки. Возможность применения эха для обработки информации известна уже давно (см., например, аналитическую статью [3]), однако, данная обработка в основном касалась аналоговых радиосигналов. Идея этой обработки основана на том факте, что эхо-сигналы несут в себе информацию не только о физических свойствах спиновой системы, в которой возникает эхо, но и о вызывающих это эхо радиочастотных импульсах. Так, в работе [4] было предложено использовать спиновое эхо для сжатия сигналов с частотной модуляцией, в [5, 6] рассмотрена возможность применения эха для создания ограничителей помех, а в [7] показано, что с помощью этого явления можно производить спектральный анализ радиоимпульсов в реальном масштабе времени. В статье [8] дан обзор различных методов обработки сигналов с помощью спинового эха.

В нашей работе мы представляем эксперименты по возбуждению эха импульсами с шумовым и гармоническим заполнениями в тонких кобальтовых пленках (технология их получения изложена в [9]). Полагая шумовые импульсы некоторой реализацией случайной последовательности или функции, удается организовать свертку последних. Обработка шумовых сигналов и, в частности, их корреляционный анализ является технически не простой задачей, поскольку требует очень быстрой адаптации устройства под сигнал, но это сравнительно легко достигается в экспериментах с использованием явления эха.

Оборудование и результаты экспериментов

Общая функциональная схема установки, используемой для настройки устройства корреляционной обработки шумов, приведена на рис. 1. В качестве источника шума *1* использовался генератор шума Г2-32, который в полосе частот до 600 МГц обеспечивал его интенсивность до 50 kT_0 (в наших экспериментах он имитирует сквид). Данный шум усиливался широкополосным усилителем *2* (полоса пропускания до 400 МГц) на 60 дБ и поступал на вход электронного ключа *5*, который имел переходное затухание в открытом состоянии 2,5 дБ и обеспечивал ослабление в закрытом состоянии 47,5 дБ для сигналов с несущей частотой до 300 МГц. На вход управления ключа *5* поступали либо один, либо два прямоугольных импульса с генератора *3* типа Г5-56. Величина амплитуды этих импульсов устанавливалась на значение 5 В, а длительностью можно было управлять. В результате на выходе электронного ключа оказывались сформированными либо один, либо два прямоугольных импульса с шумовым заполнением, длительность которых можно было задавать генератором *3*. Сформированные таким образом импульсы попадали на вход высокочастотного усилителя *7* типа У3-33. На вход этого же усилителя подавался импульс с гармоническим заполнением на частоте 216 МГц с генератора синусоидальных сигналов *6* типа Г4-107, работающего в режиме внешней импульсной модуляции от генератора прямоугольных импульсов *4* типа Г5-63. Данный импульс смещен по времени относительно шумовых импульсов. Усилитель *7* имел коэффициент усиления не менее 25 дБ, и сигнал с его выхода поступал на вход электронного ключа *8*, являющегося полным аналогом ключа *5*. Управление ключом *8* осуществлялось генераторами прямоугольных импульсов *10* и *11* (оба марки Г5-63), один из которых открывал ключ на время прохождения импульса с шумовым сигналом, а другой — с гармоническим. Таким образом, на выходе электронного ключа *8* оказывалась сформированной последовательность РЧ-импульсов амплитудой около 0,5 В на нагрузке 50 Ом, причем длительность импульсов и их временную расстановку можно было регулировать. Импульсы с выхода ключа *8* поступали на вход спинового резонатора *9*; в последний помещались тонкие кобальтовые пленки. Резонатор был выполнен в виде решетки из тонкопленочных

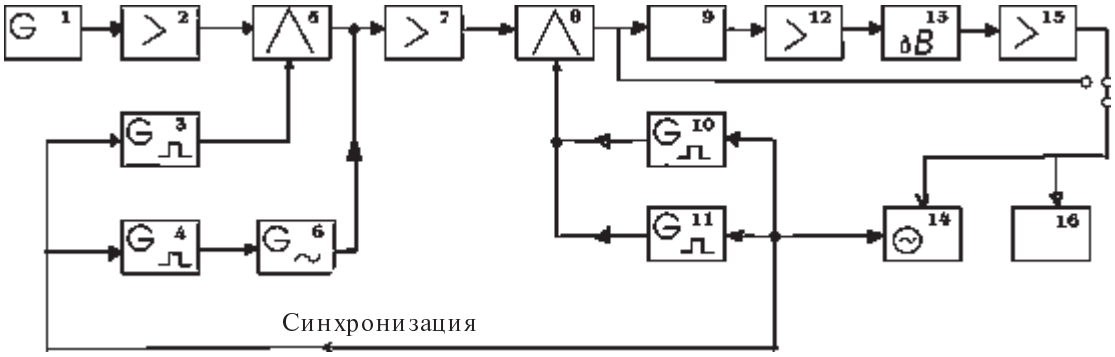


Рис. 1. Функциональная схема установки

1 — генератор шума; *2* — широкополосный усилитель; *3*, *4*, *10*, *11* — генераторы прямоугольных импульсов; *5*, *8* — электронные ключи; *6* — генератор сигналов; *7*, *15* — высокочастотные усилители; *9* — спиновый резонатор; *12* — малошумящий усилитель; *13* — управляемый аттенюатор; *14* — осциллограф; *16* — анализатор спектра

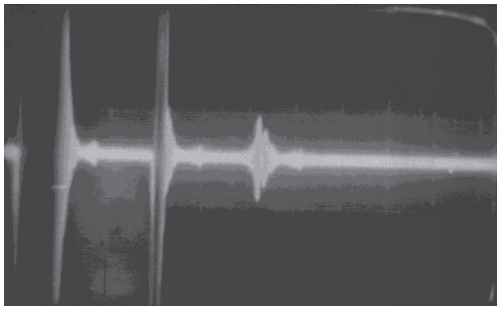
проводников, которая изолировалась от кобальтовых ферромагнитных пленок диэлектрическим слоем.

Частота ЯМР для таких пленок составляла 216 МГц, ширина неоднородно уширенной линии поглощения была равна 8–12 МГц, время спин-спиновой релаксации $T_2 = 28$ мкс, время спин-решеточной релаксации $T_1 = 170$ мкс.

Итак, две пленки с указанными параметрами помещались в спиновый резонатор. Данный резонатор в принципе представляет собой функционально законченное изделие и может рассматриваться как элемент или процессор, обрабатывающий сигнал. Выход резонатора *9* соединялся с входом малошумящего усилителя *12*, имеющего коэффициент усиления около 40 дБ и полосу пропускания около 30 МГц. На данный усилитель поступали как импульсы возбуждения, так и эхо-сигналы, но поскольку на его входе стояла диодная схема отсечки сигналов большой мощности, то усиливались только эхо-сигналы. Между выходом усилителя *12* и входом высокочастотного усилителя *15* типа У3-33 ставился управляемый аттенюатор *13* с целью предотвращения возбуждения усилительной цепочки из двух указанных усилителей. С усилителя *15* сигналы попадали на осциллограф *14* типа С1-75 (или С9-8) и на анализатор спектра *16* типа С4-74. Синхронизация работы всей схемы осуществлялась с периодом $T = 300$ мкс генератором *11*.

Данная установка позволяла осуществлять возбуждение тонких ферромагнитных пленок последовательностями из двух либо трех РЧ-импульсов, причем часть из них могла быть с шумовым заполнением. Для получения шумового сигнала использовался генератор *1* на электронно-вакуумном диоде 2Д2С (см. рис. 1), который давал короткие импульсы с недетерминированными временем положения и амплитудой, что соответствовало равномерному непрерывному перекрытию частотного диапазона до 600 МГц; таким образом, последовательность таких импульсов может рассматриваться как белый шум в данном частотном диапазоне. Далее из непрерывного шумового сигнала с помощью электронного ключа вырезалась некоторая реализация шума, т. е. получался шумовой сигнал конечной длительности, или импульс с шумовым заполнением, который и использовался для формирования эха. Данный импульс исследовался на осциллографе С9-8, обеспечивающем запоминание сигнала после однократного воздействия. Безусловно, максимально возможное количество точек, которое можно увидеть на экране осциллографа на длительности импульса $\Delta t = t_1 - t_0$, где t_0 — время начала шумового импульса, а t_1 — время его окончания, определяется шагом дискретизации осциллографа. Однако, максимально возможное количество δ-импульсов, существующих на длительности импульса с шумовым заполнением Δt, которое подается на вход осциллографа и воздействует на ядра, возбуждая эхо, определяется шириной спектра генератора шума. В нашем случае она составляет 600 МГц. Таким образом, длитель-

а)



б)

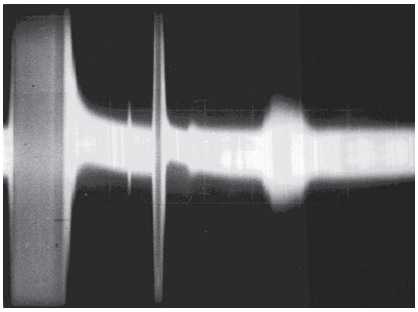


Рис. 2. Эхо-сигнал от последовательности из двух импульсов; задержка между ними 6 мкс. Два режима:
а — оба импульса с гармоническим заполнением; длительность первого — 2 мкс, второго — 0,2 мкс;
б — первый импульс имеет длительность 2 мкс и шумовое заполнение, а второй — длительность 0,2 мкс и гармоническое заполнение

ностью δ-импульса, образующего шум, будет $\delta t \cong 1/600 \cdot 10^6$ с $\cong 2$ нс, и на длительности импульса Δt соответственно может уместиться $N = \Delta t/\delta t$ импульсов. В наших экспериментах длительность импульсов с шумовым заполнением составляла 2 мкс, что соответствовало $N = 1000$ импульсов. Понятно, что для каждого отдельного импульса длительностью Δt величина N своя и меняется от импульса к импульсу по случайному закону, а значение 1000 — это предельная величина, соответствующая указанной длительности шумовых импульсов.

На рис. 2 показаны результаты возбуждения спинового эха двумя РЧ-импульсами. На рис. 2,*а* видно значительное искажение первого возбуждающего импульса; на рис. 2,*б* эхо-сигнал с точностью до релаксационного процесса повторяет форму первого возбуждающего импульса, инвертированного во времени.

Эхо-сигнал от последовательности из трех РЧ-импульсов возбуждения показан на рис. 3,*а*. Первый и третий импульсы отличаются от второго своей шумовой реализацией. Эхо-сигнал был треугольной формы с основанием треугольника, примерно равным суммарной длительности шумовых сигналов. Отметим, что приведенные на рисунках сигналы получены на осциллографе без запоминания в режиме периодического возбуждения с периодом $T = 300$ мкс, т. е. эхо-сигналы на этих фотографиях есть результат суммирования сверток двух случайных сигналов или последовательностей, причем каждый раз новых. Кроме того, что в данном эксперименте суммирование двух δ-импульсов в шумовом сигнале происходило простым суммированием амплитуд.

Обсуждение экспериментальных результатов

Проведем теперь теоретический анализ описанных экспериментов. Начнем с режима двухимпульсного возбуждения. На длительностях гармонического импульса и короткого, составляющего шум, релаксация не будет проявляться из-за их малости. Следовательно, для анализа можно использовать преобразование не Лапласа, а Фурье с учетом релаксации только вне импульсов. Для представления шумового импульса возбуждения воспользуемся выражением, предложенным в [2]:

$$S_{noise}(t) = a(t)\left[\sum_{n=0}^{N}\begin{Bmatrix}0\\1\end{Bmatrix}_n b_n(t)\right], \qquad (1)$$

где

$$a(t) = \begin{cases}1, & \text{если} \quad t \in [t_0, t_1];\\ 0, & \text{если} \quad t \notin [t_0, t_1];\end{cases}$$

знак $\begin{Bmatrix}0\\1\end{Bmatrix}_n$ следует понимать как случайную функцию, принимающую при каждом конкретном n значение либо 0, либо 1;

$$b_n(t) = \begin{cases}1, & \text{если} \quad t \in [t_0 + n\delta t,\ t_0 + (n+1)\delta t];\\ 0, & \text{если} \quad t \notin [t_0 + n\delta t, t_0 + (n+1)\delta t];\end{cases}$$

а δt определяет максимальное число импульсов, образующих шум на длительности шумового импульса.

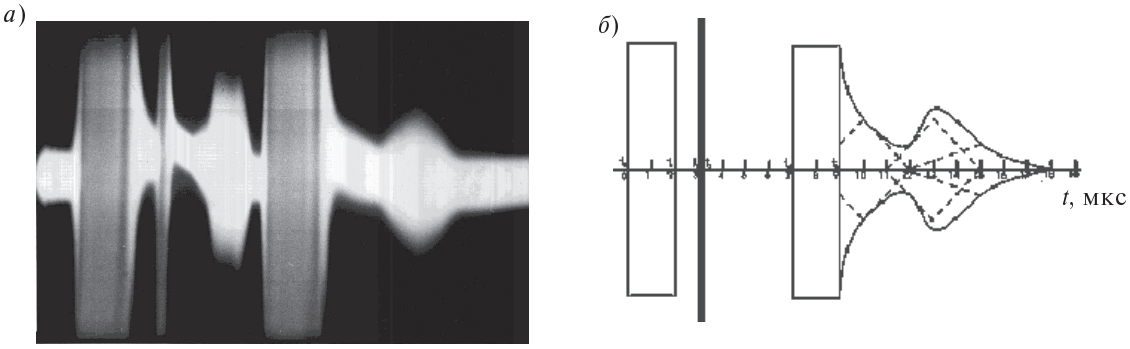


Рис. 3. Эхо-сигнал от последовательности из трех РЧ импульсов возбуждения (первый режим):
а — первый и третий импульсы имеют длительность 2 мкс и шумовое заполнение, а второй имеет длительность 0,2 мкс и гармоническое заполнение. Задержка между первым и вторым импульсом 3 мкс, между первым и третьим — 7 мкс;
б — расчетная диаграмма эхо-сигналов, соответствующая возбуждению, данному на рис. 3,*а*

Согласно [2], спектр такого импульса:

$$\hat{S}_{noise}(\Delta\omega) \cong \delta t \exp \times$$

$$\times \left\{ -i\Delta\omega \left(t_0 + \frac{\delta t}{2} \right) \right\} \sum_{n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \cdot \exp\{-i\Delta\omega n\delta t\}, \quad (2)$$

где i — мнимая единица, $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, а ω_0 — центральная частота спинового пакета, т. е. совокупности магнитно-эквивалентных ядер.

Гармонический импульс возбуждения представляется как

$$S_h(t) = b(t)\sin\omega t, \quad (3)$$

где

$$b(t) = \begin{cases} 1, & \text{если} \quad t \in [t_2,\ t_2 + \Delta_h t]; \\ 0, & \text{если} \quad t \notin [t_2,\ t_2 + \Delta_h t], \end{cases}$$

а ω — частота генератора гармонических колебаний.

Отметим, что для экспериментальных условий, представленных на рис. 2 и 3, $\Delta_h t = t_3 - t_2$, где t_2, t_3 — моменты начала и окончания гармонического импульса, а t_0 и t_1 — аналогичные моменты времени для шумового импульса.

Спектр гармонического импульса с учетом того, что резонансная частота рабочего вещества превосходит его полосу и что на длительности этого импульса релаксация не успевает проявиться, представляется как

$$\hat{S}_h(\Delta\omega) \cong \left(-\frac{i\Delta_h t}{2} \right) \exp\left\{ -i\Delta\omega \left(t_2 + \frac{\Delta_h t}{2} \right) \right\}. \quad (4)$$

Тогда при условии, что энергия сигналов мала настолько, что

$$\left[\sin\eta \left| \hat{S}(\Delta\omega) \right| \right] / \eta \left| \hat{S}(\Delta\omega) \right| \approx 1$$

для любого сигнала, эхо-сигнал от комбинации импульсов (см. рис. 2) выражается как [10]:

$$S_{echo}(t) = -\int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \eta^4 \hat{S}^*_{noise}(\Delta\omega) \hat{S}^2_h(\Delta\omega) \times$$

$$\times F(\Delta\omega) G(\eta) \exp\left\{ -\frac{t}{T_2(\eta)} + i\Delta\omega t \right\} d\eta\, d\Delta\omega, \quad (5)$$

где M_0 — равновесная намагниченность вещества; $F(\Delta\omega)$, $G(\eta)$ — функции распределения ядер по резонансным частотам и по коэффициентам усиления η радиочастотного магнитного поля в магнитоупорядоченных веществах, каковыми являются используемые нами ферромагнитные пленки; $T_2(\eta)$ — время спин-спиновой релаксации, определяющее затухание сигнала.

Подставим в формулу (5) выражения для $\hat{S}_h(\Delta\omega)$ и $\hat{S}_{noise}(\Delta\omega)$ (см. формулы (4) и (2)). Далее считаем, что функция распределения ядер по резонансным частотам близка к гауссовой с дисперсией, равной неоднородной полуширине линии ЯМР:

$$F(\Delta\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{ -\frac{\Delta\omega^2}{2\sigma^2} \right\}; \quad (6)$$

с учетом формулы (6) после преобразований получим:

$$S_{echo}(t) = i M_0 \left(\frac{\Delta_h t}{2} \right)^2 (\delta t)\, I(G, T_2, t) \times$$

$$\times \sum_{n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \cdot \exp\left\{ -\frac{\sigma^2}{2} \left[t - (2t_2 - n\delta t) \right]^2 \right\}. \quad (7)$$

В формуле (7) $t_0 = 0$, а

$$I(G, T_2, t) = \int_0^{\infty} \eta^4 G(\eta) \exp\left\{ -\frac{t}{T_2(\eta)} \right\} d\eta \, —$$

интеграл по коэффициентам усиления, входящий в (5). Также учитывается, что $\Delta_h t, \delta t \ll t_2$. Число n определяет временное положение короткого импульса в шумовом сигнале. Это будет гауссов импульс с длительностью, примерно равной обратной ширине полосы пленки и с частотой заполнения, соответствующей центральной частоте полосы пропускания пленки.

Особенность нашего эксперимента заключается в том, что длительность коротких импульсов, составляющих входные шумовые, отличается от таковой для шумовых эхо-сигналов (последние импульсы значительно длиннее). Это приводит к некоторой неоднозначности при воспроизведении входных сигналов, которую можно устранить за счет использования прецизионной аппаратуры.

Как уже указывалось, на рис. 3,*а* показан эхо-сигнал от последовательности из трех возбуждающих импульсов. Эхо-сигнал после многократного возбуждения имеет треугольную форму. Рассмотрим причину такого явления. Будем

по-прежнему предполагать, что время релаксации по сравнению с длительностью любого из импульсов мало, поэтому им можно пренебречь. Тогда сигнал стимулированного эха от трех импульсов имеет вид [10]:

$$S_{echo}(t) = -\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} \eta^4 \hat{S}_1^* \hat{S}_2 \hat{S}_3 F(\Delta\omega) \times$$

$$\times G(\eta) \exp\left\{-\frac{t}{T_2(\eta)} + i\ \Delta\omega t\right\} d\eta\, d\Delta\omega, \qquad (8)$$

где $\hat{S}_1(\Delta\omega)$, $\hat{S}_2(\Delta\omega)$, $\hat{S}_3(\Delta\omega)$ — спектры соответствующих импульсов.

Полагая, что третий импульс начинается в момент времени t_4 и заканчивается в момент t_5, после подстановки выражений (2), (4) и (6) в формулу (8) и несложных преобразований с учетом неравенств $\Delta_h t, \delta t \ll t_2$ получим:

$$S_{echo}(t) = M_0 \left(\frac{\Delta_h t}{2}\right)^2 (\delta t)^2\ I(G, T_2, t) \times$$

$$\times \sum_{m,n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_m \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}\left[t - \left[(t_2 + t_4) + (m-n)\delta t\right]\right]^2\right\}. \qquad (9)$$

Из формулы (9) следует, что длительность сигнала стимулированного эха будет равна суммарной длительности шумовых импульсов.

Как известно (см., например, [11]), после трех возбуждающих РЧ-импульсов появляются четыре эхо-сигнала, т. е. помимо стимулированного эха существуют еще сигналы, появляющиеся в моменты времени $2(t_4 - t_2)$; $2t_4 - t_2$ и $2t_4$. Иногда они дают очень причудливые комбинации, которые могут затруднять анализ сигналов. Рассмотрим один из таких случаев. Используя приближенное решение уравнений Блоха [12], можно показать, что выражения для этих сигналов от отдельных спиновых пакетов, т. е. от совокупности магнитно-эквивалентных ядер, через спектры импульсов возбуждения имеют вид:

$$S_{echo2}(t) = -\frac{1}{4} i\ M_0 \hat{S}_1(\Delta\omega) \left(\hat{S}_2^*(\Delta\omega)\right)^2 \hat{S}_3^2(\Delta\omega);$$

$$S_{echo3}(t) = \frac{1}{2} i\ M_0 (1 + \left|\hat{S}_1(\Delta\omega)\right|^2) \hat{S}_2^*(\Delta\omega)\, \hat{S}_3^2(\Delta\omega); \qquad (10)$$

$$S_{echo4}(t) = \frac{1}{2} i\ M_0 \hat{S}_1^*(\Delta\omega) (1 - \frac{1}{2}\left|\hat{S}_2(\Delta\omega)\right|^2) \hat{S}_3^2(\Delta\omega).$$

Выражения для данных эхо-сигналов от всего рабочего вещества можно получить из системы (10) суммированием по всем спиновым пакетам с учетом функции распределения ядер по резонансным частотам $F(\Delta\omega)$ и коэффициентам усиления $G(\eta)$, как это и делалось для сигналов первичного и стимулированного эха. Соответственно для рассматриваемого нами случая:

$$S_{echo2}(t) = M_0 (\Delta_h t)^2 (\delta t)^3\ I(G, T_2, t) \times$$

$$\times \sum_{m,n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_m \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}\left[t - \left[2(t_4 - t_2) - (2n+m)\delta t\right]\right]^2\right\},$$

$$S_{echo3}(t) = M_0 (\Delta_h t) (\delta t)^2\ I(G, T_2, t) \times$$

$$\times \sum_{m,n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_m \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}\left[t - \left[2t_4 - t_2 + (n+m)\delta t\right]\right]^2\right\},$$

$$S_{echo4}(t) = M_0 (\delta t)^3\ I(G, T_2, t) \times$$

$$\times \sum_{m,n=0}^{N} \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_m \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}_n \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}\left[t - \left[2t_4 + (2m-n)\delta t\right]\right]^2\right\}, \qquad (11)$$

где $I(G, T_2, t)$ зависят от функции распределения ядер по коэффициентам усиления и определяют влияние релаксационных процессов на эхо-сигналы.

Из формул (11) следует, что длительность $S_{echo2}(t)$ равна утроенной длительности шумового сигнала и находится во временном интервале при расстановке, соответствующей рис. 3,*а*, до 8 мкс, т. е. не будет проявляться после окончания третьего импульса. Соответственно длительность $S_{echo3}(t)$ равна суммарной длительности шумовых сигналов и лежит в интервале от 11 до 15 мкс. $S_{echo4}(t)$ будет иметь длительность, равную длительности первого шумового импульса плюс удвоенная длительность второго и, соответственно, лежит в интервале от 12 до 18 мкс. Графически положения всех трех импульсов показаны на рис. 3,*б*. Экспериментально наблюдается, естественно, суммарный сигнал.

Сравнивая рис. 3,*а* и 3,*б*, видим хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Этот суммарный сигнал — уже не просто корреляционная функция входных шумовых импульсов, поэтому требуются специальные меры для ее выделения. Изменив временное положение возбуждающих импульсов, можно

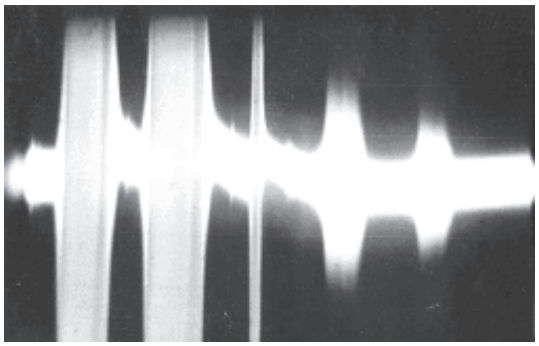


Рис. 4. Эхо-сигнал от последовательности из трех РЧ импульсов возбуждения (второй режим): первый и второй импульсы имеют длительность 2 мкс и шумовое заполнение, а третий имеет длительность 0,2 мкс и гармоническое заполнение. Задержка между первым и вторым импульсом 4 мкс, между первым и третьим 10 мкс

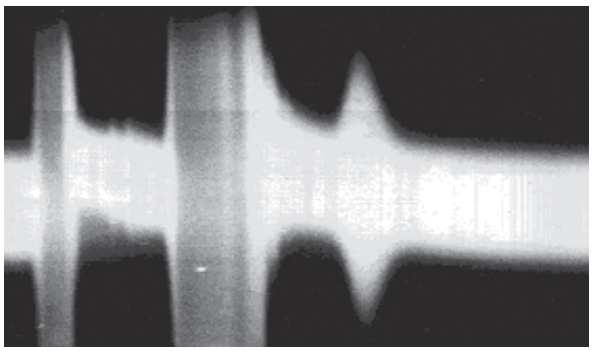


Рис. 5. Эхо-сигнал от последовательности из двух импульсов (третий режим): первый импульс имеет длительность 0,2 мкс и гармоническое заполнение, а второй имеет длительность 1 мкс и шумовое заполнение, задержка между импульсами 2 мкс

разнести эхо-сигналы по времени и провести временную селекцию нужного сигнала. От сигналов, определяемых системой (11), можно также избавиться, если применить специальный стирающий видеоимпульс магнитного поля [12]. Этот импульс не затрагивает лишь сигнал стимулированного эха (9), который и есть результат корреляционного анализа двух шумовых импульсов.

В том случае, когда первые два импульса из трех являются шумовыми, а третий — гармоническим (рис. 4), эхо-сигналы по структуре будут эквивалентны сигналам обычного двухимпульсного эха, возникающего от первого шумового и второго гармонического импульсов [2]. Как следует из двух последних формул в системе (11), сигналы двухимпульсного эха возникают как бы независимо от первого и третьего, а также от второго и третьего импульсов. Сигналы стимулированного эха и эха, имеющего максимум амплитуды в момент времени $t = 2(t_4 - t_2)$, также возникают в этом случае, однако их амплитуда оказывается значительно меньше (они практически не видны на рис. 4). Если первый импульс имеет гармоническое, а второй — шумовое заполнение, то спектр эхо-сигнала будет равен спектру второго импульса, возведенному в квадрат (см. формулу (5)), сам эхо-сигнал показан на рис. 5.

В любом случае сигнал стимулированного эха пропорционален коэффициенту корреляции двух шумовых реализаций, используемых для возбуждения эха. Если эти шумовые импульсы приходят от одного датчика, то возрастание уровня сигнала эха свидетельствует о начале регуляризации в шумовом процессе, регистрируемом датчиком. Если шумовые импульсы приходят от двух датчиков, то это возрастание несет информацию о появлении взаимосвязи между процессами, которые регистрируются датчиками.

Таким образом, исследованное нами устройство может быть использовано для контроля недетерминированных процессов в практически реальном времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Павленко В.Н., Ситенко А.Г.** Эховые явления в плазме и плазмоподобных средах. М.: Наука, 1988. 128с.

2. **Apushkinsky E., Astrov M.** Information capacity of elements of quantum computers operating with echo-signals // Physica B: Condensed Matter. 2002. Vol. 321 (1–4). P. 408–413.

3. **Рассветалов Л.А.** Спиновые и поляризационные эхо-процессоры // Поляризационное эхо и его применения. М.: Наука, 1992. С. 161–185.

4. **Мимс В.Б.** Детектирование радиолокационных сигналов с ЧМ заполнением импульсов посредством электронного спинового эха // ТИИЭР. 1963. Vol. 51, № 8. P. 1127–1135.

5. **Jackson D.R., Orth R.W.** Hyper selective limiter // Proc. IEEE. 1964. Vol. 52, № 10. P. 1245.

6. **Jackson D.R., Orth R.W.** Selective limiter using nuclear magnetic resonance // Proc. IEEE. 1967. Vol. 55, № 1. P. 37–45.

7. **Иванов Ю.В.** О возможности анализа спектра сигналов в спиновых устройствах в реальном масштабе времени // Радиотехника и электроника. 1977. Т. 22, № 5. С.1008–1013.

8. **Петров М.П., Степанов С.И.** Обработка информации в радиотехнических системах методом спинового эха // Обзоры по электронной технике. Сер.1. Электроника СВЧ. 1976. Вып. 10 (385). С. 4–27.

9. **Каразеев В.И., Теряев В.А., Устинов В.Б.** и др. Определение влияния технологических факторов на параметры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в пленочных средах ^{59}Co // Вопросы радиоэлектроники. 1976. Сер. ТПО. № 2. С. 100–105.

10. **Апушкинский Е.Г., Москалев В.В.** О функции распределения ядер по коэффициентам усиления в многодоменных магнитоупорядоченных средах // Вестн. ЛГУ. 1984. Сер. 4. Т. 10. С. 33–38.

11. **Леше А.** Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 684 с.

12. **Апушкинский Е.Г., Казак А.В., Нестеров О.А.** К вопросу миниатюризации устройств обработки информации на основе ядерного спинового эха // Вопросы радиоэлектроники. 1982. Сер. ТПО. № 2. С. 13–22.

УДК 519.246.67 (075.8)

П.Н. Звягин

ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО ЭВОЛЮЦИОННОГО АЛГОРИТМА ДЛЯ ОТЫСКАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАБЛЮДАЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

Задача отыскания ведущих колебательных характеристик наблюдаемого процесса может быть представлена как составная часть анализа структуры зашумленных временных рядов. Как правило, для исследования колебательных характеристик производится построение периодограммы или спектрограммы [1].

Основные принципы эволюционных алгоритмов

В инженерной практике часто требуется оценить наблюдаемый процесс в виде суперпозиции небольшого числа синусовых функций. Тем не менее, восстановить по спектрограмме заданное число неизвестных пар частота-амплитуда этих синусовых функций, наилучшим образом приближающих временной ряд, иногда бывает затруднительно.

Будем осуществлять приближение временного ряда суперпозицией функций:

$$f(n)=\sum_{i=1}^{k} A_i \cos n\omega_i + \sum_{i=1}^{k} B_i \sin n\omega_i, \qquad (1)$$

где n — номер наблюдения x_n временного ряда X, а k — некоторое небольшое натуральное число. Здесь неизвестными являются как частоты ω_i, так и амплитудные характеристики A_i, B_i, $i=\overline{1,k}$. Приближение этой суперпозиции функций к исходному временному ряду X будем осуществлять численно.

В таком случае можно построить целевую функцию и поставить задачу отыскания ее экстремального значения:

$$F(\omega_1, \omega_2, ..., A_1, A_2, ..., B_1, B_2, ...)=$$

$$=\sum_{n=1}^{N}\left(f(n)-x_n\right)^2 \to \min, \qquad (2)$$

где N — число наблюдений временного ряда X. При этом значения аргументов функции F могут находиться только внутри каких-либо конечных интервалов.

Рассмотрим алгоритм, который осуществляет поиск экстремального значения функции внутри области поиска.

Пусть функция, экстремум которой требуется отыскать, нелинейна по параметрам поиска, а областью ее задания является линейное метрическое пространство. Будем рассматривать

выпуклое замкнутое подпространство U этого линейного метрического пространства. Допустим, что целевая функция существует в каждой точке U. При этом функция не обязательно является гладкой, то есть в общем случае — в некотором счетном числе точек U ее первая производная может не существовать или терпеть разрыв, в том числе и разрыв второго рода.

Для осуществления численной оптимизации используем принципы генетических алгоритмов. Рассмотрим эволюционный алгоритм поиска минимума функции, для которого достаточно выпуклости подпространства поиска U и существования целевой функции в каждой точке этого подпространства.

С помощью эволюционных алгоритмов находят возможно лучшее решение, но не обязательно глобальный оптимум; генетические алгоритмы — это частный случай эволюционных. В них для обозначения множеств решений и способов их получения используют биологическую терминологию [4].

Принцип работы эволюционных алгоритмов заключается в последовательном переходе от одного множества (популяции) решений к другому. Такой переход осуществляется путем выполнения некоторых операций для элементов предыдущего множества решений. В генетических алгоритмах [3] существует два класса таких операций: мутации и скрещивания решений в популяции. При этом под мутацией понимается случайное изменение, вносимое в решение.

Генетические алгоритмы предполагают представление точки пространства решений в виде совокупности битовых строк и определение операций скрещивания и мутации на битовых строках [4, 6].

Осуществим формализацию эволюционного алгоритма, выполняющего операции скрещивания и мутации не на битовых строках, а непосредственно на аргументах целевой функции, воспользовавшись при этом известным принципом арифметического оператора скрещивания решений [5].

Пусть рассматривается некоторое исходное множество точек P_0 подпространства U, которое будем считать стартовой популяцией. Для инициализации процесса итераций это множество может быть выбрано случайным образом. Обозначим i-ю популяцию решений P_i.

Исходной экстремальной задачей будем считать задачу минимизации целевой функции F в соответствии с выражением (2). Пусть для каждой точки из P_i можно найти значение функции F. Для i-й популяции решений P_i можно найти максимальное значение целевой функции F:

$$m_i = \max_{j=1,\ldots,|Pi|} F\left(\overline{p}_j\right),\ \overline{p}_j \in P_i, \qquad (3)$$

где $|P_i|$ — мощность множества P_i.

На основе P_i построим множество P_i^*, такое, что $P_i \subset P_i^*$. Способ такого построения опишем далее. Тогда из множества P_i^* можно выбрать такое множество

$$P_{i+1} \subset P_i^*, \qquad |P_{i+1}| \le |P_i|, \qquad (4)$$

что для любого элемента из P_{i+1} значение целевой функции F будет меньше либо равно m_i (3). Следовательно, элементы множества P_{i+1} будут являться не худшими решениями оптимизационной задачи, чем элементы множества P_i.

Таким образом, осуществляется n итераций путем последовательного построения множеств P_i, $i = \overline{1, n}$. Успешность отыскания удовлетворительного решения задачи минимизации существенным образом зависит от способа построения P_i^*, для каждого i, $i = \overline{1, n}$. Будем строить P_i^*, введя операцию арифметического скрещивания [6] и мутации элементов множества P_i на основе аналогичных операций генетических алгоритмов [3, 4].

Пусть для каждой упорядоченной пары точек $\overline{p}_1$ и $\overline{p}_2$ пространства поиска определена метрика $d\left(\overline{p}_1, \overline{p}_2\right)$, и для точек этого пространства определены операции сложения и умножения на константу.

Пусть U и операция скрещивания такие, что результатом операции скрещивания двух точек $\overline{p}_1$ и $\overline{p}_2$ из U должна быть третья точка $\overline{p}_3$ этого U, построенная на основе первых двух. Пусть подпространство U допустимых точек в пространстве поиска — выпукло и замкнуто. Как

операцию скрещивания будем рассматривать построение $\overline{p}_3$ следующим образом:

$$\overline{p}_3 = \frac{1}{2}(\overline{p}_1 + \overline{p}_2)\,. \qquad (5)$$

Под операцией мутации будем понимать генерацию на основе точки $\overline{p}$ из P_i новой точки $\tilde{p}$ путем внесения в координату с индексом t точки $\overline{p}$ случайных изменений:

$$\exists\ t:\ \tilde{p}^t = \overline{p}^t + \tilde{\xi}\,, \qquad (6)$$

где $\tilde{\xi}$ — реализация некоторой случайной величины ξ^t, причем такая, что $\tilde{p} \in U$. Для практического осуществления операции мутации на элементах популяции решений может использоваться построение псевдослучайных величин [2].

Такие операции в эволюционных алгоритмах применяются [6] для численного решения задач нелинейной оптимизации.

Под операцией селекции на множестве P_i^* будем понимать выбор множества P_{i+1}, удовлетворяющего (4), причем такого, что:

$$\forall j,l:\ \overline{p}_j \in P_{i+1},\ \overline{p}_l \in \left(P_i^* \setminus P_{i+1}\right),$$

$$F\left(\overline{p}_j\right) \le \min_l F\left(\overline{p}_l\right). \qquad (7)$$

В рамках использования доступных вычислительных мощностей удобно положить $\left|P_{i+1}\right| = \left|P_i\right| = s$, где s — некоторое фиксированное число.

При работе эволюционного алгоритма число проделанных итераций играет достаточно большую роль из-за того, что операции мутации и скрещивания могут с течением времени выявлять области, содержащие лучшие решения исходной экстремальной задачи. Поэтому условие останова итераций предлагаемого алгоритма может быть сформулировано так: в множестве P_{i+1} не наблюдается более оптимальных относительно F точек, чем в множестве P_i, и такое условие справедливо для последних h итераций алгоритма. При этом число h может быть значительным.

Для эффективного решения нелинейных оптимизационных задач эволюционные алгоритмы, как правило, подразумевают программную реализацию, поскольку являются достаточно трудоемкими.

Шаги эволюционного алгоритма

Сформулируем последовательность шагов эволюционного алгоритма, предназначенного для отыскания экстремума (минимума) функции, заданной в любой точке выпуклого подпространства U линейного метрического пространства поиска.

1) Инициализировать некоторое стартовое множество P_0 точек из подпространства поиска U. Мощность P_0 обозначить как s. Начать итеративный алгоритм. Положить счетчик числа итераций $i = 0$.

2) Построить P_i^*, добавив к множеству P_i C_s^2 точек, являющихся результатом скрещивания всех возможных сочетаний точек из P_i по два элемента, согласно принятой процедуре скрещивания (5).

3) Дополнить P_i^* результатами применения операции мутации точек, принадлежащих P_i, согласно формуле (6).

4) Произвести операцию селекции, то есть выбрать из P_i^* подмножество P_{i+1} мощностью s, удовлетворяющее условиям (7).

5) Проверить условие останова алгоритма. Если оно не выполнено, перейти к п. 2, рассмотрев вместо множества P_i — множество P_{i+1}.

Утверждения об улучшении множества решений

Пусть каким-либо образом определено стартовое множество P_0 решений задачи минимизации целевой функции F. Способом составления P_0 может быть, например, случайный выбор точек из U. Пусть при этом U такое, как это описано в первом разделе настоящей статьи. Рассмотрим случай, когда на графике U существуют только два минимума функции F — локальный и глобальный. На рис.1 показаны двумерный и трехмерный случаи таких U.

Под G-окрестностью локального минимума $\overline{m}$ (сокращенно $G(\overline{m})$) будем понимать такое множество точек, отправление из которых методом градиентного спуска даст в качестве результата сколь угодно малую окрестность точки $\overline{m}$.

Будем использовать эволюционный алгоритм с арифметической операцией скрещивания для получения последовательности множеств

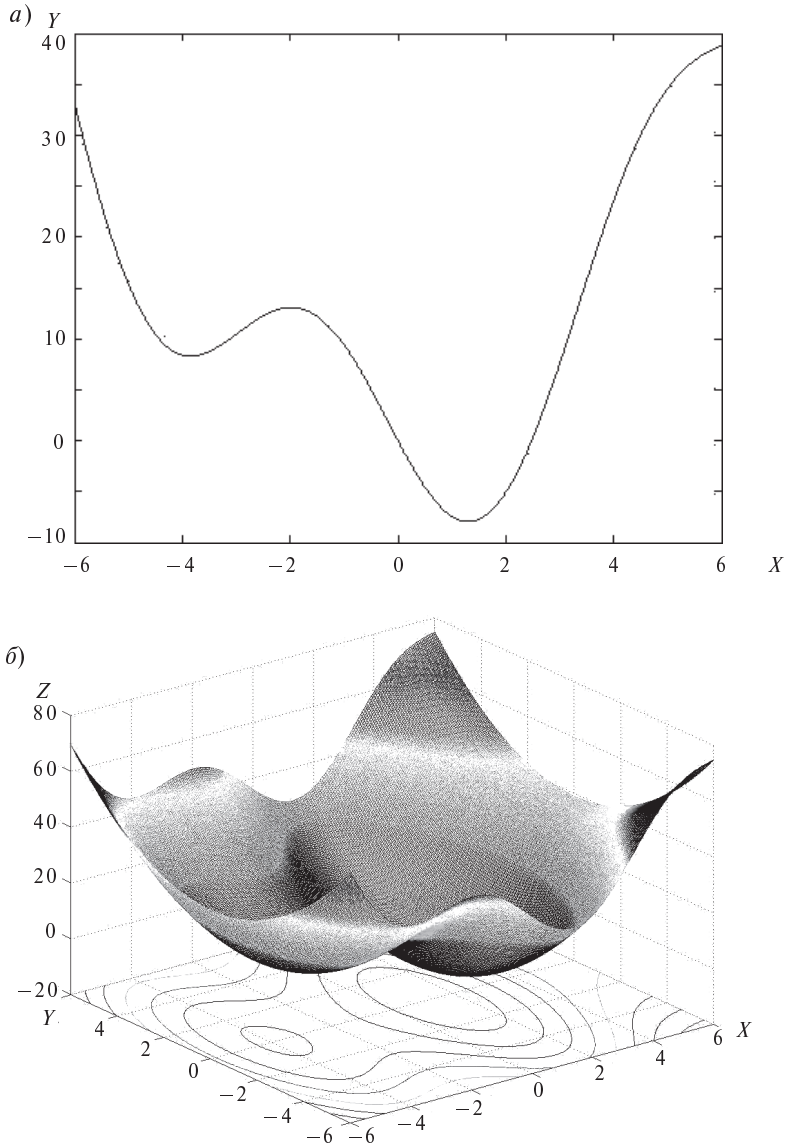


Рис. 1. Локальный и глобальный минимумы гладкой функции с одним (*а*) и двумя (*б*) аргументами

(популяций) решения задачи минимизации целевой функции *F*. Обоснуем для класса гладких целевых функций возможность перехода при помощи такого эволюционного алгоритма от популяции решений из менее перспективной *G*-окрестности локального минимума к популяции из *G*-окрестности глобального минимума.

Рассматриваемое множество точек P_i будем называть популяцией точек P_i.

Лемма 1. Пусть на подпространстве *U* задана гладкая функция *F*, подлежащая минимизации и имеющая две точки минимума. Пусть популяция P_0 содержит точки в *G*-окрестности локального минимума $\overline{m}_1$, и в результате мутации получена хотя бы одна точка $\overline{p}_q$ в *G*-окрестности глобального минимума $\overline{m}_2$, $F(\overline{m}_2) < F(\overline{m}_1)$, причем

$$F(\overline{p}_q) < F(\overline{m}_1). \qquad (8)$$

Тогда следующая популяция P_1, составленная из P_0 путем скрещивания (5), мутации (6) и селекции (7), будет содержать не менее одной точки в *G*-окрестности $\overline{m}_2$.

Доказательство. ♦ Пусть последовательные популяции решений имеют одинаковую мощность s. Популяцию P_1 составляет s точек, взятых в результате применения процедуры селекции из P^*. Требуется доказать, что среди этих s точек окажется хотя бы одна точка из $G(\bar{m}_2)$.

В результате скрещивания (5) к исходным s точкам из P_0 добавляется C_s^2 точек. Пусть $\bar{p}$ — какая-нибудь точка из этих C_s^2. По условию теоремы, в пространстве поиска существует только две точки минимума F. Следовательно, либо $\bar{p} \in \mathrm{G}(\bar{m}_1)$, либо $\bar{p} \in \mathrm{G}(\bar{m}_2)$, либо она принадлежит одной из точек максимума функции F, и не будет выбрана впоследствии в P_1 в результате селекции.

Для любой $\bar{p}$: $\bar{p} \in \mathrm{G}(\bar{m}_1)$ будет выполняться неравенство $F(\bar{p}_q) < F(\bar{p})$ в силу условия (8).

Для $\bar{p}$: $\bar{p} \in \mathrm{G}(\bar{m}_2)$ может выполняться как $F(\bar{p}_q) < F(\bar{p})$, так и $F(\bar{p}) \le F(\bar{p}_q)$.

Аналогичное рассуждение проводится и для результатов применения процедуры мутации.

Таким образом, точка из множества P^*, удовлетворяющая условию $\min\limits_{\bar{p} \in P^*} F(\bar{p})$, принадлежит $G(\bar{m}_2)$. Названное условие обеспечивает ее попадание в P_1 в результате селекции, что и требовалось доказать. ◇

Лемма 2. Пусть на подпространстве U задана гладкая функция F, подлежащая минимизации и имеющая две точки минимума. Пусть популяция P_0 содержит $s-2$ решения, — точки в G-окрестности локального минимума $\bar{m}_1$ и две точки в G-окрестности глобального минимума $\bar{m}_2$, $F(\bar{m}_2) < F(\bar{m}_1)$, причем для обеих этих точек $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$ выполняется условие

$$F(\bar{p}_j) < F(\bar{m}_1), j = 1, 2. \qquad (9)$$

Пусть между двумя точками $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$, принадлежащими $G(\bar{m}_2)$, можно провести прямую линию L, такую, что для отрезка L_{12} от точки $\bar{p}_1$ до $\bar{p}_2$ будет справедливо:

$$\forall\, \bar{p} \in L_{12} \Rightarrow \left(\bar{p} \in G(\bar{m}_2) \wedge F(\bar{p}) < F(\bar{m}_1)\right). \qquad (10)$$

Тогда через конечное число шагов популяция P_n, полученная из P_0 путем последовательного применения только скрещивания (5) и селекции (7), будет содержать точки только из G-окрестности глобального минимума $\bar{m}_2$.

Доказательство. ♦ Покажем, что результат скрещивания $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$ также лежит на отрезке L_{12} и удовлетворяет условию (10).

Пусть пространство U — k-мерное. Пусть $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$ лежат на прямой, задаваемой системой из $(k-1)$ уравнений:

$$\begin{cases} a_{11}p^1 + a_{12}p^2 + \ldots + a_{1k}p^k + a_{1(k+1)} = 0, \\ a_{21}p^1 + a_{22}p^2 + \ldots + a_{2k}p^k + a_{2(k+1)} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ a_{(k-1)1}p^1 + a_{(k-1)2}p^2 + \ldots + a_{(k-1)k}p^k + \\ \qquad\qquad + a_{(k-1)(k+1)} = 0. \end{cases} \qquad (11)$$

Точки $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$ удовлетворяют этой системе уравнений. Рассмотрим точку p^* — результат скрещивания $\bar{p}_1$ и $\bar{p}_2$ согласно операции (5). Покажем, что она удовлетворяет первому уравнению системы (11):

$$a_{11}\frac{\left(p_1^1 + p_2^1\right)}{2} + a_{12}\frac{\left(p_1^2 + p_2^2\right)}{2} + \ldots +$$

$$+ a_{1k}\frac{\left(p_1^k + p_2^k\right)}{2} + a_{1(k+1)} =$$

$$= \frac{1}{2}\left(a_{11}p_1^1 + a_{12}p_1^2 + \ldots + a_{1k}p_1^k\right) + \frac{1}{2}(a_{11}p_2^1 + a_{12}p_2^2 + \ldots$$

$$\ldots + a_{1k}p_2^k) + \left(\frac{a_{1(k+1)}}{2} + \frac{a_{1(k+1)}}{2}\right) = 0.$$

Аналогичным образом можно показать, что точка p^* удовлетворяет каждому из остальных уравнений системы. Таким образом, она принадлежит отрезку прямой L_{12} и, следовательно, для нее выполняется условие (10).

Таким же рассуждением доказывается, что условие (10) выполняется и для результата скрещивания любых двух точек, принадлежащих L_{12}.

Рассмотрим популяцию P_i, полученную в результате i-го шага алгоритма, состоящего только из скрещивания (5) и селекции (7). Пусть P_i составляет конечное число s точек. Пусть из них k^i точек принадлежат $G(\bar{m}_1)$ и ν^i точек принадлежат $G(\bar{m}_2)$, причем μ^i точек принадлежат $G(\bar{m}_2)$ и находятся на L_{12}, $\mu^i \geq 2$, а для $\tilde{\nu}^i$ точек $\bar{p}_{\tilde{\nu}i}$ выполняется $F\left(\bar{p}_{\tilde{\nu}i}\right) \leq \min\limits_{\mu i} F\left(\bar{p}_{\mu i}\right)$, $\tilde{\nu}^i \geq 0$. При этом $k^i > 0$, и соответственно $\nu^i < s$.

P_i^* таким образом будет состоять из $k^i + \nu^i + C^2_{ki+\nu i}$ точек. Пусть из них k^{*i} точек принадлежат $G(\bar{m}_1)$, а ν^{*i} точек — $G(\bar{m}_2)$, причем μ^{*i} из ν^{*i} находятся на L_{12}. Также $\tilde{\nu}^{*i} \geq 0$, $\tilde{\nu}^{*i} < \nu^{*i}$ точек из $G(\bar{m}_2)$ могут обеспечивать лучшее решение экстремальной задачи в смысле минимизации целевой функции F, чем лучшая точка из μ^{*i}, находящаяся на $L_{12,}$. Для каждой из этих $\tilde{\nu}^{*i}$ точек значение целевой функции будет находиться между $\min\limits_{\mu^{*i}} F(p)$ и $F(\bar{m}_2)$.

Производится селекция точек (7). Возможны следующие варианты:

а) $s \leq \tilde{\nu}^{*i} + \mu^{*i}$. В таком случае условия теоремы выполнены на (i+1)-м шаге и теорема доказана;

б) $s > \tilde{\nu}^{*i} + \mu^{*i}$. В таком случае в s точек новой популяции P_{i+1} попадает не меньше, чем $\mu^i + C^2_{\mu i}$ точек, находящихся на L_{12}, в силу условия (10). Поскольку $C^2_{\mu_i} \geq 1$, для следующей популяции P_{i+1} будет выполняться $\mu^{i+1} > \mu^i$.

Алгоритм до достижения п. *а*) проходит конечное число шагов в силу того, что s конечно. Таким образом, теорема доказана. ◇

Обозначим за U^t область допустимых значений координаты x^t подпространства U.

Теорема 1. Пусть подпространством U задана гладкая функция F, подлежащая минимизации и имеющая на U две точки минимума: локальный $\bar{m}_1$ и глобальный $\bar{m}_2$, причем $F(\bar{m}_2) < F(\bar{m}_1)$. Пусть популяция P_0 содержит только точки в G-окрестности локального минимума $\bar{m}_1$.

Пусть непрерывна плотность распределения случайной величины $\left(p^t + \xi\right)$ (см. формулу (6)) на t-й координате U^t подпространства U.

Тогда существует ненулевая вероятность того, что через конечное число шагов популяция P_n, полученная из P_0 путем последовательного применения операций скрещивания (5), мутации (6) и селекции (7), будет содержать точки только из G-окрестности глобального минимума $\bar{m}_2$.

Доказательство. ♦ В силу условия настоящей теоремы о плотности распределения случайной величины $\left(p^t + \xi\right)$, а также гладкости функции, существует ненулевая вероятность получить в результате мутации (6) точку $\bar{p}_q$ из $G(\bar{m}_2)$ такую, что $F(\bar{p}_q) < F(\bar{m}_1)$. После этого, в силу доказанной леммы 1, каждая следующая популяция, полученная на основе предыдущей, будет содержать не менее одной точки из $G(\bar{m}_2)$.

Обозначим размерность U как h. Рассмотрим произвольную окрестность точки $\bar{p}_q$ из $G(\bar{m}_2)$. Перечислим случаи присутствия в этой окрестности других точек из $G(\bar{m}_2)$:

нет точек из $G(\bar{m}_2)$;

ровно одна точка из $G(\bar{m}_2)$;

все точки из $G(\bar{m}_2)$ расположены на некоторой $(h - i)$-мерной проекции (линии), где $i = 1, h - 1$;

существует непустой h-мерный объем (площадь), состоящий из точек $G(\bar{m}_2)$ и включающий точку $\bar{p}_q$.

В силу того, что функция F — гладкая на подпространстве U по всем переменным, первые три варианта невозможны.

Также не равна нулю вероятность того, что в результате мутации (6) удастся получить вторую точку $\bar{p}_{q1}$ из $G(\bar{m}_2)$, находящуюся в том же выпуклом объеме (на этой площади) и удовлетворяющую условию

$$F\left(\overline{p}_{q1}\right) < F\left(\overline{p}_q\right);$$

такую точку, что между первой и второй можно провести отрезок прямой линии, каждая точка которого будет удовлетворять условию (10). Таким образом, возможно использовать доказанную лемму 2.

В условиях этой теоремы, в отличие от леммы 2, на популяции точек допускается операция мутации. Покажем, что в условиях настоящей теоремы после отыскания двух точек, между которыми можно провести такой отрезок прямой линии, что каждая его точка будет удовлетворять условию (10), алгоритм не будет нарушать процесс сходимости.

Пусть на i-м шаге популяция P_i состоит из:

k^i точек из $G(\overline{m}_1)$,

ν^i точек из $G(\overline{m}_2)$, в том числе μ^i точек из $G(\overline{m}_2)$, находящихся на одной прямой.

Тогда в результате операций скрещивания и мутации в расширенной популяции P_i^* будет:

k^{*i} точек из $G(\overline{m}_1)$;

ν^{*i} точек из $G(\overline{m}_2)$, в том числе μ^{*i} точек из $G(\overline{m}_2)$, находящихся на одной прямой, и $\tilde{\nu}^{*i}$ точек таких, что для любого $\overline{p}_a$ из множества этих точек значение $F(\overline{p}_a)$ будет находиться между $\min\limits_{\mu^{*i}} F\left(\overline{p}\right)$ и $F\left(\overline{m}_2\right)$.

В следующую популяцию P_{i+1} будет выбрано менее двух точек из набора в μ^{*i} (находящихся на одной линии) только в случае, если остальные $s-1$ точек — из набора $\tilde{\nu}^{*i}$. Тогда все s точек оказываются из $G(\overline{m}_2)$. В противном случае выполняется условие леммы 2.

Следовательно, не равна нулю вероятность того, что после конечного числа шагов популяция будет содержать точки только из $G(\overline{m}_2)$, что и требовалось доказать. ◇

Доказанная теорема легко может быть расширена на случай глобального оптимума и n локальных оптимумов на выпуклом пространстве поиска.

Решение прикладной задачи

Таким образом, на основе доказанных лемм и теоремы можно утверждать, что возможна практическая реализация задачи отыскания ведущих колебательных характеристик временного ряда (см. выражения (1), (2)) при помощи эволюционного алгоритма.

Проиллюстрируем решение задачи в указанной постановке, выделив ведущие колебательные характеристики зашумленного процесса.

Обратимся к прикладной задаче мониторинга нагрузок на корпус судна, идущего во льду или преодолевающего ледовую преграду. Эта задача актуальна в связи с необходимостью осуществления перевозок по Северному морскому пути и транспортировки добываемых в Арктике полезных ископаемых — нефти и газа. Мониторинг нагрузок такого типа осуществляется при помощи тензометрических датчиков, которые устанавливаются на корпусе судна. Данные от датчиков поступают непрерывно, в большом объеме и нуждаются в автоматической интерпретации.

Используем показания тензометрического датчика, установленного на обшивке корпуса научно-экспедиционного судна «Академик Федоров» (миделевой части в районе ледового пояса). Эти данные были получены во время летней экспедиции к Северному полюсу в 2005 году. Рассмотрим отрезок наблюдений, соответствующий двум секундам, сделанный во время преодоления судном ледового препятствия.

Построим периодограмму [1] для фрагмента ряда (рис. 2) и рассмотрим четыре частоты, которым соответствуют наибольшие значения периодограммы. В первых четырех строках таблицы приведены такие частоты и соответствующие им коэффициенты при функциях косинуса и синуса. На основе этих данных можно построить приближение к временному ряду.

Решим задачу приближения рассматриваемого фрагмента временного ряда при помощи эволюционного алгоритма. За неизвестные величины примем как значения частот, так и значения соответствующих им амплитуд. Найденные значения, минимизирующие функцию (2), приведены в последних четырех строках таблицы.

Сравним полученные результаты при помощи статистического исследования невязки соответствующих моделей и исходного временного ряда (см. таблицу). На рис. 3 представлены для сравнения как исходный временной ряд, так и результаты его приближения по обеим моделям.

Из приведенных на рис. 3 графиков видно, что значения частот и соответствующих амплитуд периодических компонент, подобранные пу-

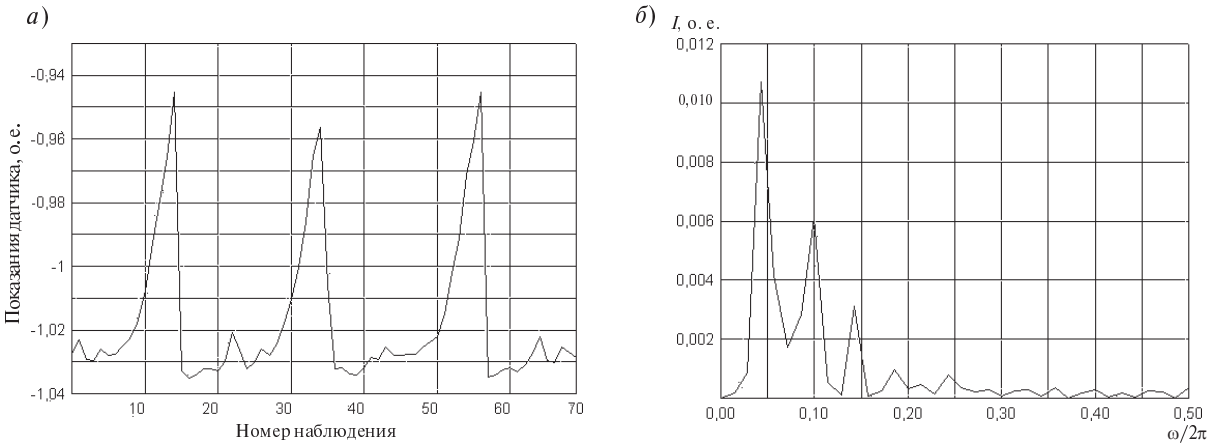


Рис. 2. Графическое представление нагрузки на корпус судна:
а — временной ряд показаний тензодатчика сопротивления (интервал наблюдений 50 мс);
б — его периодограмма

Результаты отыскания параметров ведущих колебательных характеристик по двум моделям

Модель	ω_i, рад	A_i, 10^{-3}	B_i, 10^{-3}	$I(\omega_i)$, о.е.	Исследование невязки	
					среднее	с.к.о.
Построение периодограммы	0,269	–14,13	10,32	0,010719	0	0,135
	0,359	7,61	–7,79	0,004151		
	0,628	–6,53	11,49	0,006110		
	0,898	4,47	–8,30	0,003110		
Эволюционный алгоритм	0,310	–16,4	–15,4	–	0,001	0,127
	0,613	0	15,7			
	1,402	0	2,2			
	2,473	0	0,8			

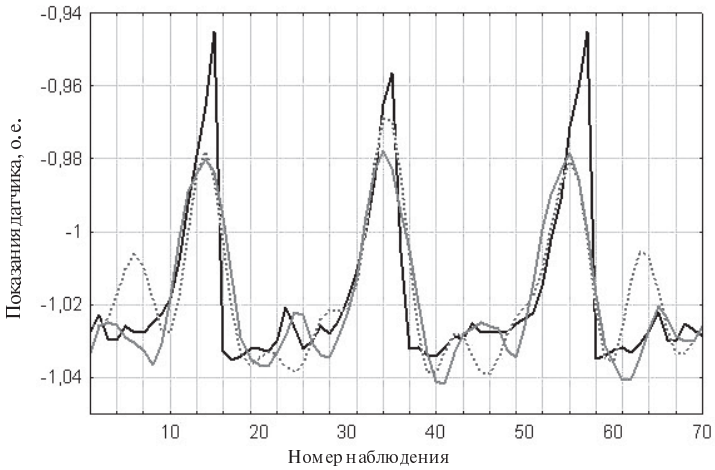


Рис. 3. Сравнение исходных данных (сплошная черная линия) с результатами отыскания ведущих колебательных характеристик по двум моделям: по максимальным значениям периодограммы (пунктир) и путем минимизации целевой функции (сплошная серая линия)

тем решения поставленной задачи оптимизации могут (в ряде случаев) давать более удовлетворительное приближение к исходным данным, чем указанные параметры, выборочно взятые из результатов разложения Фурье. Это объясняется тем, что при построении модели из большого числа компонент разложения Фурье требуется выбрать лишь их небольшое количество.

Итак, нами выдвинуто предложение использовать эволюционный алгоритм для отыскания ведущих колебаний наблюдаемого процесса, записанного в виде временного ряда. Для этого необходимо решить задачу минимизации функции, нелинейной по параметрам поиска. Сформулированный в данной статье эволюционный алгоритм, основанный на принципах генетических алгоритмов, способен находить на выпуклом замкнутом подпространстве U метрического пространства поиска искомую окрестность минимума функции.

Для эволюционного алгоритма доказываются леммы и теорема о достижении лучшего, чем стартовое, множества решений. Эффективность алгоритма продемонстрирована на примере решения практической задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дженкинс Г., Ваттс Д.** Спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1971. Вып.1. 316 с.

2. **Звягин П.Н., Звягин К.Н.** Компьютерное моделирование нормально распределенных случайных величин // Сб. докл. Всеросс. конф. ИММОД-2005. СПб.: Изд-во ЦНИИ ТС, 2005. С. 196–200.

3. **Макконелл Дж.** Основы современных алгоритмов. М.: Техносфера, 2004. 368 с.

4. **Рутковская Д., Пилиньский М., Рутковский М.** Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы. М.: Горячая линия — Телеком, 2004. 383 с.

5. **Michalewicz Z., Schoenauer M.** Evolutionary algorithms for constrained parameter optimization problems // Evolutionary Computation. 1996. Vol. 4, No.1. P.1–32.

6. **Mitchell M.** An introduction to genetic algorithms. Cambridge, Massachusetts: M. Mitchell. MIT Press, 1996. 205 c.

УДК 539.184.2

В.К. Иванов, М.А. Кулов

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АВТОИОНИЗАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ КРИПТОНА

Известно, что наружные ns^2-оболочки атомов благородных газов подвержены сильному воздействию со стороны электронов окружающих оболочек (см., например, [1–5] и ссылки там). Амплитуда фотоперехода из этих ns^2-оболочек обычно мала по сравнению с амплитудами переходов из np^6- и nd^{10}-оболочек, поэтому влияние динамической поляризуемости многоэлектронных оболочек во многом определяет парциальное сечение фотоионизации ns-электронов. В частности, под воздействием электронов наружных np^6-оболочек в парциальных сечениях фотоионизации ns^2-оболочек аргона, криптона и ксенона появляются околопороговый максимум и последующий за ним интерференционный минимум [1, 2], отсутствующие в одночастичных приближениях. В сечениях фотоионизации наружных np^6-оболочек дискретные переходы $ns \to (n+1)p$, $(n+2)p$, ... и т. д. образуют автоионизационные резонансы *window*-типа (окна прозрачности) [5–9], что также происходит благодаря сильному интерференционному взаимодействию дискретных возбуждений со сплошным спектром np-электронов. Однако в недавних экспериментальных и теоретических работах по определению сечений фотоионизации $3p$-электронов [10–13] в ионах изоэлектронной серии аргона было показано, что характер взаимодействия между ns- и np-электронами меняется коренным образом с увеличением заряда ядра. Оказалось, что форма резонансов резко меняется при переходе от нейтрального атома аргона к ионам K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} и Ti^{4+}.

Были обнаружены резкие изменения параметров автоионизационных профилей резонансов $3s \to np$, и в том числе формы резонансов, которая изменяется от окна прозрачности для нейтрального атома аргона до обычного профиля лоренцева типа для иона Ti^{4+}. Изменение формы профиля также наблюдается для иона Ca^{2+} вдоль его собственной серии резонансов $3s \to np$: первый $4p$-уровень проявляется в сечении очень слабо, а последующие $5p$, $6p$, ... и т. д. проявляются существенно сильнее, и их профиль меняет свою форму.

Расчеты [9, 10, 13] показали, что на амплитуды переходов $3s \to np$ помимо межканального взаимодействия (между дискретным переходом и переходами в непрерывный спектр) большое влияние оказывают процессы возбуждения двух электронов.

Как было показано для резонансов $3s \to np$ в аргоне и его изоэлектронной серии [9, 10, 13], величины и знаки амплитуд фотопереходов и взаимодействия между электронами сильно зависят от используемого приближения. Это связано с тем, что эти резонансы расположены в непосредственной близости от куперовского минимума для парциального сечения перехода $3s \to \varepsilon p$ (ε — энергия электрона в сплошном спектре) и их собственные одноэлектронные амплитуды малы. Если стартовать с одночастичного приближения, например приближения Хартри — Фока, то поправка в первом порядке теории возмущений по межэлектронному (межоболочечному) взаимодействию приводит к изменению знака и величины амплитуды фотоперехода $3s \to np$. Кроме того, необходимо учитывать многократные процессы последовательного перевозбуждения электронов и даже процессы с возбуждением двух электронно-дырочных пар одновременно. Величины нулевого и последующих приближений

также сильно зависят от положения энергии резонансов относительно куперовского минимума, поэтому большое значение имеет точное знание пороговых энергий и энергий дискретных возбуждений.

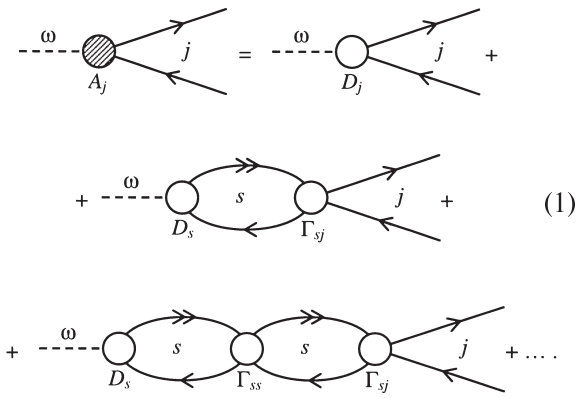
В данной работе в рамках теории многих тел предлагается внутренне согласованный метод вычисления амплитуд и сечений фотоионизации в окрестности таких слабых резонансов и определения параметров Фано их контуров.

Конкретные расчеты проводятся для резонансов $4s \to np$ вдоль изоэлектронной серии криптона. Нейтральный атом криптона, а также его изоэлектронные ионы — Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+} имеют замкнутую электронную структуру: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Поскольку электронная структура этих объектов идентична, представляет интерес, каким образом внешний (по отношению к электронной системе) заряд ядра, увеличивающийся вдоль серии $Kr^0 \to Rb^+ \to Sr^{2+} \to Y^{3+}$, влияет на динамическое поведение многоэлектронной системы в целом. Удобным процессом, позволяющим исследовать коллективное поведение электронов в атоме или ионе, является фотоионизация. Особый интерес представляет фотоотрыв внешних $4p$-электронов в окрестности энергии дискретных возбуждений внутренней $4s$-оболочки. Отклик многоэлектронной системы на изменение внешних параметров (заряд ядра, энергия фотона) проявляется в изменении профилей автоионизационных резонансов, связанных с этими дискретными переходами как вдоль серии резонансов в каждом из ионов, так и вдоль изоэлектронной последовательности. В работе прослежена роль различных многоэлектронных эффектов, в частности двухэлектронных процессов, на формирование этих резонансов.

В статье используется атомная система единиц ($\hbar = e = m = 1$), энергия измеряется в электрон-вольтах.

Параметры автоионизационных резонансов

Если рассмотреть процесс фотоионизации наружных электронов в окрестности дискретных возбуждений внутренних, то полную амплитуду A_j перехода в состояние j сплошного спектра в окрестности дискретного возбуждения s можно представить в виде последовательности диаграмм:



Здесь пунктирная линия соответствует налетающему фотону с энергией ω, сплошная линия со стрелкой направо (налево) — одноэлектронному состоянию частицы (дырки), а блоки — различным амплитудам, которые определяются без учета выделенного дискретного состояния s; D_j, D_s — амплитуды фотоперехода в сплошной спектр j и в дискретное состояние s; Γ_{ss}, Γ_{sj} — амплитуды эффективного взаимодействия дискретного состояния s самого с собой и со сплошным спектром j соответственно.

Это разложение обусловлено тем, что при таком разбиении дипольной амплитуды полюс, связанный с энергией дискретного возбуждения s, возникает только в рассечениях между блоками.

Если s представляет собой промежуточное дискретное состояние с энергией возбуждения ω_s, то полная амплитуда после суммирования последовательности (1) принимает вид:

$$A_j = D_j + \frac{N_s D_s \Gamma_{sj}}{\omega - \omega_s - i\Gamma_{ss}}. \qquad (2)$$

При этом полюс, связанный с обращением в нуль энергетического знаменателя при совпадении энергии налетающего фотона с энергией дискретного возбуждения, пропадает.

Для введенных амплитуд справедливы соотношения унитарности:

$$\begin{cases} \operatorname{Im}\Gamma_{ss} = -\pi \sum_j N_j \left|\Gamma_{sj}\right|^2; \\ \operatorname{Im} D_s = -\pi \sum_j N_j D_j \Gamma_{sj}, \end{cases} \qquad (3)$$

где N_s и N_j — множители, появляющиеся в результате выделения угловых частей в промежуточном состоянии (они равны 1/3 для заполненных оболочек), суммирование по j проводится по

всем сплошным спектрам возбуждения. Возводя выражение (2) в квадрат по модулю и принимая во внимание соотношения унитарности амплитуд (3), получаем формулу Фано [14] для сечения фотоионизации в окрестности единичного резонанса:

$$\sigma(\varepsilon)=\sigma_0\left(1-\rho^2+\rho^2\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2}\right), \qquad (4)$$

где $\varepsilon=2(\omega-\tilde{\omega}_s)/\gamma$ — безразмерная энергия отстройки от энергии резонанса, измеренная в его полуширинах $\gamma/2$. Последняя определяется мнимой частью матричного элемента Γ_{ss}:

$$\gamma=-2N_s\,\mathrm{Im}\,\Gamma_{ss}=2\pi\,N_s\sum_j N_j\left|\Gamma_{sj}\right|^2. \qquad (5)$$

Перенормированная резонансная энергия $\tilde{\omega}_s$ имеет вид:

$$\tilde{\omega}_s=\omega_s+N_s\,\mathrm{Re}\,\Gamma_{ss}. \qquad (6)$$

Параметры σ_0, q, ρ^2, входящие в формулу Фано (4), определяются через эффективные дипольные амплитуды D_j и D_s; σ_0 — полное сечение фотоионизации без учета резонанса:

$$\sigma_0=4\pi^2\alpha\omega\sum_j N_j\left|D_j\right|^2, \qquad (7)$$

где α — постоянная тонкой структуры, сечение измеряется в мегабарнах, а энергия — в ридбергах.

Профильный индекс q определяет форму профиля резонанса (порядок следования и величину пика и провала в сечении) и выражается через отношение реальной и мнимой частей амплитуды возбуждения дискретного уровня:

$$q=-\frac{\mathrm{Re}\,D_s}{\mathrm{Im}\,D_s}. \qquad (8)$$

Безразмерный параметр ρ^2 определяет долю непрерывного спектра, вовлеченного в интерференционный процесс:

$$\rho^2=\frac{2N_s\left(\mathrm{Im}\,D_s\right)^2}{\pi\Gamma\sum_j N_j\left|D_j\right|^2}. \qquad (9)$$

В случае одного континуума j параметр $\rho^2=1$, при этом весь непрерывный спектр вовлечен в интерференцию и сечение в окрестности резонанса проходит через нуль.

Для получения параметров резонансных линий в криптоноподобной серии необходимо вычислить амплитуды D_j, D_s, Γ_{ss} и Γ_{sj}.

Метод вычисления амплитуд

В качестве приближения первого порядка рассматривается приближение случайных фаз с обменом (ПСФО) [2], построенное на хартри-фоковском базисе одноэлектронных волновых функций и энергий. В рамках ПСФО приведенная дипольная амплитуда для перехода $nl\to n'l'$ определяется из интегрального уравнения [2, 15]:

$$\left\langle n'l'\left\|\hat{D}\right\|nl\right\rangle=\left\langle n'l'\left\|\hat{d}\right\|nl\right\rangle+\frac{1}{3}\left(\sum_{\substack{n_2l_2\ge F\\ n_1l_1\le F}}-\right.$$

$$\left.-\sum_{\substack{n_1l_1\le F\\ n_2l_2\ge F}}\right)\frac{\left\langle n_2l_2\left\|\hat{D}\right\|n_1l_1\right\rangle\left\langle n_1l_1,n'l'\left\|\hat{U}_1\right\|n_2l_2,nl\right\rangle}{\omega-E_{n_2l_2}+E_{n_1l_1}+i\delta\left(1-2\nu_{n_2l_2}\right)}, \qquad (10)$$

где $\delta\to 0$, $\left\langle n'l'\left\|\hat{d}\right\|nl\right\rangle$ — приведенный хартри-фоковский дипольный матричный элемент, E_{nl} — энергия состояния nl.

Множитель 1/3 появился вследствие суммирования по угловым частям, а суммы по nl во втором слагаемом означают суммирование и интегрирование по всем возбужденным состояниям частицы выше энергии Ферми и суммирование по состояниям дырок ниже энергии Ферми; ν_{nl} — ступенчатая функция:

$$\nu_{nl}=\begin{cases}0, & nl>F;\\ 1, & nl\le F.\end{cases} \qquad (11)$$

Объединенный приведенный матричный элемент $\left\langle n_1l_1,n'l'\left\|\acute{U}_1\right\|n_2l_2,nl\right\rangle$ определяется суммой прямого и обменного кулоновских матричных элементов:

$$\left\langle n_1l_1,n'l'\left\|\hat{U}_q\right\|n_2l_2,nl\right\rangle=$$

$$=2\left\langle n_1l_1,n'l'\left\|\hat{V}_q\right\|n_2l_2,nl\right\rangle-(2l+1)\times$$

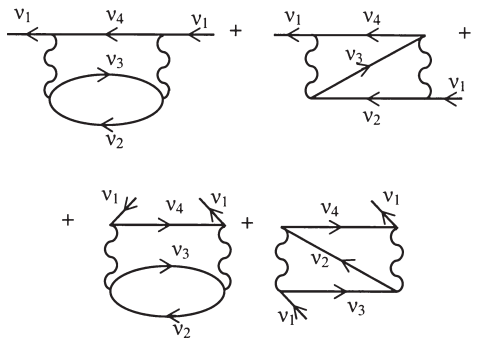
$$\times\sum_j(-1)^{l+j}\begin{Bmatrix} l_1 & q & l_2 \\ l' & j & l \end{Bmatrix}\left\langle n_1 l_1, n'l' \middle\| \hat{V}_q \middle\| nl, n_2 l_2 \right\rangle, \quad (12)$$

где множитель 2 появляется в результате суммирования по проекциям спина электрона. Индекс q у оператора кулоновского взаимодействия соответствует передаваемому при взаимодействии моменту импульса.

В конкретных вычислениях в рамках ПСФО амплитуды D_j и D_s определяются из уравнения (10), а Γ_{ss} и Γ_{sj} — из уравнения, ему аналогичного, где вместо дипольного матричного элемента $\left\langle n'l' \middle\| \hat{d} \middle\| nl \right\rangle$ стоит приведенный хартри-фоковский кулоновский матричный элемент $\left\langle n_1 l_1, n'l' \middle\| \hat{U}_1 \middle\| n_2 l_2, nl \right\rangle$. ПСФО учитывает взаимодействие различных каналов реакции, в частности воздействие окружающих оболочек на фотопроцессы в рассматриваемой, и хорошо описывает общее поведение сечения фотоионизации (см., например, [15]). Для криптона и его изоэлектронной последовательности под резонансными состояниями s подразумеваются дискретные переходы $4s \to np$; под состояниями сплошного спектра j — переходы $4p \to \varepsilon d$, εs. При вычислении всех амплитуд учитывается взаимодействие трех дипольных каналов: $4p \to nd$, ns и $4s \to np$. Влияние более глубокой $3d$-оболочки несущественно, так как для нее энергетический знаменатель в уравнении (10) достаточно велик. Для каждого из каналов учитываются четыре дискретных возбуждения и сплошной спектр.

Однако, несмотря на то, что ПСФО приводит к улучшению результатов одночастичных расчетов, резонансные параметры для аргоноподобной изоэлектронной серии, полученные в рамках ПСФО [9, 10], не согласуются с экспериментальными данными [11, 12]. Для нейтрального атома криптона ПСФО также дает неправильную форму резонансного профиля.

Для выхода за рамки ПСФО в первую очередь необходимо улучшить одночастичные волновые функции и собственные энергии основного и дискретных возбужденных состояний. Для этого в работе применяется подход, основанный на использовании уравнения Дайсона [16, 17]. С помощью хартри-фоковских волновых функций вычисляется собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина $\Sigma_E(\vec{r},\vec{r}')$, которая рассматривается как нелокальный поляризационный потенциал. Во втором порядке теории возмущений матричный элемент $\Sigma_E(\vec{r},\vec{r}')$, вычисляемый между состояниями ν_1, может быть представлен графически в следующем виде (для волновой функции связанного электрона):



(13)

Здесь волнистая линия соответствует кулоновскому взаимодействию $\left\langle \nu_1, \nu_3 \middle\| \hat{U}_q \middle\| \nu_4, \nu_2 \right\rangle$. Переданный момент пробегает все возможные значения (на практике можно ограничиться моментами до 4, поскольку матричные элементы более высокой мультипольности на несколько порядков меньше монопольных и дипольных слагаемых). Вычисленный потенциал подставляется в интегральное уравнение, вытекающее из уравнения Дайсона для собственно-энергетической части, в целях определения новой волновой функции ψ_{nl} и энергии E_{nl}:

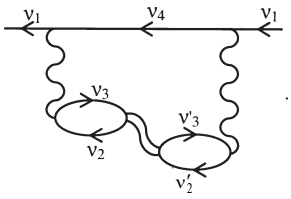
$$\hat{H}^{(0)}\psi_{nl}(\vec{r}) + \int \hat{\Sigma}_{E_{nl}}(\vec{r},\vec{r}')\psi_{nl}(\vec{r}')d\vec{r}' = E_{nl}\psi_{nl}(\vec{r}). \quad (14)$$

Здесь $\hat{H}^{(0)}$ — хартри-фоковский гамильтониан, $\hat{\Sigma}_E(\vec{r},\vec{r}')$ — динамический (зависящий от энергии) нелокальный потенциал.

Подстановка матричного элемента (13) в уравнение (14) означает, что состояние, описываемое новой волновой функцией ψ_{nl}, не является чисто одночастичным, а имеет примесь других, более сложных конфигураций. Энергии подправленных состояний в случае аргона и аргоноподобных ионов совпадают с экспериментальными значениями в пределах 0,1 – 0,5 эВ.

Полученные из уравнения (14) волновые функции используются при построении нового основного состояния и новых базисных функций возбужденного состояния, а затем для вычисления амплитуд и матричных элементов в рамках ПСФО. Таким образом, учитываются одновременно взаимодействие между каналами и влияние поляризационного потенциала остова на рассматриваемый электрон (приближение ПСФО + уравнение Дайсона).

В случае криптона и его изоэлектронной последовательности метод уравнения Дайсона был применен для коррекции волновых функций и энергий электронов 4*s* и 4*p*. При этом учитывался вклад в поляризационный потенциал электронов оболочек 3*d*, 4*s* и 4*p*. Особый интерес представляет энергия 4*s*-электрона, поскольку именно от нее зависит энергетическое положение автоионизационного резонанса. Учет динамической поляризации приводит к "всплыванию" 4*s*-уровня во всей серии (для 4*s*-электронов криптона $E_{ХФ} = -31{,}37$ эВ, $E_{УД} = -28{,}04$ эВ, $E_{эксп} = -27{,}51393$ эВ [18]), что характерно для внутренних оболочек атомов [15]. Для дальнейшего улучшения согласия экспериментального и рассчитанного значений энергии необходимо учесть следующие порядки теории возмущений при построении поляризационного потенциала в уравнении (14). Так, помимо диаграмм с возбуждением одного электрона ($\nu_2 \to \nu_3$ в диаграммах (13)) необходимо учесть, например, последовательность "перевозбуждений" вида:

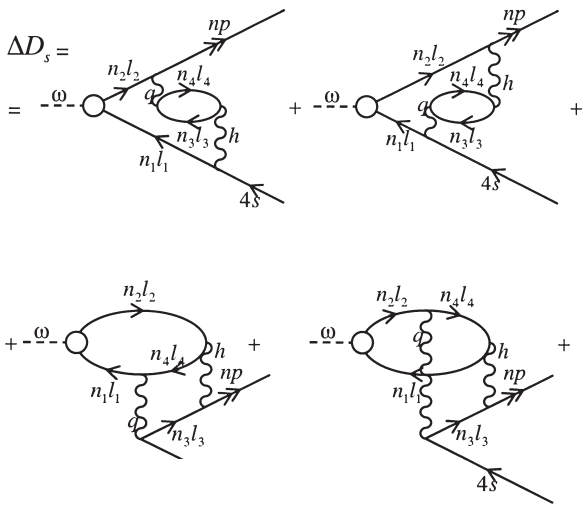


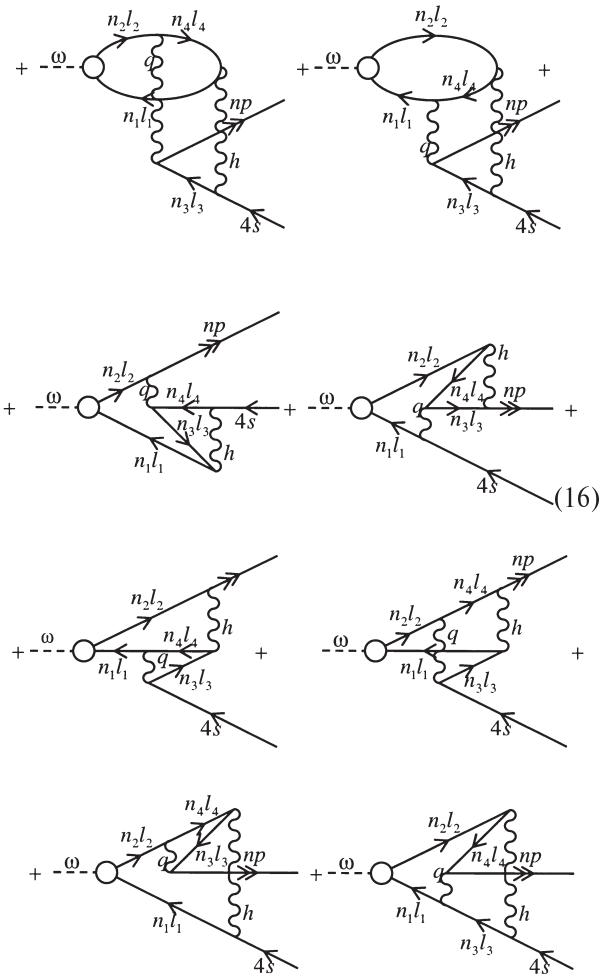
(15)

Здесь "лентой" обозначено эффективное взаимодействие каналов $\nu_2 \to \nu_3$ и $\nu'_2 \to \nu'_3$ в рамках ПСФО.

Процессы с участием более одной возбужденной пары в поляризационной части диаграммы уменьшают вклад первого порядка. Учет таких процессов реализуется путем искусственного ослабления вклада первого порядка в поляризационный потенциал за счет введения уменьшающих множителей. Более точные теоретические значения энергии перехода могут быть получены, например, при помощи учета многоконфигурационного взаимодействия [19]. Поскольку форма резонансов чрезвычайно чувствительна к конкретному положению энергии возбуждения, энергии возбуждения подбирались достаточно близкими к их экспериментальным значениям (для Kr^0, Rb^+, Sr^{2+} [19]) или значениям, рассчитанным многоконфигурационным методом (для Y^{3+}). При этом одноэлектронные волновые функции перенормировывались с учетом точных энергий. Однако даже точный учет энергии возбуждений как в волновых функциях, так и в самих матричных элементах по-прежнему не позволяет получить правильную форму резонансов в приближении ПСФО, построенном на новом базисе.

Ранее в работе [9] по фотоионизации аргона было показано, что к $3s^{-1}\,np$-состоянию сильно примешивается близкое по энергии дискретное двухэлектронное $3p^{-2}3d^{1}np^{1}$-состояние, учет которого решающим образом влияет на ширину и *q*-параметр резонанса $3s \to 4p$. Позже при исследовании аргоноподобной серии ионов [10, 13] оказалось, что для корректного теоретического описания амплитуд D_s, Γ_{ss} и Γ_{sj} необходимо учитывать вклад двухэлектронных переходов в сплошной спектр. В данной работе двухэлектронные корреляции учитываются в рамках многочастичной теории возмущений. При этом наиболее существенные двухэлектронные поправки к амплитуде D_s во втором порядке по кулоновскому взаимодействию для изоэлектронной серии криптона могут быть представлены в следующем виде:





Здесь круг в вершинной части амплитуды соответствует учету всех корреляций в рамках ПСФО (за исключением рассматриваемого перехода $4s \to np$), по всем частичным и дырочным состояниям проводится суммирование и интегрирование; q и h — переданные орбитальные моменты. Весь набор диаграмм можно получить из любой диаграммы, выделенной из последовательности (16) путем перестановки очередности кулоновских взаимодействий во времени и путем обмена в каждом парном взаимодействии волновых функций электронов и (или) дырок. Аналитическое выражение для поправки к амплитуде, соответствующее первой диаграмме и диаграммам, полученным из нее только при помощи обмена, имеет вид

$$\Delta D_s^{(1)} = \sum_{\substack{q,l_1,l_2,\\ l_3,l_4}} \left(\frac{(-1)^q}{2q+1} \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ l_1 & l_2 & q \end{Bmatrix} I_1(q,n_il_i) + \right.$$

$$\left. + \sum_h (-1)^{l_5+l_6+1} \begin{Bmatrix} q & l_2 & l_4 \\ l_1 & h & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & q & h \\ l_3 & 0 & 1 \end{Bmatrix} I_2(q,h,n_il_i) \right), \quad (17)$$

где интегралы $I_{1,2}$ зависят от всех волновых функций:

$$I_1(q,n_il_i) = \sum_{\substack{n_2l_2,n_4l_4>F\\ n_1l_1,n_3l_3\le F}} \frac{B}{(\omega - E_2 + E_1)(\omega - E_4 - E_{np} + E_3 + E_1)}, \quad (18)$$

где $B = \langle n_2l_2 \| \hat{D} \| n_1l_1 \rangle \langle n_4l_4, np \| \hat{V}_q \| n_3l_3, n_2l_2 \rangle \times$

$$\times \langle n_1l_1, n_3l_3 \| \hat{U}_q \| 4s, n_4l_4 \rangle;$$

$$I_2(q,h,n_il_i) = \sum_{\substack{n_2l_2,n_4l_4>F\\ n_1l_1,n_3l_3\le F}} \frac{A}{(\omega - E_2 + E_1)(\omega - E_4 - E_{np} + E_3 + E_1)},$$

где $A = \langle n_2l_2 \| \hat{D} \| n_1l_1 \rangle \langle n_4l_4, np \| \hat{V}_q \| n_3l_3, n_2l_2 \rangle \times$

$$\times \langle n_1l_1, n_3l_3 \| \hat{U}_h \| n_4l_4, 4s \rangle.$$

Аналогичные выражения могут быть записаны для других членов диаграммы (16).

Двухэлектронные поправки для эффективного взаимодействия Γ_{sj} записываются аналогичным образом, только блоки с фотонной вершиной заменяются матричными элементами эффективного электронного взаимодействия, полученными в приближении ПСФО.

Процессы, рассмотренные в (16), можно представить как динамическую экранировку межэлектронного взаимодействия, поскольку, в отличие от ПСФО, здесь взаимодействие возбужденного электрона с собственной дыркой происходит не напрямую, а через возбуждение второй электронно-дырочной пары. Данные процессы носят также название "взаимодействие два электрона — две дырки" [20]; их вклад в амплитуды "сильных" переходов из внешней $4p$-оболочки в непрерывный спектр мал на фоне амплитуд, получаемых для данных переходов в рамках ПСФО. Однако амплитуды квазидискретного возбуждения внутренней оболочки с учетом экранировки (особенно в случае возбуждения "сильного" перехода в промежуточном состоянии) становятся сравнимыми с амплиту-

дами “слабого” возбуждения $4s \to np$, что приводит к значительному изменению полной амплитуды этого возбуждения. Такое сильное влияние процессов экранирования на амплитуду дискретного возбуждения связано с прохождением значения этих амплитуд в ПСФО через нуль в области резонансных энергий (куперовский минимум). Поэтому профиль автоионизационного резонанса после включения экранировочных поправок к амплитудам претерпевает серьезные изменения. Учет следующих порядков многочастичной теории возбуждений (например, с тремя возбужденными парами одновременно) для возбуждения $4s$-электронов уже не столь значителен, так как даже для “сильных” возбуждений во всех промежуточных состояниях дополнительный энергетический знаменатель значительно уменьшает вклад таких процессов.

Таким образом, для адекватного описания сечения фотоионизации внешних электронов в окрестности автоионизационных резонансов необходимо учесть поправки, связанные с динамической экранировкой (только для амплитуд возбуждения внутреннего электрона в квазидискретные состояния), в то время как для вычисления сечения вне резонансного диапазона можно по-прежнему пользоваться приближением ПСФО, хорошо зарекомендовавшим себя ранее [2, 10, 20]. Конкретные расчеты параметров автоионизационных резонансов в изоэлектронной последовательности криптона проводятся при помощи комплекса вычислительных программ в несколько этапов.

Первый этап — нахождение волновых функций, учитывающих поляризацию электронного остова (приближение уравнения Дайсона). Сначала основное состояние электронной системы атома или иона определяется в самосогласованном поле Хартри — Фока, а набор возбужденных волновых функций $\varphi^{N(LS)}(\vec{r})$ дискретного и непрерывного спектров находится в поле замороженного остова [15] с дыркой, откуда осуществляется переход. Затем с помощью хартри-фоковских волновых функций рассчитывается поляризационный потенциал (13) с уменьшающими поправками, подставляется в интегральное уравнение (14), из которого находятся новые волновые функции и энергии основного состояния. В новом поле замороженного остова снова определяются волновые функции возбужденных состояний. Далее волновые функции и энергии дискретных возбужденных состояний $4s \to np$ снова исправляются методом уравнения Дайсона, поскольку точное значение энергии возбуждения и энергетическое положение относительно нее куперовского минимума амплитуд фотовозбуждения сильно влияют на резонансные профили.

Второй этап — вычисление дипольных амплитуд и эффективных матричных элементов взаимодействия электронов с помощью уравнений (10) – (12) как на массовой поверхности, так и вне нее. Эти данные используются для вычисления параметров, входящих в уравнения (4) – (9), в результате чего получаются сечение и параметры контуров линий в приближении ПСФО + + уравнение Дайсона.

Третий этап — определение двухэлектронных поправок к дипольным амплитудам и эффективным матричным элементам взаимодействия. При помощи матричных элементов вне массовой поверхности, полученных в рамках ПСФО, вычисляются интегралы (16) – (18) и находятся все полные амплитуды фотовозбуждения и межэлектронного взаимодействия в приближении ПСФО + уравнение Дайсона + динамическая экранировка. Эти данные используются для корректировки параметров, полученных из уравнений (4), (5), (8), (9), после чего строятся профили сечения фотоионизации в окрестности автоионизационных резонансов.

Обсуждение результатов расчета

Атом криптона. В приближении Хартри — Фока без учета спина электрона были получены следующие энергии $4s$ и $4p$-электронов: $E_{4s\,\text{ХФ}} = -31{,}37$ эВ, $E_{4p\,\text{ХФ}} = -14{,}26$ эВ. Решение уравнения (14) с поляризационным потенциалом (13) привело к увеличению энергий обоих уровней: $E_{4s\,\text{УД}} = -28{,}04$ эВ, $E_{4p\,\text{УД}} = -13{,}80$ эВ. Энергии сдвигаются в сторону экспериментальных значений, однако для $4p$-оболочки вклад поляризации переоценен, а для $4s$-оболочки полученная энергия по-прежнему меньше экспериментальной. Положение энергии электрона $4s$ определяет положение резонанса. В то же время, амплитуда дискретного возбуждения $4s \to np$ сильно зависит от энергии перехода, поскольку энергетический диапазон резонансов попадает в область смены знака действи-

тельной и мнимой частей амплитуды дискретного возбуждения. Поэтому энергия 4*s*-оболочки была исправлена с учетом оценок остаточного поляризационного потенциала (15) так, что отличие от экспериментального значения не превышает 0,01 эВ ($E_{4s} = -27{,}51$ эВ). Кроме того, энергия возбуждений $4s \to np$ также была исправлена методами уравнения Дайсона.

Расчет сечения фотоионизации проводился двумя способами: в форме длины (*r*-форма) и в форме скорости (∇-форма). Теоретически доказано, что в рамках ПСФО, построенного на хартри-фоковском базисе волновых функций обе формы сечения должны совпадать. Однако введение в рассмотрение поляризационных процессов приводит к некоторому различию кривых, полученных в разных формах. На рис. 1. представлены результаты расчета сечения фотоионизации 4*p*-электронов атома криптона в окрестности первого ($4s \to 5p$) резонанса. Расчет проводился в рамках приближений ПСФО + + уравнение Дайсона и ПСФО + уравнение Дайсона + динамическая экранировка (*r*- и ∇-формы). После учета динамической экранировки согласие различных форм сечения несколько улучшается, поэтому в дальнейшем на графиках используется его среднее арифметическое значение между полученными в двух формах. В рамках ПСФО первый резонанс имеет форму широкого антисимметричного пика с максимумом сечения, превышающим 100 Мбарн. Включение в расчет взаимодействия "два электрона — две дырки" изменяет форму резонансного профиля на практически симметричный провал. На рис. 2 представлены первые четыре резонанса с учетом и без учета динамической экранировки. Последовательность широких и высоких пиков в ПСФО превращается в небольшие резонансы с более ярко выраженными провалами. При переходе от резонанса $4s \to 7p$ к резонансу $4s \to 8p$ изменяется порядок следования минимума и максимума в сечении. Это связано с изменением знака действительной части амплитуды дискретного возбуждения.

На рис. 3 представлены рассчитанное нами среднее значение сечения фотоионизации $\sigma = (\sigma_r + \sigma_\nabla)/2$ в зависимости от энергии фотона и соответствующая нормированная экспериментальная зависимость сечения фотопоглощения [19]. Видно, что учет динамической экранировки значительно улучшает согласие с экспериментальными данными. Наблюдаемая сложная структура первого резонанса связана с наложением другого резонанса с двойным возбуждением 4*p*-электронов и спин-орбитальным расщеплением уровней $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$. Для следующих резонансов в криптоне, а также для ионов изоэлектронной последовательности криптона влияние этих факторов несущественно. Основной вклад в поправку к амплитуде D_s вносят диаграммы (16), где в качестве промежуточных дырочных состояний выступает дырка в 4*p*-оболочке, а среди состояний выше уровня

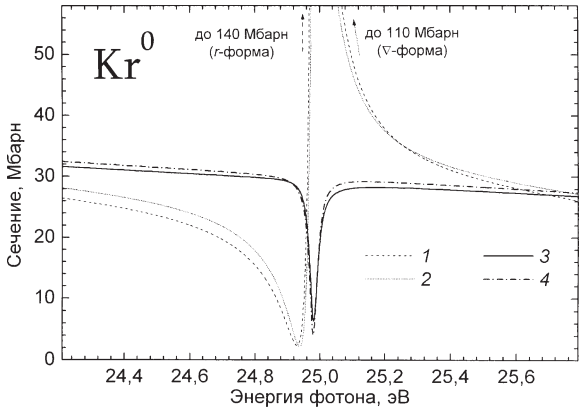


Рис.1. Автоионизационный резонанс $4s \to 5p$ в сечении фотоионизации σ атома Kr^0. Результаты вычислений: *1*, *2* — в рамках ПСФО + уравнение Дайсона в форме длины (*r*) и скорости (∇); *3*, *4* — то же с учетом динамической экранировки

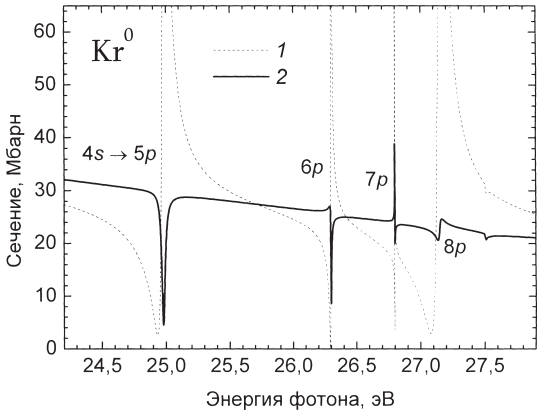


Рис. 2. Влияние динамической экранировки на сечение фотоионизации атома Kr^0 в окрестности автоионизационных резонансов $4s \to np$; расчеты выполнены в рамках ПСФО + + уравнение Дайсона без учета (*1*) и с учетом (*2*) динамической экранировки

Ферми — дискретные функции nd и непрерывный спектр εd. Как и следовало ожидать, “сильный” канал $4p \to \varepsilon d$ и здесь оказывает наибольшее влияние.

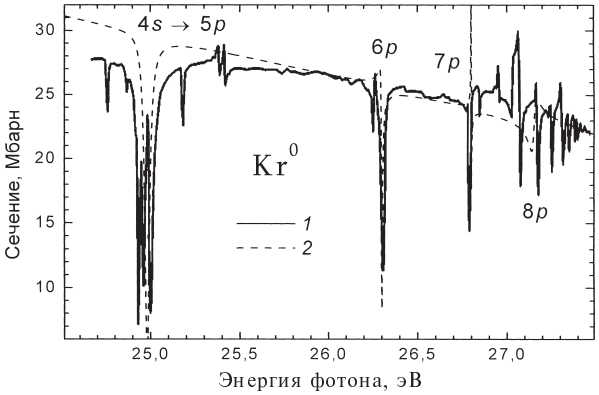


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных (*1*) [19] с результатами вычислений в рамках ПСФО + уравнение Дайсона с учетом динамической экранировки (*2*) в сечении фотоионизации атома Kr^0

Параметры резонансов в приближении ПСФО + уравнение Дайсона и ПСФО + уравнение Дайсона + динамическая экранировка для атома Kr^0 представлены в таблице. Абсолютная величина параметра q растет с увеличением энергии дискретного возбуждения, и резонансы приобретают более ярко выраженные пики. В то же время параметр ρ^2 уменьшается с ростом n, следовательно амплитуда отклонения сечения от фонового уровня снижается. Для $n \geq 8$ энергии возбуждений становятся слишком близкими друг к другу, поэтому описывать резонансы как одиночные возбуждения в непрерывном спектре невозможно. При переходе к положительным ионам за счет дополнительного кулоновского притяжения ядра энергетические расстояния между резонансами увеличивается, следовательно резонансы лучше разрешены.

Ион рубидия. Сечение фотоионизации $4p$-электронов иона рубидия в окрестности автоионизационных резонансов представлено на рис. 4, *а*; значения резонансных параметров для этого иона — в таблице. В приближении ПСФО резонансы имеют форму острых высоких пиков и величина сечения в резонансе снова переоценена. С учетом динамической экранировки характер резонансов меняется: вся серия имеет форму неглубоких окон прозрачности. Значение параметра q для всех резонансов серии положительно, что приводит к образованию небольших пиков в сечении сразу за провалом в резонансе.

Параметры автоионизационных резонансов для изоэлектронной серии криптона $4s \to np$

Уровень энергии		Рассчитанные резонансные параметры в двух приближениях							Экспериментальные параметры [19]		
		ПСФО				ПСФО+экранировка					
n	ω_s, эВ		q	γ, мэВ	ρ^2	q	γ, мэВ	ρ^2	q	γ, мэВ	ρ^2
$4s \to np$, Kr^0											
5	24,98	r	2,15	46,6	0,84	−0,069	31,4	0,84	–	–	–
		∇	1,78		0,87	−0,006		0,86			
6	26,34	r	2,62	5,38	0,91	−0,57	6,06	0,71			
		∇	2,29		0,91	0,017		0,75			
7	26,80	r	3,41	0,56	0,57	−2,81	0,99	0,24			
		∇	3,49		0,68	−0,40		0,28			
8	27,15	r	2,52	63,6	0,96	0,98	19,6	0,11			
		∇	1,77		0,96	0,77		0,11			
$4s \to np$, Rb^+											
5	35,71	r	5,81	4,35	0,92	0,18	93,2	0,39	0,24±0,06	90±30	0,40±0,10
		∇	5,30		0,92	0,27		0,35			
6	39,44	r	4,52	0,05	0,35	0,25	16,8	0,23	–	–	–
		∇	35,9		0,37	0,28		0,22			
7	40,95	r	−40,6	0,08	0,10	0,38	5,9	0,20			
		∇	−31,4		0,09	0,33		0,19			
8	41,70	r	108,6	0,02	0,03	0,77	2,3	0,19			
		∇	62,4		0,04	0,54		0,18			

Окончание табл.

Уровень энергии		Рассчитанные резонансные параметры в двух приближениях							Экспериментальные параметры [19]		
		ПСФО				ПСФО+экранировка					
n	ω_s, эВ		q	γ, мэВ	ρ^2	q	γ, мэВ	ρ^2	q	γ, мэВ	ρ^2
$4s \to np$, Sr^{2+}											
5	46,89	r	−4,88	6,59	0,65	0,19	56,3	0,23	0,28±0,07	80±30	0,22±0,05
		∇	−3,62		0,64	0,14		0,23			
6	53,70	r	−1,91	8,00	0,43	−0,60	69,6	0,08	–	–	–
		∇	0,06		0,44	−0,58		0,08			
7	56,50	r	6,48	7,19	0,24	−17,1	5,9	0,08			
		∇	3,72		0,34	−7,90		0,11			
8	58,82	r	14,6	122,7	0,57	17,4	60,6	0,07			
		∇	6,89		0,54	8,40		0,06			
$4s \to np$, Y^{3+}											
6	69,41	r	4,02	30,1	0,25	−10,8	13,6	0,018	–	–	–
		∇	5,58		0,22	−9,66		0,016			
7	73,90	r	8,07	18,0	0,12	−26,0	5,43	0,0068			
		∇	10,96		0,10	−25,0		0,0054			
8	76,36	r	12,01	11,3	0,08	−44,8	3,12	0,0034			
		∇	16,44		0,06	−45,2		0,0025			

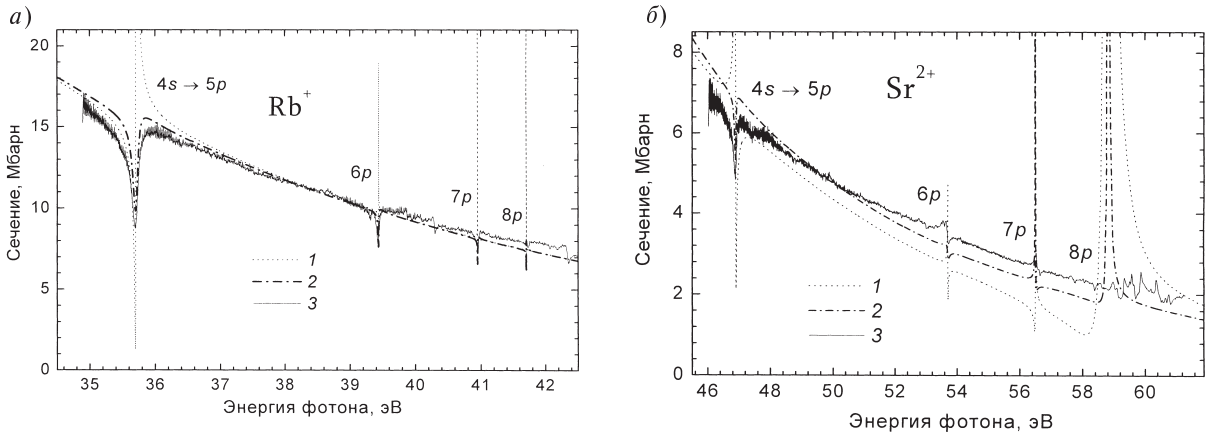


Рис. 4. Сравнение результатов вычислений сечений фотоионизации в рамках ПСФО + + уравнение Дайсона (*1*) и с учетом динамической экранировки (*2*) с экспериментальными данными [19] (*3*) для ионов Rb^+ (*а*) и Sr^{2+} (*б*)

С увеличением главного квантового числа растет абсолютное значение параметра q и пики становятся более заметными на фоне минимумов. Однако уменьшающееся значение параметра ρ^2 делает резонансы с высоким значением n плохо наблюдаемыми экспериментально. Ширина резонансов с учетом процессов взаимодействия два электрона — две дырки превышает результат, полученный в ПСФО, на два порядка. Это связано с тем, что в рамках ПСФО матричные элементы взаимодействия имеют минимум в резонансной области энергий и следующий порядок вносит ощутимый вклад в ширину.

После включения в рассмотрение процессов динамической экранировки рассчитанная форма первых двух резонансов хорошо согласуется с экспериментальными данными [19]. Более подробно сечение фотоионизации для резонансов $4s \to 5p$ и $4s \to 6p$ представлено на рис. 5,*а*. Величина экспериментально полученного сечения фотопоглощения нормирована вне резонансной области, где сечение фотоионизации хорошо опи-

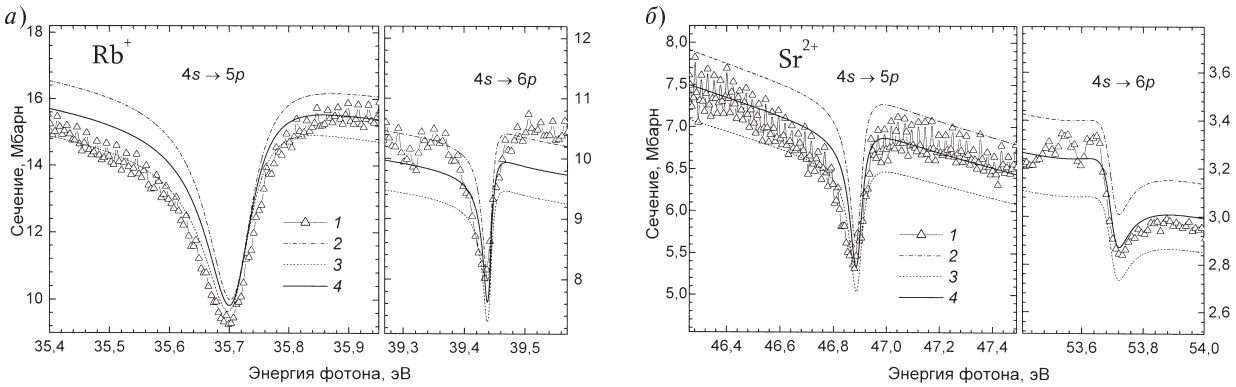


Рис. 5. Автоионизационные резонансы $4s \to 5p$ и $4s \to 6p$ в сечениях фотоионизации Rb^+ (*а*) и Sr^{2+} (*б*). *1* — эксперимент [19]; *2* и *3* — результаты расчетов в рамках ПСФО + + уравнение Дайсона + динамическая экранировка в форме длины (*r*) и скорости (∇); *4* — усредененный результат $(\sigma_r + \sigma_\nabla)/2$

сывается в рамках ПСФО. Удовлетворительное согласие теоретических и экспериментально наблюдаемых данных подтверждает определяющую роль именно взаимодействия два электрона — две дырки: предыдущий порядок многочастичной теории возмущений (ПСФО) дает совершенно неверную зависимость для сечения; следующие порядки, в силу своей малости, могут только незначительно влиять на форму профилей, не меняя картину кардинальным образом.

Ионы стронция и иттрия. Сечение фотоионизации $4p$-электронов для иона Sr^{2+}, рассчитанное теоретически и полученное экспериментально [19], представлено на рис. 4,*б*; параметры резонансных профилей — в таблице. Первые два резонанса более подробно представлены на рис. 5,*б*. Рассчитанные зависимости сечения хорошо согласуются с экспериментальным результатом. При переходе от резонанса $4s \to 5p$ к резонансу $4s \to 6p$ параметр q меняет знак, и порядок чередования минимума и максимума в сечении меняется. Это связано с обращением в нуль действительной части амплитуды дискретного возбуждения. Ширины первых резонансов с учетом динамической экранировки на порядок превышают значения, полученные в ПСФО, и приближаются к экспериментальным. Энергия резонанса $4s \to 8p$ попадает за порог двойной ионизации иона Sr^{2+} ($I\left\{(4p^5)^2 P_{3/2}\right\} = 58{,}52$ эВ [19]), поэтому в экспериментальной зависимости наблюдается немонотонная структура, а рассчитанное сечение даже с учетом экранировки сильно отличается от наблюдаемого.

На рис. 6 представлены первые два резонанса ($4s \to 6p$ и $4s \to 7p$) для иона Y^{3+}. Рассчитанная энергия дискретного возбуждения $4s \to 5p$ $E_{4s \to 5p} = 59{,}5$ эВ попадает в область под порогом ионизации $4p$-оболочки — $I_{4p} = 61{,}8$ эВ, поэтому данный резонанс в сечении не наблюдается. Остальные резонансы в рамках ПСФО носят характер практически симметричных пиков. Учет взаимодействия два электрона — две дырки приводит к снижению ширины и высоты пиков, а также к смене знака параметра q. Его абсолютные значения достигают достаточно больших значений, что свидетельствует о близости особой точки обращения в нуль мнимой части амплитуды дискретного возбуждения.

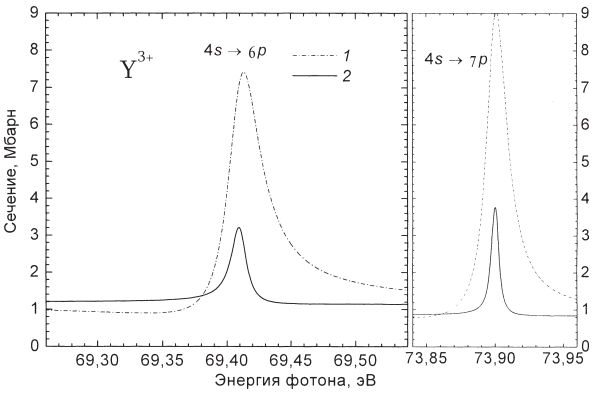


Рис. 6. Влияние динамической экрананировки на сечение фотоионизации иона Y^{3+} в окрестности автоионизационных резонансов $4s \to 6p$ и $4s \to 7p$. Результаты вычислений: *1* — без учета и *2* — с учетом экранировки для усредненного сечения $(\sigma_r + \sigma_\nabla)/2$

При рассмотрении всей изоэлектронной последовательности ионов можно заметить, что учет экранировочных поправок приводит к уменьшению параметра ρ^2 в каждом отдельном ионе. Это свидетельствует об ослаблении влияния дискретного возбуждения на ионизацию внешнего электрона за счет дополнительного канала распада с возбуждением второй электронно-дырочной пары. В ионах рубидия и стронция ширина первых двух резонансов с учетом взаимодействия два электрона — две дырки увеличивается на порядки по сравнению с величинами, полученными в ПСФО. Это свидетельствует о значительном снижении времени жизни квазидискретного состояния, а следовательно, и о преобладании механизма распада через возбуждение второй электронно-дырочной пары над прямым распадом. Знак параметра q в нейтральном криптоне остается неизменным для первых трех резонансов, в ионе рубидия остается неизменным и положительным, в ионе стронция меняется сразу после первого резонанса, а в ионе иттрия все значения сильно отрицательны. Таким образом, влияние поля ядра приводит к смещению особых точек (обращения в нуль действительной и мнимой частей амплитуды) ближе к порогу ионизации $4p$-оболочки. Как и следовало ожидать, с ростом кулоновского взаимодействия электронов с ядром в серии $Kr^0 \to Rb^+ \to Sr^{2+} \to Y^{3+}$ резонансы становятся менее выраженными, т. е. влияние межэлектронных корреляций ослабевает. Однако форма автоионизационных резонансов в ионах по-прежнему определяется правильным выбором именно многоэлектронных процессов, учитываемых при построении теоретической модели, и только совместный учет процессов динамической поляризуемости (ПСФО), динамической поляризации (уравнение Дайсона) и динамической экранировки (взаимодействие два электрона — две дырки) позволяет адекватно описать имеющиеся экспериментальные данные.

Итак в данной статье представлен теоретический метод, позволяющий *ab initio* описывать сечения фотоионизации в окрестности автоионизационных резонансов. Проведен анализ вклада различных многоэлектронных процессов в формирование резонансов на примере изоэлектронной серии криптона. Оказалось, что определяющий вклад в резонансные эффекты вносят динамические процессы с участием двух одновременно возбужденных электронно-дырочных пар, хотя при рассмотрении сечения фотоионизации вдали от энергий дискретных возбуждений влиянием этих процессов можно пренебречь.

Полученные в различных приближениях параметры автоионизационных резонансов $4s^24p^6 \to 4s^14p^6np^1$ для изоэлектронной серии $Kr^0 \to Rb^+ \to Sr^{2+} \to Y^{3+}$ позволяют проследить последовательный вклад эффектов динамической поляризуемости (ПСФО), динамической поляризации (уравнение Дайсона) и динамической экранировки (взаимодействие два электрона — две дырки) в формирование квазидискретных состояний и их распад. При этом в ионах, как и в нейтральном атоме Kr^0, многоэлектронные процессы играют определяющую роль при фотоионизации как внешних, так и внутренних электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.** Межоболочечные и межподоболочечные эффекты при фотоионизации атомов // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1537–1549.

2. **Амусья М.Я., Иванов В.К.** Межоболочечное взаимодействие в атомах // УФН. 1987. Т. 152, вып. 2. С. 185–230.

3. **Schmidt V.** Photoionization of atoms using synchrotron radiation // Rep. Prog. Phys. 1992. Vol. 55. P. 1483 – 1659.

4. **Schartner K.-H., Möbus B., Lenz P.** et al. Observation of resonances in the Ar-3*s* photoionization cross section // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 2744–2747.

5. **Sorensen S.L., Eberg T., Tulkki J.** et al. Argon 3*s* autoionization resonances // Phys. Rev. 1994. Vol. A 50. P. 1218 – 1230.

6. **Codling K., Madden R.P.** Resonances in the photoionization continuum of Kr and Xe // Phys. Rev. A. 1971. Vol. 4. P. 2261–2263.

7. **Burke P.G., Taylor K.T.** R-matrix theory of photoionization. Application to neon and argon // J. Phys. B. 1975. Vol. 8. P. 2620–2639.

8. **Ederer D.** Cross-section profiles of resonances in the photoionization continuum of krypton and xenon (600–400 Å) // Phys. Rev. A. 1971. Vol. 4. P. 2263–2270.

9. **Amusia M.Ya., Kheifets A.S.** The influence of "two-electron-two-hole" excitations on the $3s^{-1}4p$ auto-

ionization profile in Ar atoms // Phys. Lett. A. 1981. Vol. 82. P. 407–411.

10. **Van Kampen P., O'Sullivan G., Ivanov V.K.** et al. Dramatic changes in the 3*s* autoionization process at the beginning of the ArI sequence // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 3082–3085.

11. **Kjeldsen H., Folkmann F., Knudsen H.** et al. Absolute photoionization cross section of K^+ ions from the 3*p* to the 3*s* threshold // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. P. 4457–4466.

12. **West J.B., Kjeldsen H., Folkmann F.** et al. Photoionization of doubly-charged Ca ions // J. Phys. B. 2001. Vol. 34. P. 4035–4040.

13. **Lagutin B.M., Demekhin Ph.V., Petrov I.D.** et al. Photoionization of Ar and Ar-like ions near the 3*s*-threshold // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. P. 1795–1808.

14. **Fano U., Cooper J.W.** Line profiles in the far-uv absorption spectra of the rare gases // Phys. Rev. 1965. Vol. 137. P. A1364–A1379.

15. **Амусья М.Я.** Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. 272 с.

16. **Chernysheva L.V., Gribakin G.F., Ivanov V.K.** et al. Many-body calculation of negative ions using the Dyson equation. // J. Phys. B. 1988. Vol. 21. P. L419–L425.

17. **Gribakin G.F., Gul'tsev B.V., Ivanov V.K.** et al. Interaction of an alkaline-earth atom with an electron: scattering, negative ion and photodetachment // J. Phys. B. 1990. Vol. 23. P. 4505–4519.

18. **Sugar J., Musgrove A.** Energy levels of krypton, Kri through Krxxxvi // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. Vol. 20. P. 859–915.

19. **Neogi A., Kennedy E.T., Mosnier J.-P.** et al. Trends in autoionization of Rydberg states converging to the 4*s* threshold in the $Kr-Rb^+-Sr^{2+}$ isoelectonic sequence: Theory and experiment // Phys. Rev. 2003. Vol. A67. 042707. 10 p.

20. **Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.** Процессы в многоэлектронных атомах. СПб.: Наука, 2006. 325 с.

УДК 539.193/196.5

А.Н. Ипатов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИЭЛЕКТРИКА

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования микроскопических атомных кластеров на поверхности [1–11] показали, что электронная структура и геометрия ионного остова такого кластера существенно меняются по сравнению с аналогичными свободными объектами [1, 2, 9]. В частности, проводилось детальное изучение оптических свойств кластеров, связанных с возбуждением коллективной плазмонной моды [3–5]. Интерес к этой теме обусловлен не только новыми свойствами, проявляемыми кластерами, позиционированными на диэлектрической подложке, но и тем, что структура кластера на поверхности оказывается более стабильной по отношению к внешним воздействиям. Вместе с тем известно, что возбуждение коллективной моды в свободном кластере с высокой вероятностью ведет к его последующему разрушению с испарением одного или нескольких фрагментов [12, 13]. В настоящей работе рассматриваются процессы, связанные со столкновением металлического кластера с поверхностью диэлектрика. В качестве объекта исследования были выбраны микроскопические кластеры щелочных металлов, в частности натрия, взаимодействующие с поверхностью хлорида натрия NaCl, поскольку оба компонента могут быть адекватно описаны в рамках простой модели на основе методов теории функционала плотности (DFT) [14–16]. Кроме того, детальные *ab initio* исследования [17, 18] продемонстрировали, что диэлектрическая подложка хлорида натрия по отношению к атомам металлического кластера остается химически инертной и взаимодействие между ними может быть смоделировано при помощи эффективного поверхностного потенциала [2, 3, 6, 18].

Было обнаружено, что эффективное притяжение со стороны поляризуемого диэлектрика приводит к образованию стабильных планарных

изомеров у кластеров вблизи поверхности, причем электронные оболочки подобных систем имеют структуру, отличную от строения соответствующих свободных "трехмерных" кластеров [1, 2, 9, 18]. Периодическая пространственная модуляция поверхностного потенциала, обусловленная чередованием ионов в кристаллической решетке подложки, влияет на равновесное положение кластера по отношению к сильнее притягивающим узлам решетки анионов хлора и к слабее притягивающим — катионов натрия [2, 6, 7, 18].

Следует отметить, что подавляющее большинство работ в этой области посвящено изучению свойств микроскопических кластеров, уже находящихся в равновесном положении вблизи поверхности диэлектрика и обладающих геометрической конфигурацией одного из стабильных изомеров. Целью настоящей работы является теоретическое изучение процесса низкоэнергетического столкновения кластера с поверхностью и определение условий возникновения устойчивого связанного состояния. Предыдущие исследования процессов столкновения и захвата кластеров в системе кластер-поверхность в режиме реального времени в основном проводились с использованием методов молекулярной динамики с учетом межатомного взаимодействия в виде не зависящих от времени эффективных локальных межатомных потенциалов [19, 20], не учитывающих изменения в электронной подсистеме. В данной работе ставилась задача моделирования процесса позиционирования кластера на поверхность с максимально детальным описанием электронной и ионной динамики при различных начальных энергиях и геометрических конфигурациях системы. В качестве объекта исследования был выбран характерный кластер Na_6, имеющий в основном состоянии один стабильный планарный изомер с осевой симметрией [1, 2, 18]. В предлагаемой теоретической модели при расчетах учитывались как ионные, так и электронные степени свободы кластера. Электронная динамика системы делокализованных валентных электронов описывалась в рамках зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT) в виде зависящего от времени приближения локальной плотности (TDLDA) [14] на трехмерной прямоугольной пространственно-координатной сетке. Выбор приближения локальной плотности, хорошо себя зарекомендовавшего, в частности, при расчетах электронной структуры и оптического отклика металлических кластеров [3, 12, 13] в качестве основного инструмента при моделировании динамики электронов, был обусловлен техническими трудностями, возникающими при эволюции в реальном времени волновой функции в нелокальном потенциале [4, 6, 7]. В свою очередь, движение положительных ионов кластерного остова описывалось с использованием стандартных методов молекулярной динамики на той же координатной сетке. В работе представлены результаты исследования динамики столкновения Na_6 с диэлектрической подложкой NaCl при различных начальных скоростях и различных ориентациях кластера по отношению к поверхности. Особое внимание уделено низким энергиям столкновения, приводящим к захвату кластера в связанное состояние без разрушения его ионной структуры.

В работе используется атомная система единиц $\hbar = |e| = m_e = 1$.

Теоретическая модель

При исследовании динамики кластеров щелочных металлов ограничимся степенями свободы лишь делокализованных валентных электронов и положительных ионов, при этом учитывая влияние электронов внутренних оболочек атомов натрия в исследуемом диапазоне энергий при помощи псевдопотенциалов [22, 23]. Также было принято во внимание, что поверхность диэлектрика хлорида натрия в процессе взаимодействия остается инертной [18] и ее влияние может быть описано с помощью эффективного потенциала [2, 6, 7]. Движение валентных электронов атомов натрия в представленной работе описывается в рамках теории функционала плотности (DFT) [14]. Зависящие от времени одночастичные волновые функции валентных электронов $\psi_\alpha(\mathbf{r},t)$ удовлетворяют спин-поляризованным уравнениям Кона — Шема [14, 22]:

$$i\frac{d}{dt}\psi_\alpha(\mathbf{r},t) = \\ = \left(-\Delta + V_{KS}\left[\mathbf{r},\rho_\uparrow(\mathbf{r},t),\rho_\downarrow(\mathbf{r},t)\right]\right)\psi_\alpha(\mathbf{r},t), \quad (1)$$

где Δ — оператор Лапласа; стрелки $\uparrow$ и $\downarrow$ обозначают ориентацию спина электрона, соответствующая электронная плотность определяется как

$$\rho_\alpha(\mathbf{r},t) = \sum_{\alpha\in\sigma}\left|\psi_\alpha(\mathbf{r},t)\right|^2; \quad \sigma = \uparrow,\downarrow, \quad (2)$$

а полная плотность при этом — $\rho(\mathbf{r},t)=\rho_{\uparrow}(\mathbf{r},t)+$ $+\rho_{\downarrow}(\mathbf{r},t)$; σ — одна из выбранных проекций спина.

Следует отметить, что при моделировании эволюции системы в реальном времени изначально не делалось предположение об адиабатическом характере процесса, и электронная система кластера может находиться как в основном, так и в возбужденном состояниях, взаимодействуя и обмениваясь энергией с движущимися ионами остова.

Потенциал Кона — Шема V_{KS} в уравнении (1) определен стандартным образом [2, 6, 7, 14]:

$$V_{KS}(\mathbf{r},t)=V_{ext}(\mathbf{r},t)+V_{Coul}(\mathbf{r},t)+V_{xc}(\mathbf{r},t), \qquad (3)$$

где внешний потенциал V_{ext} включает в себя потенциал взаимодействия с поверхностью. Кулоновский потенциал V_{Coul}, в свою очередь, определяется в результате решения уравнения Пуассона без учета запаздывания:

$$\Delta V_{Coul}(\mathbf{r},t)=-4\pi\rho(\mathbf{r},t). \qquad (4)$$

Для учета обменно-корреляционного потенциала V_{xc} как функционала электронной плотности (2) в зависящем от времени приближении локальной плотности (TDLDA) [14] была использована стандартная параметризация Гуннарсона — Лундквиста [21]. Взаимодействие оставшихся электронов ионного остова с делокализованными электронами описывается при помощи эффективного псевдопотенциала, который в случае атомов натрия также является локальным и может быть представлен в виде суммы гладких функций [23, 24]:

$$V_{ps}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\equiv V_{ps}\left(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|\right)=$$

$$=\sum_{i=1,2}\frac{v_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}\,\mathrm{erf}\left(\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}{\sigma_i}\right), \qquad (5)$$

где erf — функция ошибок;

$$\mathrm{erf}\left(\frac{r}{\sigma}\right)=\int_0^r \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)dx. \qquad (6)$$

В ходе расчетов ширины $\sigma_1=0,68a_0$ и $\sigma_2=2\sigma_1$ (a_0 — боровский радиус) выбирались таким образом, чтобы обеспечить оптимальное представление псевдопотенциалов на используемой трехмерной пространственной сетке [3, 6, 7]. Были приняты следующие значения параметров v_i: $v_1=4,59\,\sigma_1^2$ и $v_2=-1,21\sigma_2^2$ [3, 6, 7].

Взаимодействие между положительными ионами натрия в рамках рассматриваемой модели описывалось как кулоновское отталкивание между точечными зарядами.

Принимая во внимание, что диэлектрическая подложка испытывает лишь очень слабое возмущение со стороны кластера [18], его взаимодействие с поверхностью можно описать при помощи эффективного потенциала [2, 3, 6, 7], учитывающего как кулоновские силы, так и поляризацию подложки захваченным кластером. При этом мы пренебрегаем поляризационными силами между самими ионами кластера и представляем поверхностный потенциал как локальный оператор, действующий независимо на каждый отдельный электрон кластера (V_{eff}^{el}) и на каждый его ион (V_{eff}^{ion}). При проведенных расчетах поверхность диэлектрика выбиралась параллельной плоскости *XY*.

Эффективный поверхностный потенциал, действующий на положительный ион кластера с координатами $\mathbf{R}_i=\mathbf{R}$, может быть представлен в виде суммы:

$$V_{eff}^{ion}(\mathbf{R})=\sum_{\alpha\in\mathrm{Na}}\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}_\alpha|}-$$

$$-\sum_{\beta\in\mathrm{Cl}}\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}_\beta|}+V_{pol}^{ion}(\mathbf{R}), \qquad (7)$$

где первые два слагаемых выражают кулоновское взаимодействие с ионами натрия и хлора подложки соответственно; положение этих ионов в узлах кристаллической решетки принималось неизменным по сравнению с невозмущенной кристаллической структурой хлорида натрия. Поляризационные эффекты, в свою очередь, описывались с помощью поляризационного потенциала Леннард — Джонсоновского типа [2, 3, 6, 7]:

$$V_{pol}^{ion}(R)=V_{\perp}^{ion}(Z)V_{\parallel}^{ion}(X,Y), \qquad (8)$$

где

$$V_{\perp}^{ion}(Z)=C^i(\Xi^6-\Xi^4),\quad \Xi=\frac{z_0\sqrt{2/3}}{Z+z_0}; \qquad (9)$$

$$V_{\parallel}^{ion}(X,Y) = D^i + E^i \sin(k_x X)\sin(k_y Y). \quad (10)$$

Здесь координата z_0 соответствует минимуму потенциала $V_{\perp}^{ion}(Z)$ при *ab initio* расчетах [18]. Параллельная компонента поверхностного потенциала $V_{\parallel}^{ion}(X,Y)$ включает в себя периодическую составляющую, учитывающую изменение потенциала при перемещении от ионов натрия к ионам хлора [2, 3, 6, 7].

Аналогичный вид имеет и электронная часть потенциала:

$$V_{eff}^{el}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\in \mathrm{Na}} V_{ps}\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha\right|\right) - \sum_{\beta\in \mathrm{Cl}} \frac{1}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta\right|} + V_{pol}^{el}(\mathbf{r}); \quad (11)$$

$$V_{pol}^{el}(r) = V_{\perp}^{el}(z) V_{\parallel}^{el}(x,y); \quad (12)$$

$$V_{\perp}^{el}(Z) = \begin{cases} C^e\left|\varsigma^6 - \varsigma^4\right|, z > -z_0 + a_0; \\ V_{cutoff}, \quad z \le -z_0 + a_0; \end{cases} \quad \varsigma = \frac{z_0\sqrt{2/3}}{|z| + z_0}; \quad (13)$$

$$V_{\parallel}^{el}(x,y) = D^e + E^e \sin(k_x x)\sin(k_y y). \quad (14)$$

Значения модельных параметров в соответствии с [2, 3, 6, 7] выбирались следующим образом: z_0 = 5,76 a_0, V_{cutoff} = 0,5 эВ, C^e = 3,0 эВ, D^e = = 1,157, E^e = 1,157, C^i = 2,56 эВ, D^i = 0,98, E^i = = –0,218.

Движение положительных ионов кластера описывалось с помощью уравнений молекулярной динамики в виде

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i}\left[V_{ext}(\mathbf{R}_i,t) - \int \rho(\mathbf{r},t) V_{ps}\left(\left|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}\right|\right) dr + \sum_{j\ne i} \frac{1}{\left|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\right|}\right]; \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{R}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{M_{ion}}, \quad (16)$$

где M_{ion} — масса иона натрия.

При дальнейшем обсуждении результатов численных расчетов, представленных в настоящей работе, в качестве начала отсчета по оси Z было выбрано положение минимума потенциала (см. формулу (9)) $Z = z_0$, и, таким образом, на рисунках ионы верхнего слоя подложки хлорида натрия смещены вниз относительно уровня "интерфейса" поверхности на 5,76 a_0.

Обсуждение результатов

В представленной работе исследовалась динамика столкновения с поверхностью NaCl кластера Na_6, имеющего в основном состоянии один изомер с планарной ионной конфигурацией как для случая свободной системы, так и случая кластера на поверхности [1, 2]. В ходе расчетов самосогласованная система уравнений (1)–(4), (15), (16) численно решалась на трехмерной прямоугольной координатной сетке с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT) — во-первых, для вычисления вклада оператора кинетической энергии в уравнение (1), во-вторых, при интегрировании уравнения Пуассона (4). Было обнаружено, что периодическая пространственная модуляция поверхностного потенциала оказывает существенное влияние на структуру основного состояния кластера. На рис. 1 для сравнения представлены распределения электронной плотности и ионные конфигурации кластера Na_6 в двух рассмотренных состояниях. В обоих случаях система обладает преимущественно планарной геометрией с одним "лишним" атомом, расположенным над пятиатомным кольцом. Конфигурация основного состояния Na_6 + NaCl (рис. 1,*б*) соответствует пространственному расположению кластера поверх анионного узла кристаллического субстрата с "лишним" внеплоскостным атомом, обращенным "вверх" (*up*), то есть находящимся со стороны, противоположной поверхности диэлектрика, что согласуется с другими модельными расчетами [1, 2]. В дальнейшем два варианта геометрии системы будут называться *up*- и *down*-конфигурациями; во втором случае с шестой атом обращен в сторону поверхности (вниз — *down*).

В настоящей работе ставилась задача исследовать динамику столкновения кластера с поверхностью в реальном масштабе времени. На рис. 2 представлена зависимость эффективной силы от расстояния между центром масс кластера и поверхностью подложки для двух возможных предельных ситуаций с узлами катиона натрия и аниона хлора в центре координатной плоскости *XY* и *up*-конфигурации системы (см. рис. 1,*б*). На графике знак удельной силы, на-

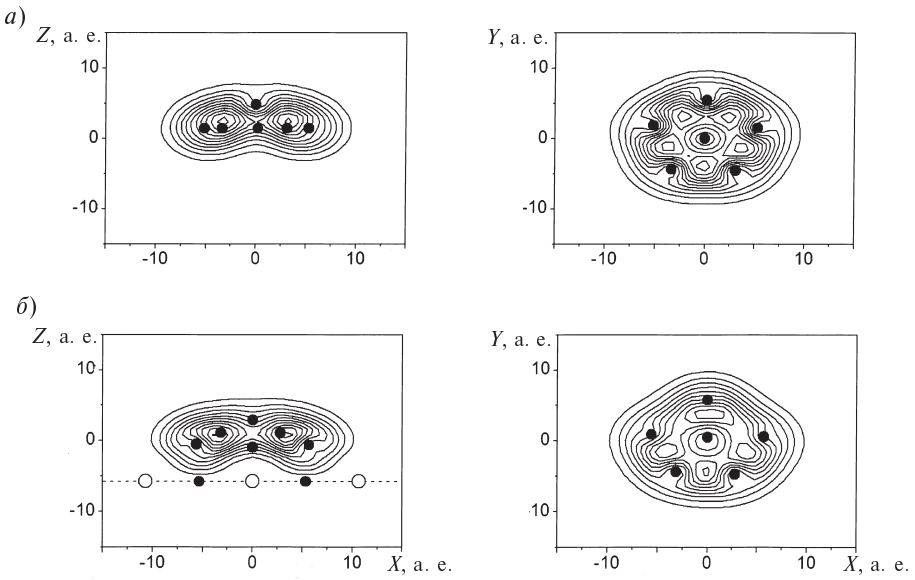


Рис.1. Распределение электронной плотности (линии) и ионная конфигурация (кружочки) основного состояния свободного кластера Na_6 (*а*) и кластера Na_6 на кристаллической подложке NaCl (*б*) в плоскостях *XY* и *XZ*

Катионы натрия и анионы хлора обозначены соответственно черными кружочками и простыми окружностями

правленной вдоль оси *Z*, определен как положительный в случае отталкивания от поверхности. В ходе расчетов была обнаружена существенная зависимость эффективной силы от типа иона в центральном узле подложки, а именно в случае аниона хлора наблюдалось более сильное притяжение (как и ожидалось). Кроме того, оказалось, что зависимость эффективной силы от расстояния до поверхности имеет осциллирующий характер с несколькими нулями, соответствующими возможным равновесным (устойчивым или неустойчивым) положениям кластера, причем ближайшее к поверхности равновесное состояние соответствует основному состоянию системы с минимальной энергией. Таким образом, следует ожидать, что депозиция кластера на поверхность будет сопровождаться колебаниями центра масс в эффективной потенциальной яме относительно одного из равновесных положений. Следует отметить, что обсуждаемая теоретическая модель, в рамках которой диэлектрический субстрат описывается при помощи модельного эффективного потенциала, пренебрегает динамикой кристаллической решетки подложки и, следовательно, не учитывает механизмов передачи энергии от кластера к поверхности, которые, как можно ожидать, должны приводить к затуханию осцилляций и переходу системы в основное состояние.

Численное моделирование динамики системы кластер-поверхность на примере Na_6+NaCl путем самосогласованного решения уравнений (1)–(16) было проведено следующим образом.

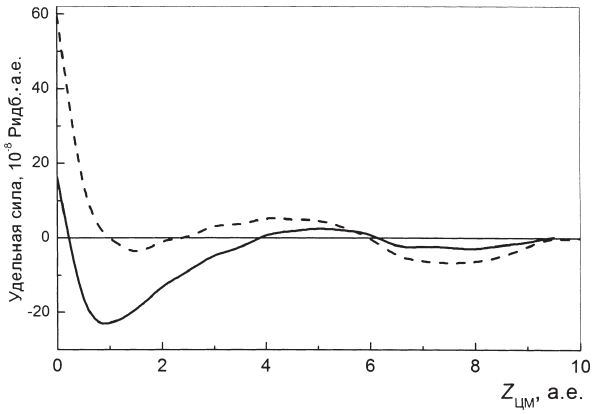


Рис. 2. Зависимости удельной эффективной силы (действует на центр масс кластера Na_6, приведена на единицу массы иона) от расстояния между центром масс кластера и поверхностью подложки NaCl;

получены для расположения катионных (пунктир) и анионных (сплошная линия) узлов в центре плоскости *XY* при исходной *ир*-конфигурации. 1 Ридб. = 13,60 эВ

Кластеру с начальной конфигурацией, соответствующей основному состоянию свободной системы, и такой координатой центра тяжести $Z_{\text{цм}}(0)$ в момент времени $t=0$, при которой эффективная сила (см. рис. 2) была пренебрежимо мала ($Z_{\text{цм}}(0) > 10a_0$), сообщался отличный от нуля начальный импульс вдоль оси Z по направлению к поверхности. Соответствующая начальная кинетическая энергия системы равна $E_{kin} = \sum_i E_{kin}^{(i)}$, где $E_{kin}^{(i)} = P_Z^2 / 2M_{ion}$ — кинетическая энергия отдельного катиона натрия кластерного остова. Таким образом, интегрирование уравнений молекулярной динамики (15), (16) осуществлялось при начальных условиях для всех ионов ($i=1,6$) $P_X^{(i)}(0) = P_Y^{(i)}(0) = 0$; $P_Z^{(i)}(0) = P_Z$, а все "внутренние" степени свободы в системе в начальный момент времени считались замороженными.

На рис. 3 представлены временные зависимости Z-координаты центра масс кластера в процессе его депозиции на поверхность NaCl над узлом Cl. Прежде всего обращает на себя внимание существование верхнего энергетического порога захвата кластера поверхностью, то есть максимальной начальной кинетической энергии, при которой кластер может быть депозирован на подложку, причем значение пороговой энергии зависит от исходной ориентации его атомов по отношению к плоскости субстрата.

В первом случае (рис. 3,*а*) при сравнительно низкой начальной кинетической энергии захват происходит при обеих ориентациях, то есть, иначе говоря, энергия 1,72 эВ, соответствующая начальной скорости центра масс относительно поверхности $v_Z(0) = 1{,}55 \cdot 10^3$ м/с, находится ниже порога захвата при обеих конфигурациях. При этом, как и ожидалось, движение центра масс кластера в приповерхностной области носит колебательный характер. Как показали расчеты [8], проводившиеся с учетом возмущения структуры поверхности субстрата при столкновении, следует ожидать быстрого затухания амплитуды колебаний центра масс.

Во втором случае (рис. 3,*б*) при $E_{kin} = 6{,}9$ эВ ($v_Z(0) = 3{,}10 \cdot 10^3$ м/с) захват происходит только для *up*-конфигурации, в то время как в случае *down* наблюдается неупругое отражение налетающего кластера от поверхности. Это означает, что для первой конфигурации неупругие потери энергии выше, чем для второй, то есть при *up*-ориентации бóльшая часть начальной кинетической энергии трансформируется в возбуждения внутренних степеней свободы кластера.

Аналогичную тенденцию можно наблюдать на графике рис. 3,*в*, который соответствует зна-

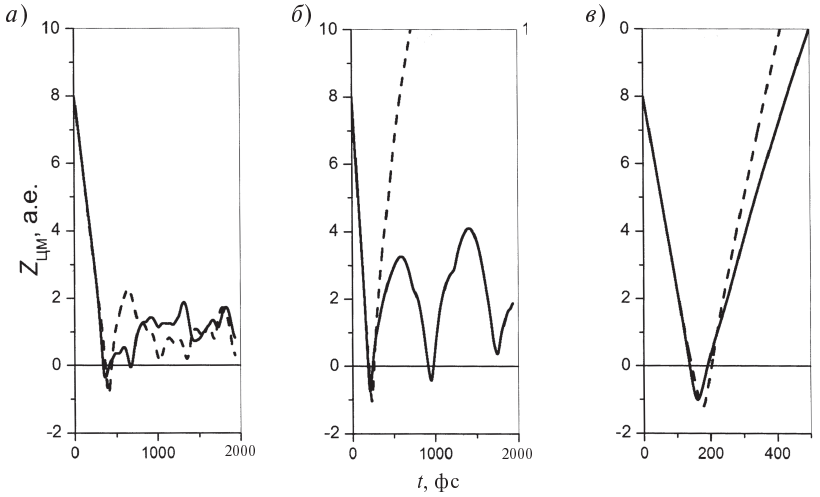


Рис.3. Временны́е зависимости координаты центра масс кластера Na_6 относительно поверхности NaCl в процессе депозиции над узлом Cl^- для исходных ориентаций *up* и *down* (сплошная и пунктирная линии соответственно) внеплоскостного атома при различных значениях начальной кинетической энергии, эВ: 1,72 (*а*); 6,90 (*б*); 13,04 (*в*)

чению начальной кинетической энергии E_{kin} = = 13,04 эВ ($v_Z(0) = 4{,}25 \cdot 10^3$ м/с), то есть выше порога захвата при обеих исходных ориентациях кластера. Отчетливо видно, что асимптотическая скорость центра масс (и конечная кинетическая энергия системы) отраженного *up*-кластера значительно ниже, чем для случая *down*.

На рис. 4 представлена динамика электронной плотности и ионов остова *up*-кластера при депозиции с начальной кинетической энергией 6,9 эВ, то есть непосредственно вблизи энергетического порога захвата. Для момента времени t = 200 фс от начала движения (рис. 4,*в*), при взаимодействии с подложкой происходит значительная деформация ионного остова кластера, что приводит к возбуждению внутренних (в особенности ионных) степеней свободы системы, которые могут быть охарактеризованы внутренней ионной кинетической энергией, или "ионной температурой". Как оказалось, степень возбуждения внутренних степеней свободы зависит от исходной ориентации кластера при столкновении [6–8], в частности, наблюдается значительное различие между *up*- и *down*-конфигурациями.

На рис. 5,*а* изображена временная зависимость расстояния между поверхностью подложки и центром масс кластера при начальной энергии 13,04 эВ, что превышает порог захвата для обеих рассматриваемых исходных ориентаций кластера. Величины энергетических потерь, то есть разность между исходными и конечными кинетическими энергиями движения центра масс (и соответственно конечными ионными температурами кластера) существенно различаются для ориентаций *up* и *down*. Суммарная кинетическая энергия внутренних ионных степеней свободы (рис. 5,*б*), возбужденных в результате деформации остова, для *up*-ориентации оказывается значительно выше.

Столь существенная разница в величинах энергетических потерь между двумя исходными геометрическими конфигурациями может иметь следующее объяснение. На рис. 6 приведены "стоп-кадры" ионов натрия, принадлежащих кластеру Na_6 в различные моменты времени в процессе депозиции на поверхность NaCl при начальной кинетической энергии ниже порога захвата (см. рис. 3,*а*). Для *down*-ориентации "лишний" внеплоскостной атом в кластере играет роль эффективного буфера, в результате чего при взаимодействии с подложкой происходит преимущественное возбуждение степеней свободы, связанных с этим атомом, в то время как для

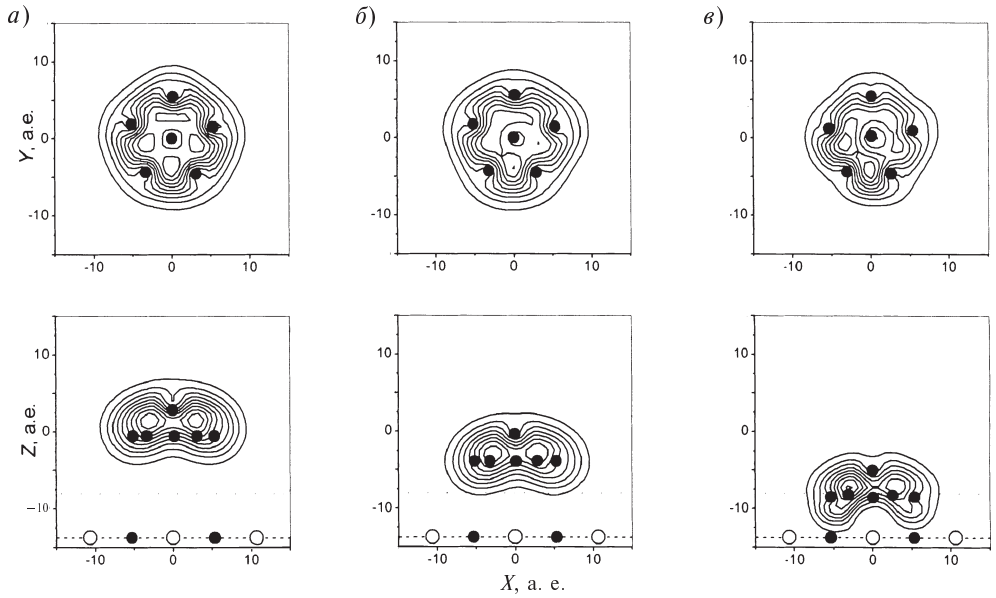


Рис. 4. Динамика электронной плотности (линии) и ионов (кружки) кластера Na_6 с исходной конфигурацией *up* и начальной кинетической энергией 6,9 эВ при депозиции на поверхность NaCl над узлом решетки Cl^- в плоскостях *XY* и *XZ*. Моменты времени, фс: 0 (*а*), 100 (*б*), 200 (*в*).

Обозначения ионных узлов такие же, как на рис. 1

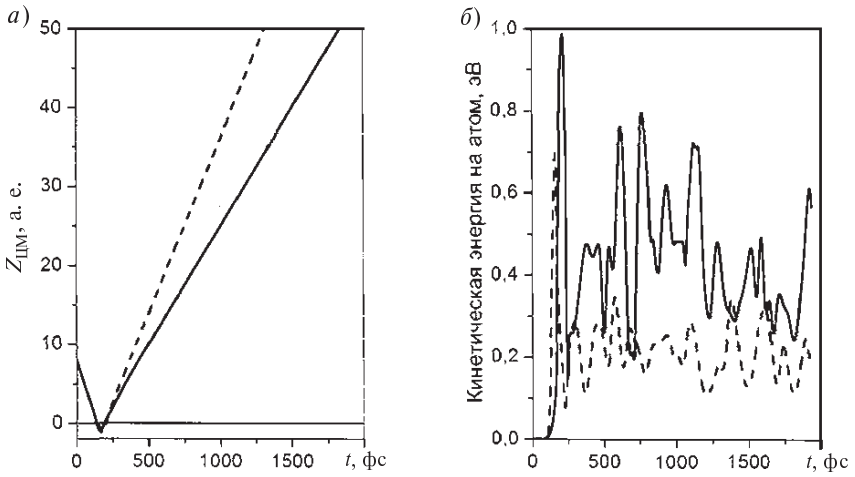


Рис. 5. Расстояние между поверхностью подложки и центром масс кластера (*а*) и суммарная кинетическая энергия внутренних ионных степеней свободы (*б*) для кластера при различных исходных конфигурациях — *up* и *down* (сплошная и пунктирная линии) и начальной кинетической энергии 13,04 эВ как функции времени в процессе депозиции на поверхность над узлом решетки Cl^-

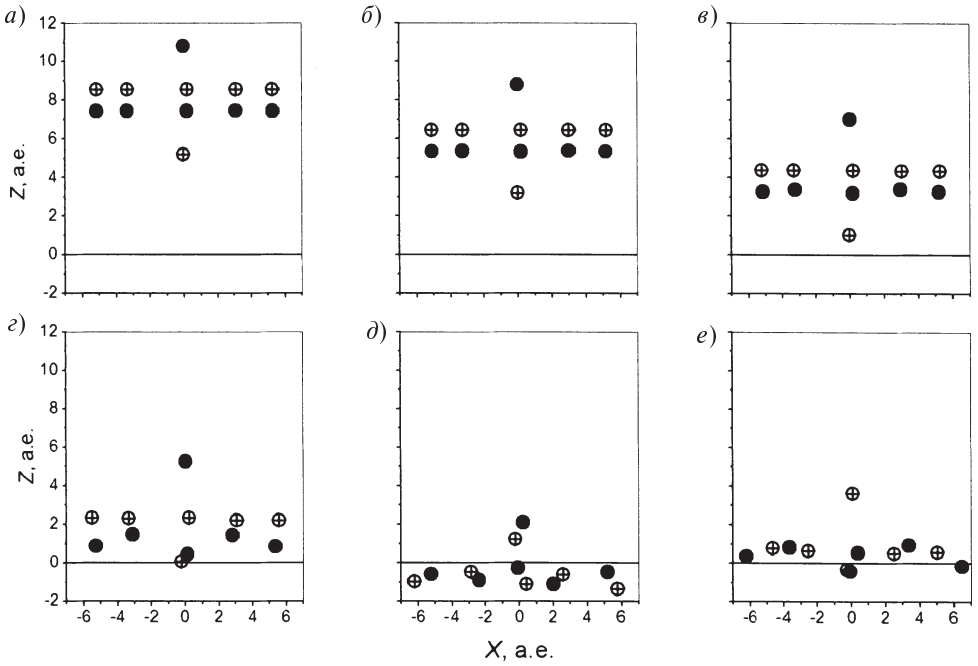


Рис. 6. Временна́я динамика катионов натрия кластера Na_6 в процессе депозиции на поверхность NaCl над узлом решетки Cl^- при исходных конфигурациях *up* и *down* (обозначены соответственно • и ⊕). Начальная кинетическая энергия 1,72 эВ. Представлены моменты времени, фс: 0 (*а*), 100 (*б*), 200 (*в*), 300 (*г*), 400 (*д*), 500 (*е*)

оставшегося пятиатомного кольца столкновение происходит значительно "мягче". Напротив, при исходной геометрии *up* в результате торможения в поверхностном потенциале все внутренние степени свободы кластера возбуждаются практически одновременно, и, следовательно, бульшая по сравнению с первым случаем часть кинетической энергии центра масс преобразуется в энергию внутренних возбуждений системы. Таким образом (см. рис. 6), захваченный кластер, изначально имевший *down*-ориентацию, вблизи поверхности также трансформируется в конфигурацию *up* (см. рис. 1,*б*), но с более низкой ионной температурой, чем в случае исходной *up*-геометрии.

Для начальных кинетических энергий выше порога захвата процесс неупругого отражения кластера от диэлектрической поверхности может быть охарактеризован величиной энергетических потерь ΔE, определяемой как разность между начальной кинетической энергией E_{kin} и асимптотической энергией движения центра масс системы ионов кластера после столкновения. На рис. 7,*а* представлены зависимости приведенных потерь энергии $\Delta E/E_{kin}$ от начальной кинетической энергии для четырех различных геометрических конфигураций — для исходных ориентаций *up* и *down* с последующей возможной депозицией кластера поверх ионных узлов натрия и хлора решетки хлорида натрия. Каждая кривая начинается при наинизшей энергии, равной соответствующему порогу захвата; в этой точке около 90 % начальной кинетической энергии передается внутренним степеням свободы, в то время как оставшиеся 10% соответствуют энергии колебаний центра масс в поле эффективной силы (см. рис. 2). Наинизший энергетический порог захвата наблюдается для наиболее "упругого" столкновения при исходной ориентации *down* и аниона хлора в начале координат. Для данного процесса характерен наиболее низкий уровень энергетических потерь во всем рассматриваемом диапазоне начальных энергий. В свою очередь, наивысший порог захвата соответствует наименее упругому столкновению *up*-кластера с поверхностью в случае иона натрия в центральном узле, приводящему к наибольшему разогреву ионного остова после соударения.

На рис. 7,*б* представлены зависимости удельных (на один атом) энергетических потерь от E_{kin}.

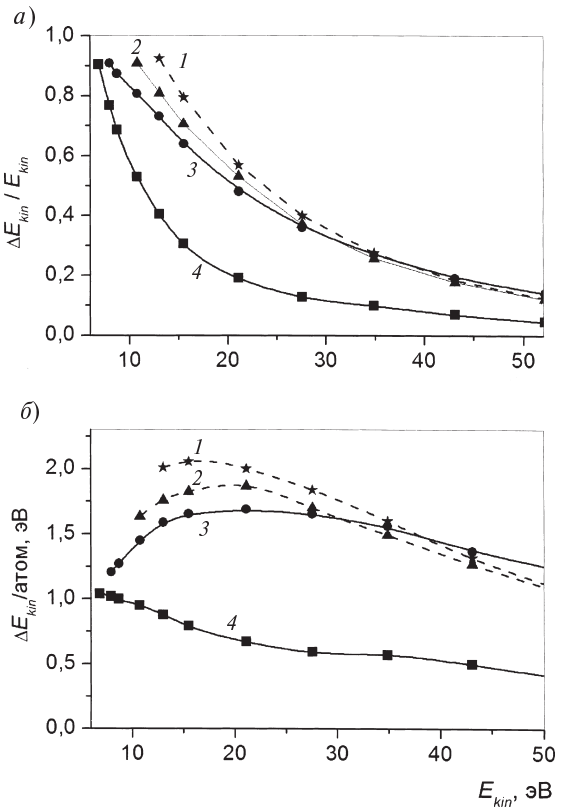


Рис. 7. Зависимости приведенных (*а*) и удельных (на один атом) (*б*) потерь энергии от начальной кинетической энергии при различных взаимных конфигурациях кластера и подложки в момент столкновения: кластеры *up*-(*1*, *3*) и *down*-(*2*, *4*) конфигураций, налетающих поверх ионов натрия (*1*, *2*) и хлора (*3*, *4*) подложки NaCl

Полученные расчетные величины можно сравнить с соответствующими значениями энергии связи на один атом кластера E_b/N, определенной как $E_b/N = E_{at} - E_N/N$, где E_N — полная энергия N-атомного нейтрального кластера, а E_{at} — энергия одного изолированного атома натрия. Для системы Na_6 расчеты *ab initio* [25, 26] дают значение энергии связи около 0,48 эВ, что значительно ниже энергии $\Delta E_{kin}/N$ — внутренних степеней свободы на один атом; эту энергию кластер получает в результате столкновения с поверхностью. Таким образом, можно сделать вывод, что благодаря значительной деформации и последующему разогреву ионного остова неупругое соударение кластера с диэлектрической подложкой ведет с высокой долей вероятности к его последующему разрушению. Данное заключение подтверждается проведенными расчетами

ионной динамики после столкновения, результаты которых для конфигурации *ир* + Cl^- (для депозиции кластера с исходной ориентацией *ир* поверх анионного узла хлора) и начальной кинетической энергией выше порога захвата E_{kin} = = 13,04 эВ представлены на рис. 8. На последнем "кадре" видно, что к моменту времени $t = 0{,}7$ пс уже практически происходит необратимая диссоциация кластера. Приведенные на рис. 9 временные зависимости среднего межатомного расстояния $\langle R_{ij} \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i \neq j}^{N} \left| \mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t) \right|$ в ионном остове *N*-атомного кластера для рассматриваемой системы Na_6 при двух значения начальной кинетической энергии 1,72 и 13,04 эВ (ниже и выше порога захвата) могут служить еще одним наглядным подтверждением того, что захват кластера в стабильное состояние без разрушения его структуры на поверхности диэлектрика возможен лишь при очень низких начальных скоростях по отношению к плоскости субстрата. При возрастании начальной кинетической энергии выше порога захвата происходит неупругое отражение кластера от подложки с последующей необратимой фрагментацией его ионного остова в результате разогрева ионного остова до температуры, превышающей энергию связи в системе.

Подводя итоги, отметим, что в работе представлены результаты исследования процессов, происходящих при столкновении нейтрального натриевого кластера с поверхностью диэлектрика хлорида натрия в диапазоне начальных кинетических энергий ниже и выше энергетического порога захвата. В основу использованного теоретического подхода было положено самосогласованное решение уравнений TDDFT в приближении локальной плотности в сочетании с уравнениями молекулярной динамики на трехмерной координатной сетке. Взаимодействие кластера с поверхностью подложки описывалось с использованием эффективных потенциалов, учитывающих как кулоновские силы, так и по-

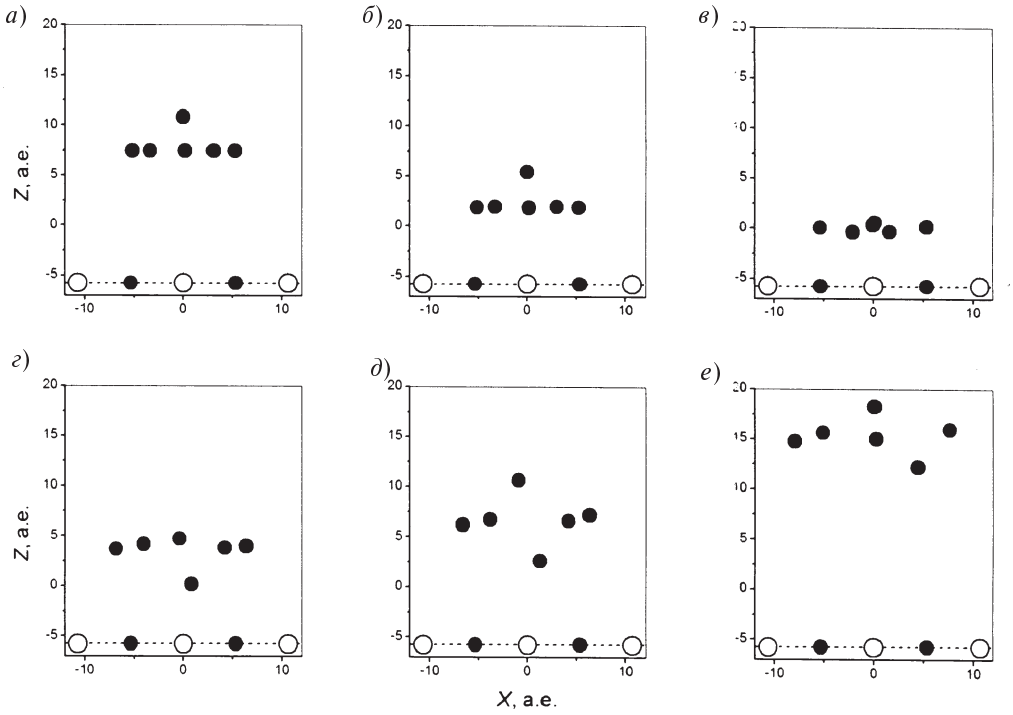


Рис. 8. Временна́я динамика геометрии катионов натрия кластера Na_6 в процессе неупругого столкновения с поверхностью NaCl над узлом аниона хлора при исходной конфигурации *ир* и начальной кинетической энергии 13,04 эВ. В плоскости *XZ* представлены следующие моменты времени, фс: 0 (*а*), 100 (*б*), 200 (*в*), 300 (*г*), 400 (*д*), 700 (*е*)

Обозначения ионных узлов такие же, как на рис. 1 и 4

ляризацию субстрата, а также периодическую ионную структуру его кристаллической поверхности. Проведенные расчеты показали, что захват кластера в связанное состояние вблизи поверхности происходит только при начальных кинетических энергиях ниже некоторого энергетического порога. Собственно захват низкоэнергетического кластера в реальном масштабе времени сопровождается колебаниями центра масс его ионной системы относительно положения устойчивого равновесия в поле эффективного поверхностного потенциала. Было показано, что величина порога захвата кластера в связанное состояние зависит от конкретной геометрической конфигурации системы кластер-поверхность, в частности, от исходной ориентации кластера относительно плоскости подложки и ближайших к точке депозиции узлов ее кристаллической решетки, а структура связанного кластера в конечном состоянии может значительно отличаться от исходной. Столкновение кластер-поверхность при энергиях выше пороговой носит неупругий характер и сопровождается сильной деформацией ионного остова с возбуждением внутренних степеней свободы до энергий, превышающих энергию связи в системе, и последующей необратимой фрагментацией кластера. Следует заметить, что выбор шестиатомного кластера натрия в качесте объекта исследований был в значительной степени обусловлен тем, что он в основном состоянии обладает единственным стабильным изомером, конфигурации которого в свободном и в депозированном состоянии имеют сходную геометрию, что позволило значительно уменьшить количество рассматриваемых вариантов взаимной ориентации системы кластер-поверхность. С увеличением размера кластера следует ожидать роста числа стабильных изомеров [25, 26], что, в свою очередь, должно привести к уширению пороговой области энергий захвата за счет различия пороговых энергий у изомеров разной конфигурации. Сама величина пороговой энергии захвата, как ожидается, будет также зависеть от материала подложки и будет ниже в случае материалов, более “мягких” по отношению к внешней деформации при столкновении.

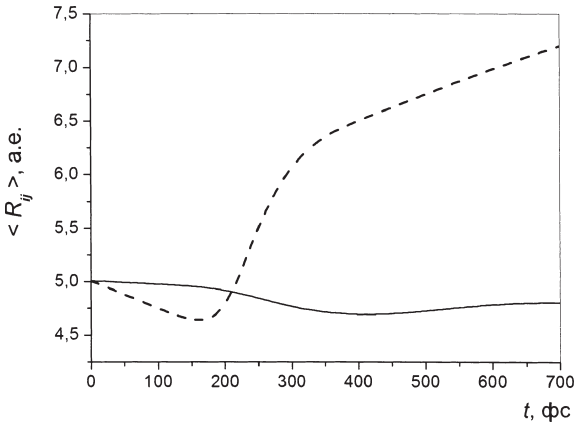


Рис. 9. Временна́я зависимость среднего межатомного расстояния в кластере Na_6 с исходной конфигурацией *ир* в процессе депозиции на поверхность NaCl над узлом Cl^- при значениях начальной кинетической энергии ниже и выше порога захвата — 1,72 (сплошная линия) и 13,04 эВ (пунктир) соответственно

Полученные в ходе исследований результаты могут представлять интерес как для специалистов по кластерной и молекулярной физике, так и для разработчиков новых материалов и технологий с использованием искусственных микро- и наноструктур на поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kohl C., Reinhard P.-G., Montag B.** Shell effects in planar electron clusters // Z. Phys. D.1996. Vol. 38. P. 81–88.

2. **Kohl C., Reinhard P.-G.** Na clusters on Na-Cl surfaces — the impact of the interface potential // Z. Phys. D. 1997. Vol. 39. P. 225–237.

3. **Kohl C., Calvayrac F., Reinhard P.-G.** et al. Optical response of Na clusters on NaCl surfaces // Surf. Science. 1998. Vol. 405. P. 74–86.

4. **Calvayrac F., Domps A., Kohl C.** et al. Nonlinear electronic dynamics in free and deposited sodium clusters: quantal and semi-classical approaches // Comp. Mat. Sci. 1998. Vol. 10. P. 448–451.

5. **Kohl C., Suraud E., Reinhard P.-G.** Second harmonic generation in deposited clusters // Eur. Phys. J. D. 2000. Vol. 11. P. 115–122.

6. **Ipatov A., Suraud E., Reinhard P.-G.** A microscopic study of sodium cluster deposition on an insulating surface // Int. J. Mol. Sci. 2003. Vol. 4. P. 301–311.

7. **Ipatov A., Reinhard P.-G., Suraud E.** Velocity dependence of metal cluster deposition on an insulating surface // Eur. Phys. J. D. 2004. Vol. 30. P. 65–70.

8. **Dinh P.M., Fehrer F., Reinhard P.-G.** et al. Dynamics of cluster deposition on Ar surface // Eur. Phys. J. D. 2007. Vol. 45. P. 415–423.

9. **Kolehmainen J., Häkkinen H., Manninen M.** Metal clusters on inert surface: a simple model // Z. Phys. D. 1997. Vol. 40. P. 306–309.

10. **Li Y.Z., Reifenberger R., Choi E.** et al. Substrate induced deformation of nanometer-size gold clusters studied by non-contact AFM and TEM // Surf. Sci. 1991. Vol. 250. P. 383–390.

11. **Schaefer D.M., Patil A., Andres R.P.** et al. Elastic properties of individual nanometer-size supported gold clusters // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 5322–5332.

12. **de Heer W.A.** The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65. P. 611–676.

13. **Kreibig U., Wollmer M.** Optical properties of metal clusters // Springer Series in Physics. Berlin: Springer, 1995.

14. **Dreizler R.M.,Gross E.U.K.** Density functional theory : An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990.

15. **Barnett R.N., Landmann U.** Metallization of ionic clusters // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 727–730.

16. **Cheng H.P., Landmann U.** Controlled deposition, soft landing, and glass formation in nanocluster-surface collisions // Science. 1993. Vol. 260. P. 1304–1307.

17. **Häkkinen H., Barnett R.N., Landmann U.** Metallization of the $Na_{14}Cl_{13}$ cluster // Europhys. Lett. 1994. Vol. 28. P. 263–269.

18. **Häkkinen H., Manninen M.** Metallic clusters on an ionic surface // Europhys. Lett. 1996. Vol. 20. P. 177–182.

19. **Hou Q., Hou M., Bardotti L.** et al. Deposition of Au_n clusters on gold (111) surfaces// Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 2825–2835

20. **Vervisch W., Molett C., Goniakowski J.** Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 245411–2442420.

21. **Gunnarsson O., Lundqvist B.I.** Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by spin-density functional formalism // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 4274–4298.

22. **Kohn W., Sham L.J.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138.

23. **Fiolhais C., Perdew J., Armster S.Q.** et al. Dominant density parameters and local pseudopotentials for simple metals // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 14001–14011.

24. **Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M.** Pseudopotentials that work: From H to Pu // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26. P. 4199–4228.

25. **Bonačić Koteckỳ V., Fantucci P., Koteckỳ J.** Systematic *ab initio* configuration-interaction study of alkali-metal clusters. II. Relation between electronic structure and geometry of small sodium clusters// Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 4369–4375.

26. **Bonačić Koteckỳ V., Boustani I., Guest M.F., Koteckỳ J.** *Ab initio* configuration interaction study of the electronic and geometric structures of small sodium cationic clusters // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. P. 4861–4866.

УДК 537.611.2

А.А. Баранов, С.В. Ермак,
А.Н. Разумов, В.В. Семенов

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ЛИНИИ РАДИООПТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА В ПАРАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Пары щелочных металлов используются как основное рабочее вещество для современных квантовых устройств с оптической накачкой; последние применяются в квантовой магнитометрии и технике образцовых мер частоты.

В слабых магнитных полях, сравнимых с геомагнитным, линия низкочастотного радиооптического резонанса основного состояния щелочных атомов формируется из серии неразрешенных зеемановских компонент, весовой вклад которых в общий контур зависит как от параметров света накачки (интенсивности и поляризации), так и амплитуды радиополя, индуцирующего магнитодипольные переходы между соседними зеемановскими подуровнями.

Частоты таких переходов различаются на величину, определяемую квадратичным членом в зависимости от внешнего постоянного магнит-

ного поля [1]. При этом относительный вклад каждой из компонент в результирующий контур линии поглощения пропорционален квадрату матричного элемента соответствующего магнитодипольного перехода [2]. В случае циркулярно поляризованного света накачки зеемановские компоненты радиооптического резонанса в щелочных парах приобретают так называемый "световой сдвиг" частоты, связанный с действием эффективного магнитного поля. Последнее вызывает дополнительное расщепление зеемановской структуры основного состояния атомов [3].

Таким образом, как форма линии радиооптического резонанса, так и ее центр тяжести в условиях неразрешенного спектра частот зеемановских компонент выражаются через сложную зависимость от параметров внешних электромагнитных полей. Аналитическому исследованию указанной зависимости и посвящена настоящая работа. Аналогичное исследование было выполнено и для случая сверхвысокочастотного (СВЧ) радиооптического резонанса в парах щелочных металлов при индуцировании так называемых магнитонезависимых многофотонных переходов между подуровнями сверхтонкой структуры, которые используются в практике образцовых мер частоты [4].

При выполнении расчетов нами использовалась многоуровневая модель щелочных атомов в условиях столкновительной переориентации в возбужденном состоянии при действии циркулярно поляризованного излучения света накачки σ^+ и σ^-). Для случая σ^--поляризации света накачки балансное приближение формализма матрицы плотности [5] позволяет описать изменение во времени ее диагональных элементов в виде:

$$\frac{d}{dt}\sigma_{Fm,Fm} = -\Gamma\left[1-\left(\pm\frac{2m_F}{2I+1}\right)\right]\sigma_{Fm,Fm} + \\ +\frac{1}{2(2I+1)}\sum_{F'm'}\Gamma\left[1-\left(\pm\frac{2m'_F}{2I+1}\right)\right]\sigma_{F'm',F'm'}, \qquad (1)$$

где Γ — скорость оптической накачки, F и m_F — полный момент атома и его проекция на выделенное направление, I — спин ядра.

Знак минус в выражении (1) берется для полного момента $F = 2$, знак плюс — для $F = 1$, если рассматриваются щелочные атомы с ядерным спином 3/2; для атомов цезия, ядерный спин которых равен 7/2, подобное чередование знаков выполняется соответственно для полных моментов $F = 4$ и $F = 3$.

Аналогичное выражение получается для случая σ^+-поляризации света накачки с заменой в квадратных скобках знака $\pm$ на $\mp$.

Стационарные значения $\sigma_{Fm,\,Fm}$, полученные из решения системы уравнений (1) с учетом действия тепловой релаксации, использовались для вычисления отдельных зеемановских компонент радиооптического резонанса, аппроксимируемых лоренцевым контуром в виде

$$S_{Fm,Fm-1} = \left|\sigma_{Fm,Fm} - \sigma_{Fm-1,Fm-1}\right| \times \\ \times\frac{\Gamma\, P_{Fm,Fm-1}\, H_1^{\,2}}{\left(\beta^2_{\,Fm,Fm-1} + \delta^2 + H_1^{\,2} P_{Fm,Fm-1}\right)}, \qquad (2)$$

где H_1 — амплитуда радиополя, δ — расстройка частоты радиополя относительно частоты соответствующего магнитодипольного перехода, имеющего вероятность

$$P_{Fm,Fm-1} = 2^{-1}\Gamma\left[1\pm\left(4m_F-1\right)\left(2I+1\right)^{-1}\right]+\gamma,$$

γ — скорость тепловой релаксации.

Расчет значений $S_{Fm,\,Fm-1}$ выполнялся для случая щелочных атомов Rb^{87} и Cs^{133}, для них в выражение (2) подставлялись известные значения частот соответствующих магнитодипольных переходов с поправкой в виде светового сдвига частоты [6]. Результирующий контур линии поглощения, формируемый совокупностью зеемановских компонент (2), существенным образом определялся величиной постоянного магнитного поля. В качестве примера на рис. 1 представлены формы линий радиооптического резонанса в парах цезия для трех значений напряженности магнитного поля.

Сходный характер формы линии радиооптического резонанса проявлялся и для случая оптически ориентированных атомов Rb^{87}. При этом обращает на себя внимание резко асимметричная форма наблюдаемого сигнала в геомагнитных полях (область использования парощелочных квантовых магнитометров), что объясняется перекрытием соседних зеемановских компонент, весовой вклад которых в результирующий контур зависит как от темпа оптической накачки, так и знака поляризации света накачки (рис. 1,*в*).

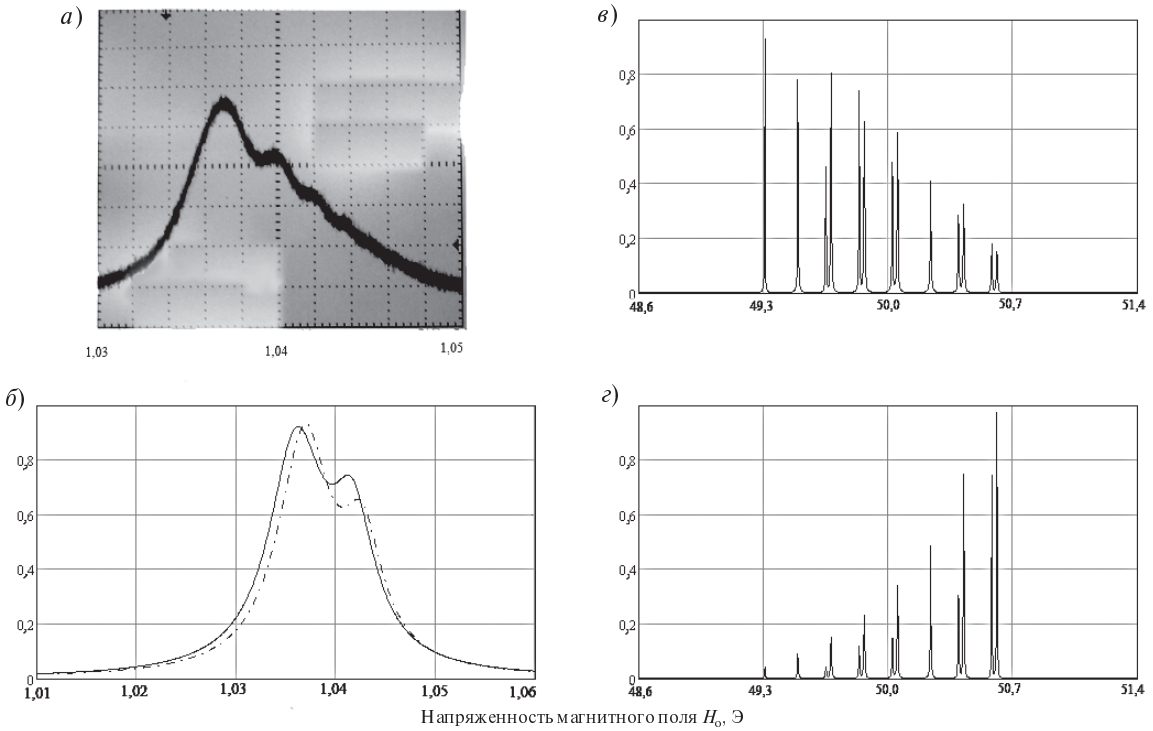


Рис. 1. Спектры поглощения радиооптического резонанса в оптически ориентированных парах цезия при различных значениях постоянного магнитного поля H_0: *а* — осциллограмма сигнала, H_0 =1,03 Э; *б* — расчетный спектр того же сигнала, пунктир соответствует смене знака круговой поляризации света накачки; *в* и *г* — спектры поглощения соответственно для поляризаций света σ^+ и σ^-, H_0 = 50 Э

В приложениях для компенсации подобного ориентационного сдвига частоты магнитометра используется схема с двумя камерами поглощения, помещенными в равные по величине, но противоположно направленные магнитные поля [1]. Показания таких устройств, работающих на средневзвешенной частоте, хотя и не зависят от ориентации прибора в пространстве, тем не менее нуждаются в градуировке в силу различия контуров поглощения из-за неидентичности параметров рабочих камер поглощения и амплитуд приложенных полей.

Анализ наблюдаемых сигналов в схеме магнитометра с компенсацией ориентационной зависимости устройства показывает, что пары рубидия являются более предпочтительным рабочим веществом, по сравнению с парами цезия, в силу меньшей абсолютной погрешности из-за различия форм-факторов резонансных линий в камерах поглощения. Так например, однопроцентное различие амплитуд радиополя H_1 в рубидиевом и цезиевом вариантах магнитометра приводит к абсолютной измерительной погрешности на уровне 0,05 гамм для рубидия и примерно 0,3 гамм для цезия (1 гамма соответствует магнитному полю напряженностью 10^{-5} Э).

При однопроцентном различии в тепловой скорости релаксации рабочих трактов магнитометра величина погрешности в случае использования паров рубидия достигает 0,005 гамм, в то время как для цезиевого варианта соответствующая погрешность не превышает 0,02 гамм.

Приведенные выше погрешности были рассчитаны для неразрешенного контура линии радиооптического резонанса в геомагнитном поле при максимальном значении фактора качества наблюдаемого сигнала (отношение сигнал/шум к ширине линии на половине высоты). Для простейших двухуровневых моделей атомов, как известно, этот параметр достигает максимума при примерном равенстве скоростей индуцированных, оптических и релаксационных переходов [1, 7]. Принципиально иная ситуация прослеживается, если определить оптимальные

значения темпа накачки и амплитуды поля H_1 применительно к случаю, когда одновременно формируется целая серия близко расположенных линий поглощения, как это наблюдается при индуцировании магнитного резонанса в парах рубидия и цезия. Примечательной особенностью этих изотопов является возможность наблюдения подобных линий не только в низкочастотном радиодиапазоне, в котором работают квантовые магнитометры, но и в СВЧ-диапазоне при возбуждении магнитонезависимых переходов между подуровнями сверхтонкой структуры [8]. Амплитуды вероятностей таких переходов можно рассчитать, используя квантовый формализм "одетого" атома, развитый в работе [9]. Результаты такого расчета применительно к парам цезия представлены в таблице для различных поляризаций радиополей, индуцирующих двухфотонные переходы между состояниями атомов цезия со значениями полного момента $F=4$ и $F=3$. Отметим, что аргументом функций Бесселя в таблице является отношение частоты нерезонансного радиополя к его амплитуде.

Данные, представленные в таблице, использовались при расчете контура линии радиооптического СВЧ резонанса, сформированного из серии компонент, индуцированных между магнитными подуровнями сверхтонкой структуры с одинаковыми по величине, но разными по знаку значениями проекций полного момента атома. Диагональные матричные элементы в такой модели определялись в балансном приближении и использовались для расчета разности населенностей между соответствующими магнитными подуровнями сверхтонкой структуры атомов рубидия и цезия в основном состоянии. При этом для атомов цезия неравновесная разность заселенностей рассчитывалась для случая селективной лазерной накачки; для атомов рубидия аналогичный расчет выполнялся для варианта изотопической фильтрации света накачки, как это реализуется в ординарных вторичных стандартах частоты [10]. Результаты расчетов зависимости фактора качества S линии радиооптического резонанса от относительных значений темпа накачки и амплитуды радиополя представлены на рис. 2 и 3.

Результаты аналитического исследования линии радиооптического резонанса на парах щелочных металлов в условиях полного перекрытия соседних зеемановских компонент позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Максимум дискриминирующей способности неразрешенной линии радиооптического резонанса в оптически ориентированных атомах щелочных металлов достигается при значительных амплитудах радиочастотного поля (более чем на порядок превышающих соответствующее значение в стандартной двухуровневой модели атомов); при этом оптимальная амплитуда радиополя сдвигается в сторону меньших значений по мере сужения спектра линии поглощения (при переходе от атомов цезия к атомам рубидия, либо по мере уменьшения напряженности магнитного поля от значений, сравнимых с геомагнитным полем, до предельных значений, обусловленных конечной шириной линии поглощения).

Расчетные выражения
для амплитуд вероятности магнитонезависимых переходов $F, m_F \leftrightarrow F' m'_F$,
в парах цезия ($I = 7/2$)

m_F	m'_F	Амплитуда вероятности
Конфигурация полей $\sigma\sigma^{(s)}$		
–3	3	$7^{1/2}8^{-1}[3J_1(6\omega/\omega_1) - 12J_1(4\omega/\omega_1) + 15J_1(2\omega/\omega_1)]$
–2	2	$3^{1/2}4^{-1}[7J_1(6\omega/\omega_1) - 8J_1(4\omega/\omega_1) - 5J_1(2\omega/\omega_1)]$
–1	1	$15^{1/2}8^{-1}[7J_1(6\omega/\omega_1) + 4J_1(4\omega/\omega_1) + 3J_1(2\omega/\omega_1)]$
Конфигурация полей $\sigma\pi^{(s)}$		
–3	3	$7^{1/2}[J_0(7\omega/\omega_1) - 5J_0(5\omega/\omega_1) + 9J_0(3\omega/\omega_1) - 5J_0(\omega/\omega_1)]$
–2	2	$3^{1/2}[7J_0(7\omega/\omega_1) - 15J_0(5\omega/\omega_1) + 3J_0(3\omega/\omega_1) + 5J_0(\omega/\omega_1)]$
–1	1	$15^{1/2}[7J_0(7\omega/\omega_1) - 3J_0(5\omega/\omega_1) - J_0(3\omega/\omega_1) - 3J_0(\omega/\omega_1)]$
0	0	$[35J_0(7\omega/\omega_1) + 5J_0(5\omega/\omega_1) + 15J_0(3\omega/\omega_1) + 9J_0(\omega/\omega_1)]$

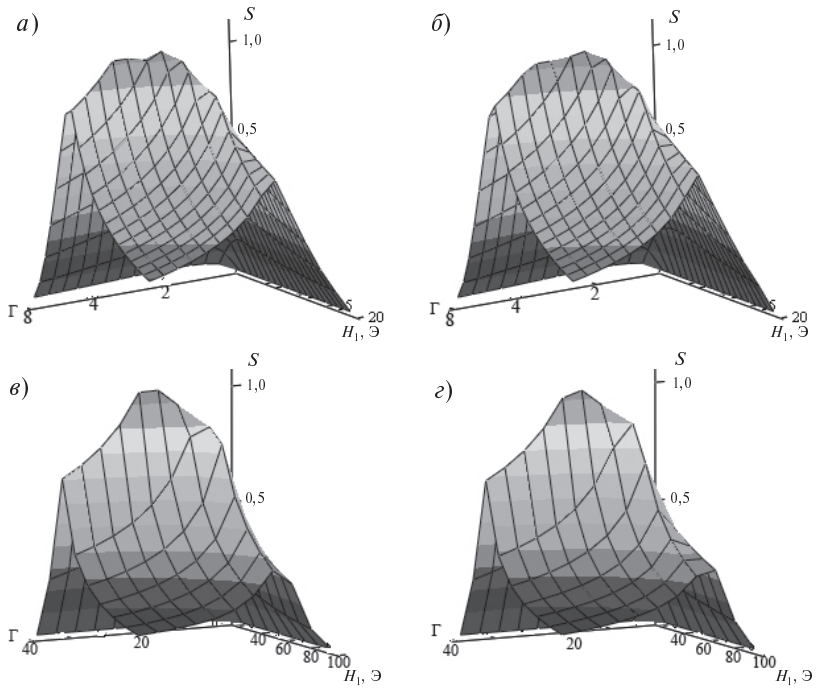


Рис. 2. Зависимости фактора качества линии низкочастотного радиооптического резонанса в условиях оптической ориентации паров щелочных металлов циркулярно поляризованным излучением для двух значений постоянного магнитного поля — 0,5 Э (*а*, *в*) и 0,05 Э (*б*, *г*): *а*, *б* — для атомов Rb^{87}; *в*, *г* — для атомов Cs^{133}

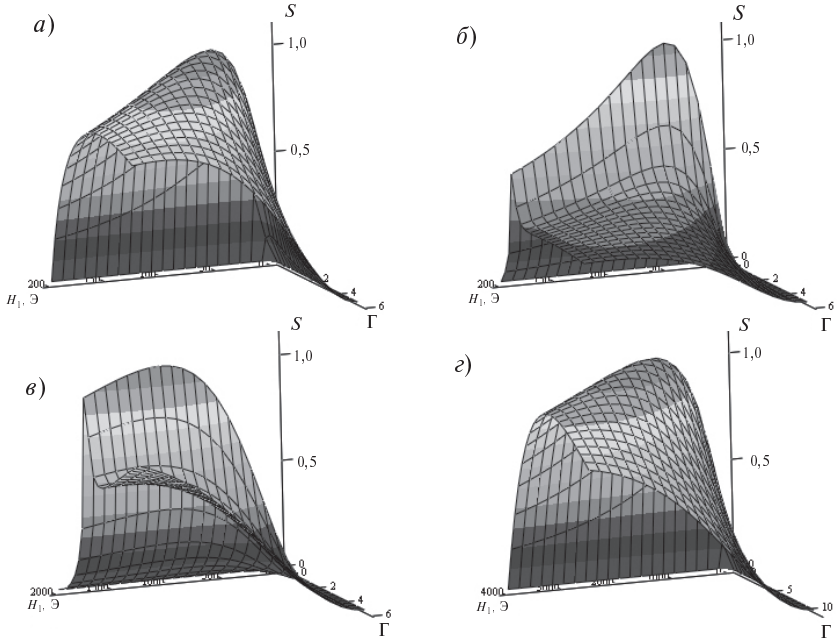


Рис. 3. Зависимости фактора качества линии СВЧ радиооптического резонанса в условиях сверхтонкой оптической накачки в магнитном поле 0,05 Э: *а*, *б* — для атомов Rb^{87} соответственно в условиях изотопической фильтрации света накачки лампового источника и лазерной накачки на магнитный подуровень $F = 2$; *в*, *г* — для атомов Cs^{133} соответственно для лазерной накачки на магнитные подуровни основного состояния $F = 3$ и $F = 4$

2. Необходимость использования мощного радиополя в конструкциях безориентационных квантовых магнитометров приводит к значительным абсолютным погрешностям измерений, связанных с дисбалансом амплитуд радиополей в оптических трактах магнитометра. В гораздо большей степени при этом проявляются погрешности, вызванные разностью скоростей тепловой релаксации рабочих ячеек (связанных, например, с расхождением давлений буферного газа, качеством покрытий стенок ячеек, температуры и т. п.).

3. Переход от ламповой к лазерной накачке позволяет в несколько раз улучшить фактор качества наблюдаемой линии поглощения на СВЧ магнитонезависимых переходах.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке безориентационных магнитометров дифференциального типа, а также в технике квантовых стандартов частоты с оптической накачкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Померанцев Н.М., Рыжков В.М., Скроцкий Г.В**. Физические основы квантовой магнитометрии. М.: Наука, 1972. 448 с.
2. **Собельман И.И**. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 319 с.
3. **Happer W**. Optical pumping// Review of Modern Phys. 1972. Vol. 44, № 2. P. 170–249.
4. **Семенов В.В**. О магнитной зависимости частоты сверхтонкой структуры переходов в щелочных атомах при многофотонном резонансе// Известия вузов. Радиофизика. 1989. Т. 32. № 9. С. 1174–1176.
5. **Balling L.C.** Optical pumping// Advances in quantum electonics. 1975. Vol. 3, № 12. P. 2–167.
6. **Семенов В.В**. Световые сдвиги частоты многофотонного радиооптического СВЧ резонанса в парах щелочных металлов // ЖПС. 1998. Т. 65. № 6. С. 832–838.
7. **Семенов В.В**. Оптимизация сигнала магнитного резонанса в условиях неразрешенного радиочастотного спектра щелочных атомов // ЖПС. 1997. Т. 64, № 1. С. 71–75.
8. **Семенов В.В**. Многофотонный резонанс в парах щелочных металлов с оптической накачкой // ЖПС. 1988. Т. 48. С. 788–793.
9. **Haroche S**. L'atome habille: une etude theorique et experimentale des propriete physiques d'atomes en interaction avec des photos de radiofrequency// Ann. de Phys. 1971. Vol. 6, № 4. P. 189–387.
10. **Григорьянц В.В., Жаботинский М.Е., Золин В.Ф**. Квантовые стандарты частоты. М.: Наука, 1967. 287 с.

УДК 539.1

Е.Н. Шамина, Н.Г. Лебедев

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АДСОРБЦИЕЙ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

В настоящее время в исследовании структуры и физико-химических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) [1], а также в разработке путей прикладного использования этих уникальных объектов был достигнут существенный прогресс. Ежегодно на эту тему публикуется тысячи статей. Интерес к этим работам обусловлен, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами УНТ, благодаря которым они являются привлекательным объектом фундаментальной науки, а с другой — широкими перспективами прикладного использования таких объектов. УНТ имеют уникальные механические, электрические и адсорбционные свойства, что служит перспективной основой для создания сверхминиатюрных биохимических сенсоров, определяющих концентрации химических и биологических веществ [2]. Сенсоры на основе УНТ благодаря удачному сочетанию таких качеств, как миниатюрные размеры, хорошая электропроводность, а также химическая и термическая стабильность составляют предмет интенсивных

разработок во многих лабораториях. Принцип действия сенсоров основан на изменении электронных характеристик нанотрубок (ширина запрещенной зоны, концентрация и подвижность носителей и т. п.) при сорбции молекул определенного сорта.

Относительно недавние экспериментальные исследования [3] УНТ показали возможность их гравировки водородной плазмой. Слабо ионизированная высоко диссоциированная водородная плазма была создана с помощью радиочастотного генератора. Выходная мощность генератора была приблизительно 200 Вт, а частота — 27,12 МГц. Плазменные параметры: давление — 70 Па, электронная температура — приблизительно 6 эВ, плотность носителей заряда — $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, плотность нейтральных атомов водорода — $2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Плазменная гравировка проводилась в пять последовательных этапов продолжительностью по 60 с. С помощью рамановской спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии исследователи обнаружили, что водородная плазма "предпочитает" проводящие однослойные УНТ полупроводниковым.

Этот эксперимент косвенно подтвердил предсказанный авторами хиральный адсорбционный эффект [4–8]. В работах проведено моделирование процессов сорбции атомов водорода и фтора на однослойных УНТ разного диаметра и хиральности в рамках квантовохимических полуэмпирических методов. В результате расчета электронного строения и геометрических характеристик образовавшихся одноатомных гидридов и фторидов предсказана осциллирующая зависимость энергий химической связи и активации гидрогенизации и фторирования от диаметра и хиральности трубки. При этом наблюдалась корреляция: хиральные нанотрубки, обладающие наиболее выгодной адсорбционной энергией, должны присоединять атомный водород с наименьшей энергией активации. Были определены оптимальные диаметры хиральных нанотрубок, на которых адсорбция может протекать наиболее эффективно. Такими оказались нанотрубки, проявляющие проводящие свойства. Для нанотрубок, которые проявляют полупроводниковые свойства, процесс атомарной адсорбции энергетически менее выгоден.

Необходимо отметить, что хиральный адсорбционный эффект также экспериментально обнаружен при взаимодействии УНТ с кислородом [9]. Оказалось, что окисление металлических однослойных нанотрубок происходит эффективнее, чем полупроводниковых.

Выбор модели

В данной работе представлены результаты расчета энергетических характеристик процессов адсорбции атомов кислорода и фтора и молекул водорода и кислорода на однослойных УНТ (n, n)-типа. Расчеты электронного строения указанных структур выполнены в рамках модели простого молекулярного кластера [10] с использованием квантовохимической полуэмпирической схемы MNDO [10].

Рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки (n, n)-типа (n = 3–7). В качестве геометрических моделей изучаемых нанотрубок выбраны кластеры (фрагменты), содержащие по n шестиатомных циклов (гексагонов) по периметрам трубок и по 8–10 элементарных слоев гексагонов вдоль их осей. Граничные разорванные химические связи замыкались атомами водорода. Начальные расстояния между ближайшими атомами углерода принимались равными 1,42 Å. Квантовохимические полуэмпирические расчеты проведены с полной релаксацией геометрии. Атомные и молекулярные частицы помещались нами в центре кластера с тем, чтобы уменьшить влияние граничных условий (рис. 1).

Исследованы закономерности адсорбции атомов и молекул адсорбата A (A = O; F; H_2; O_2) на однослойных углеродных нанотрубках [11–13]. В рамках полуэмпирического метода рассчитаны длины адсорбционных химических связей R_{A-tub}, энергия адсорбции $E_{ад}$, энергии верхней занятой молекулярной орбитали $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной молекулярной орбитали $E_{НВМО}$, ширина запрещенной зоны E_g и изменение ширины запрещенной щели ΔE_g в результате адсорбции частиц. Результаты квантовохимических расчетов представлены в таблице.

Обсуждение результатов

Согласно полученным результатам, адсорбция атомарного кислорода (как и следовало ожидать) протекает с образованием двух химических связей атома с соседними поверхностными атомами углерода (см. рис. 1, *а*). Видно, что атом кислорода располагается практически над цен-

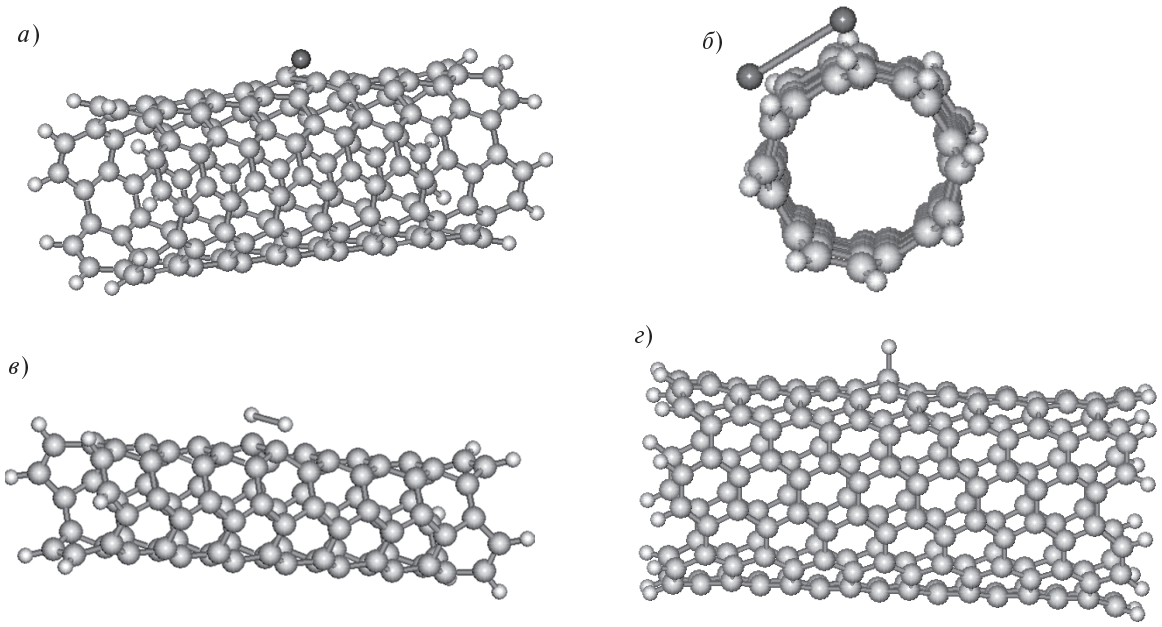


Рис. 1. Фрагменты структуры углеродных нанотрубок (n,n)-типа с различными адсорбатами: атомом (*а*) и молекулой (*б*) кислорода, молекулой водорода (*в*), атомом фтора (*г*). n = 3(*в*), 4 (*б*), 5 (*а*) и 6 (*г*)

Энергетические и геометрические характеристики углеродных нанотрубок (n,n) с различными адсорбатами А

Тип трубки (n,n)	А	Значение характеристики					
		$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	$E_{ад}$	E_g	ΔE_g	$R_{A\text{-}tub}$, Å
		эВ					
(3,3)	O	–7,67	–2,36	–5,70	1,4	0,0	1,41
	F	–7,64	–5,09	–2,69	1,2	0,3	1,35
	H_2	–7,56	–2,23	–15,49	1,5	0,0	1,12
	O_2	–7,47	–3,16	–0,20	0,0	0,0	1,42
(4,4)	O	–7,08	–2,89	–6,01	1,2	0,0	1,41
	F	–7,39	–5,05	14,68	1,0	0,3	1,36
	H_2	–7,10	–2,67	4,20	1,7	0,4	3,68
	O_2	–7,36	–2,70	15,19	1,6	0,3	1,41
(5,5)	O	–7,11	–2,75	–6,15	1,9	0,2	1,38
	F	–7,22	–5,03	–1,74	1,2	0,5	1,36
	H_2	–7,04	–2,71	–0,24	1,8	0,4	1,12
	O_2	–7,27	–2,70	–1,39	2,0	0,3	1,42
(6,6)	O	–7,17	–3,17	–7,92	1,7	0,0	1,28
	F	–7,10	–5,03	13,49	1,0	1,0	1,36
	H_2	–6,98	–2,78	0,52	2,0	0,0	3,68
	O_2	–7,21	–2,70	13,89	2,2	0,2	1,41
(7,7)	O	–7,09	–2,70	–17,41	2,0	0,0	1,41
	F	–7,03	–5,03	–15,84	1,4	0,6	1,36
	H_2	–6,89	–2,79	–6,97	1,8	0,2	1,13
	O_2	–6,97	–2,76	–3,99	2,2	0,2	1,42

тром связи углерод-углерод, деформируя поверхность нанотрубки так, что атомы углерода смещаются из положений равновесия и выступают из трубки наружу. Атом фтора образует с поверхностным активным центром одну химическую связь (см. рис. 1,*г*). Все это соответствует современным представлениям о природе ковалентной химической связи [14].

Расчеты показали, что адсорбция молекул водорода и кислорода сопровождается их диссоциацией. Атомы водорода после диссоциации сорбируются на поверхностные активные центры, а кислорода — образуют по две химические связи с соседними атомами углерода. Длины образованных адсорбционных химических связей атомов и молекул в среднем оказались одинаковыми и не зависящими от диаметра углеродной нанотрубки (см. таблицу).

В результате анализа квантовохимических расчетов установлено, что в полуэмпирическом методе MNDO энергии верхней заполненной ($E_{ВЗМО}$) и нижней вакантной ($E_{НВМО}$) молекулярных орбиталейувеличиваются с ростом диаметра трубки, а это свидетельствует об изменении свойств нанотрубок в результате адсорбции, в частности, об увеличении реакционной способности данных систем. Другими словами адсорбированные на поверхности трубки частицы увеличивают сродство УНТ к другим частицам. Эти адсорбированные частицы можно рассматривать как дефект структуры — квантовую точку, поляризующую поверхность трубки. Такая квантовая точка создает на поверхности трубки дополнительные локальные квантовые состояния электронов, на которые могут переноситься электроны других адсорбирующихся частиц.

Энергии адсорбции атомов и молекул рассчитывались нами как разности полных энергий продуктов реакции и реагентов. Анализ зависимости энергии адсорбции от диаметра нанотрубки для случая адсорбции атома кислорода (см. таблицу и рис. 2,*а*) привел к заключению, что абсолютное значение этой энергии увеличивается с ростом диаметра трубки; хиральный адсорбционный эффект носит монотонный, неосциллирующий, характер, но возможно, что это связано с малым диапазоном диаметров углеродных нанотрубок, рассмотренных в работе.

Для атома фтора, молекул кислорода и водорода (см. таблицу и рис. 2) наблюдается осциллирующая зависимость энергии адсорбции от диаметра. Для трубок (n, n)-типа с четным значением n энергия оказалась положительной, а с нечетным — отрицательной; а именно: нанотрубки типов (4,4)-H_2, (6,6)-H_2, (4,4)-O_2, (6,6)-O_2, (4,4)-F, (6,6)-F обладают положительной энергией адсорбции, вследствие чего система переходит

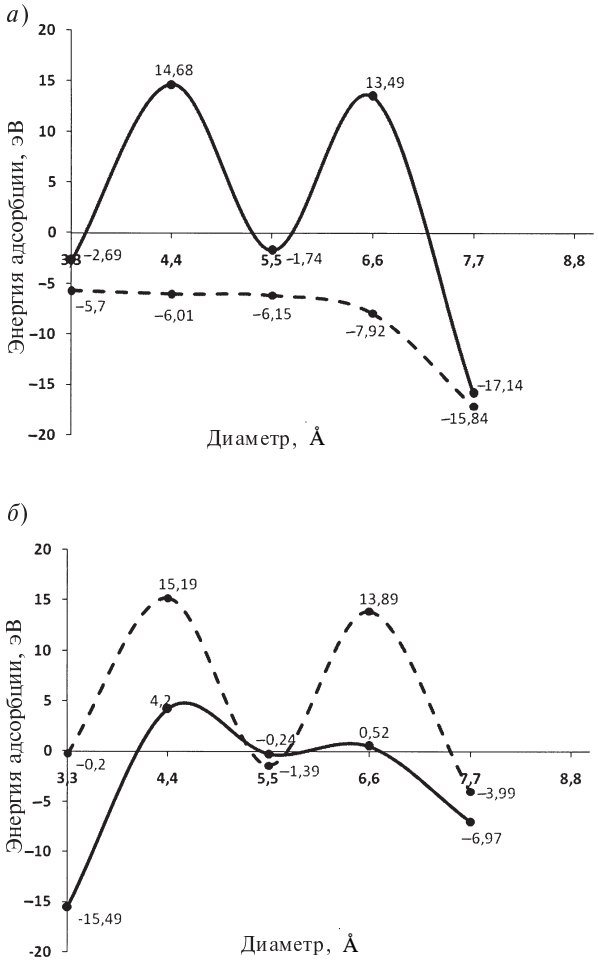


Рис. 2. Зависимость энергии адсорбции (*а*) и диссоциативной адсорбции (*б*) атомов (*а*) и молекул (*б*) кислорода (пунктир), атомов фтора (*а*) и молекул водорода (*б*) (сплошные линии) от диаметра нанотрубки

в энергетически менее выгодное состояние, при котором она геометрически неустойчива; трубки же (3,3)-O, (4,4)-O, (5,5)-O, (6,6)-O, (7,7)-O, (3,3)-H_2, (5,5)-H_2, (7,7)-H_2, (3,3)-O_2, (5,5)-O_2, (7,7)-O_2, (3,3)-F, (5,5)-F, (7,7)-F обладают отрицательной энергией адсорбции, что свидетельствует об устойчивости образовавшейся системы и ее большой реакционной способности, и могут эффективно присоединять другие атомы или молекулы.

Представленные результаты свидетельствуют о проявлении *хирального адсорбционного эффекта* углеродными нанотрубками (зависимостью энергии адсорбции от диаметра нанотрубок) по отношению к простым молекулам. В работе рассмотрены осесимметричные нехиральные углеродные нанотрубки. Тем не менее, эффект наблюдается и в этом случае.

Абсолютное значение величины энергии запрещенной зоны E_g, вычисленной как энергия перехода электрона в возбужденное триплетное состояние, в данном случае не имеет физического смысла. Углеродные нанотрубки типа *armchair*, как свидетельствуют и теоретические расчеты, и эксперименты [1], должны обладать металлическими проводящими свойствами — иметь нулевую ширину запрещенной зоны (щель). Квантовохимические расчеты, однако, показывают наличие запрещенной щели у рассмотренных нанотрубок. Такой результат, на наш взгляд, связан с модельным представлением бесконечной трубки в виде молекулы относительно небольших размеров, химические связи в которой должны носить локализованный, неколлективизированный, характер. Поэтому рассмотренные фрагменты нанотрубок, согласно расчетам, проявляют диэлектрические свойства. Это модельный, компьютерный "эффект".

Однако квантовохимические расчеты могут проследить изменение ширины запрещенной зоны ΔE_g, которое непосредственно связано с изменением степени перекрывания валентной зоны и зоны проводимости в металлах и уже имеет физический смысл. Анализ величины ΔE_g показал, что в результате адсорбции атомов и молекул ширина запрещенной зоны изменяется. Это приводит к изменению физических свойств УНТ, в частности, проводимости.

Такой эффект можно использовать для разработки химических сенсоров, направленных на регистрацию рассмотренных в работе частиц. Абсолютные значения величины ΔE_g для различных углеродных нанотрубок представлены в таблице.

В заключение кратко сформулируем основные результаты данной работы.

Проведены исследования процессов адсорбции атома кислорода и молекул кислорода и водорода в рамках квантовохимической полуэмпирической расчетной схемы MNDO.

Результаты расчета показали, что углеродные нанотрубки проявляют хиральный адсорбционный эффект по отношению к адсорбции атомов и молекул на их поверхности.

Выполненные исследования процесса адсорбции подтвердили экспериментальные данные об изменении проводящих свойств углеродных нанотрубок в результате адсорбции. Анализ ширины запрещенной зоны структуры обнаружил возможность переходов типа диэлектрик — металл и металл — металл.

Адсорбционные свойства углеродных нанотрубок, хиральный адсорбционный эффект позволяют прогнозировать применение проводящих углеродных нанотрубок в качестве наиболее эффективных адсорбентов в устройствах химических сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Харрис П.** Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.

2. **Эггинс Б.** Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера. 2005. 336 с.

3. **Hassanien A., Tokumoto M., Umek P.** et al. Selective etching of metallic single-wall carbon nanotubes with hydrogen plasma // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 278–281.

4. **Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г.** Исследование процессов фторирования хиральных углеродных нанотрубок // Сб. "Четвертая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. СПб., 3–6 дек. 2002. С. 82.

5. **Шамина Е.Н.** Исследование процессов фторирования хиральных углеродных нанотрубок // Дипл. работа по специальности "Физика", Волгоград: ВолГУ, 2003. 52 с.

6. **Lebedev N.G., Zaporotskova I.V., Chernozatonskii L.A.** Hiral effects of single wall carbon nanotube fluorination and hydrogenation // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol. 12. № 1. P. 443–448.

7. **Lebedev N.G., Zaporotskova I.V., Chernozatonskii L.A.** Hiral effects of single wall carbon nanotube fluorination and hydrogenation // Int. Journ. Quant. Chem. 2004. Vol. 100. № 4. P. 548–558.

8. **Лебедев Н.Г.** Физико-химические свойства нанотубулярных систем в кластерных моделях твер-

дых тел: Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИБХФ РАН, 2006. 302 с.

9. **Гевко П.Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.** и др. Влияние отжига на оптические спектры поглощения одностенных углеродных нанотрубок // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 755–759.

10. **Степанов Н.Ф.** Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.

11. **Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г.** Квантовохимическое исследование хирального адсорбционного эффекта на поверхности углеродных нанотрубок // Матер. I междунар. казахстанско-российско-японской научной конференции VI Российско-японского семинара "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". 24–25 июня 2008 года. Усть-Каменогорск. М.: Интерконтакт Наука. С. 435–440.

12. **Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г.** Исследование хирального адсорбционного эффекта атомов и молекул на поверхности углеродных нанотрубок // Сб. тез. докл. Всеросс. научн. конф. "Химия твердого тела и функциональные материалы". 21–24 окт. 2008 г., Екатеринбург, УрО РАН, ISBN 5-7691-1998-5. С. 399.

13. **Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г.** Изменение физических свойств углеродных нанотрубок, обусловленное поверхностной адсорбцией атомов и простых молекул // Сб. "Десятая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, 1–5 декабря 2008 г., С.-Петербург. С. 41.

14. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 496 с.

УДК 533.9

А.П. Головицкий

ОЦЕНКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ХЛОРА В ЕГО СМЕСЯХ С ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Разряды в смесях галогенов с инертными газами находят применение как эффективные источники ультрафиолетового (УФ) излучения, эмиттируемого образующимися в плазме эксимерными молекулами — галогенидами инертных газов [1, 2]. Для адекватного количественного описания физических процессов в плазме такого разряда необходимо составление математической модели, учитывающей ряд его конкретных особенностей, таких как влияние степени колебательного возбуждения молекул хлора на скорость образования эксимерных молекул [3]. Для определения концентрации молекул хлора в плазме необходим учет степени их диссоциации. Целью данной работы является получение аналитических выражений для оценки колебательной температуры молекул хлора T_v и степени диссоциации этих молекул в тлеющем разряде при средних давлениях (5 — 40 Торр), причем в таких смесях хлора с инертными газами, где инертный газ преобладает.

Обозначим за W число колебательных квантов на нижних колебательных уровнях молекулы, которое рождается в 1 см^3 за 1 с:

$$W = \frac{n_e \nu_{ea}}{\hbar\omega_0} \int_0^\infty \varepsilon \delta_{ea}^{\text{vibr}}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon . \qquad (1)$$

Здесь n_e — концентрация электронов, ν_{ea} — суммарная частота любых соударений электрона с нейтральными частицами, $\hbar\omega_0$ — энергия колебательного кванта, равная энергии первого возбужденного колебательного уровня, $\delta_{ea}^{\text{vibr}}(\varepsilon)$ — коэффициент потерь энергии электрона ε на возбуждение колебаний (см. [4]), а $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

В стационарных условиях и в пренебрежении диссоциацией молекул, учет которой будет произведен позже, баланс числа колебательных квантов определится следующим уравнением [5], написанным для примера смеси ксенона и хлора при преобладании ксенона:

$$W = N_{\text{Cl}_2}\varepsilon_v / \tau_{\text{diff}}^{\text{Cl}_2} + N_{\text{Cl}_2}\varepsilon_v N_{\text{Xe}} \psi \tilde{P}_{10} + \Pi. \qquad (2)$$

Здесь $N_{\text{Cl}_2}\varepsilon_v$ — полное количество квантов в 1 см^3 (N_{Cl_2} — концентрация молекул хлора, ε_v — среднее число квантов на одну молекулу); $\tau_{\text{diff}}^{\text{Cl}_2}$ — время диффузии молекулы к стенкам, $\tau_{\text{diff}}^{\text{Cl}_2} = \Lambda^2 / D_{\text{Cl}_2}$ ($\Lambda \approx R/2{,}4$ — диффузионная длина, R — радиус трубки, D_{Cl_2} — коэффициент диффузии).

Величина ε_v рассчитывается как $\varepsilon_v = \sum_{v=0}^{v^*} v n_v$ [5], где v^* — число Тринора (номер колебательного уровня, выше которого в распределении молекул по колебательным уровням наблюдается так называемое “плато”), а n_v — относительная заселенность v-го колебательного уровня. При $v < v^*$ распределение Тринора хорошо аппроксимируется больцмановским с так называемой колебательной температурой T_v, и тогда

$$\varepsilon_v \approx \sum_{v=0}^{v^*} v\xi^v = \frac{\xi + (v^*\xi - v^* - 1)\xi^{v^*+1}}{(1-\xi)^2};$$

$$\xi = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_v}\right); \quad v^* = T_g / 2x_e T_v + 1/2, \qquad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T_g — температура газа, x_e — постоянная ангармонизма.

Под $\tilde{P}_{10}$ в выражении (2) понимается

$$\tilde{P}_{10} = P_{10}\left\{1 - \exp\left[\frac{\hbar\omega_0}{k_B}\left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_g}\right)\right]\right\},$$

где P_{10} — константа скорости VT-релаксации с первого колебательного уровня, а множитель в фигурных скобках учитывает обратный процесс заселения первого колебательного уровня при тепловых соударениях.

Величина ψ — множитель порядка единицы, учитывающий ангармонизм.

Величина Π в выражении (2) — поток квантов вверх по оси колебательной энергии (передача колебательного возбуждения с нижних уровней на верхние); рассчитывается в $см^{-3} \cdot с^{-1}$ следующим образом [5, 6]:

$$\Pi = \tilde{Q} N_0^2 v^{*2} \exp\left(-\frac{2x_e \hbar\omega_0 v^{*2}}{k_B T_g} + 1\right);$$

$$\tilde{Q} = \frac{4x_e \hbar\omega_0 Q}{k_B T_g \Delta^3}; \qquad (4)$$

$$N_0 = N_{Cl_2}\left(1 - \exp(-\hbar\omega_0 / k_B T_v)\right). \qquad (5)$$

Здесь N_0 — концентрация невозбужденных молекул с $v = 0$; Q — константа скорости VV-обмена квантами между уровнями с $v = 0$ и $v = 1$, а Δ — так называемый безразмерный обратный радиус VV-обмена. После столкновения с обменом квантов двух молекул с исходными колебательными квантовыми числами $k+1$ и l они будут иметь квантовые числа k и $l+1$. Константа скорости такого обмена [5]:

$$Q_{l,l+1}^{k+1,k} = Q(l+1)(k+1)\exp[-\Delta|l-k|].$$

Уравнения (1) — (5) связывают колебательную температуру T_v с параметрами плазмы разряда: n_e, ФРЭЭ и температурой газа T_g. Эти величины можно оценить теоретически или измерить экспериментально, в том числе и для смесей инертных газов с хлором [7 — 9]. Таким образом, для количественного расчета T_v в разрядах с участием молекул хлора необходимо знать следующие величины: коэффициент диффузии D_{Cl_2}, энергию колебательного кванта $\hbar\omega_0$, постоянную ангармонизма x_e, константу скорости VV-обмена Q, обратный радиус VV-обмена Δ, множитель ψ и константу скорости VT-релаксации P_{10}.

Для основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы хлора $\hbar\omega_0$ = 0,0694 эВ [10], x_e = = 0,00708 [11].

В изучаемых газовых смесях необходимо знать значение коэффициента диффузии хлора D_{Cl_2} в инертном газе. К сожалению, в литературе отсутствует информация о значениях таких коэффициентов для смесей типа Xe + Cl_2 или Kr + Cl_2, но их можно вычислить теоретически. Для неполярных молекул неплохие результаты (с точностью не хуже 10—15%) получаются при расчетах по методу Фуллера, Шиттлера и Гиддингса [12]. Для бинарной смеси при изобарной диффузии, т. е. при отсутствии градиентов давления, когда диффузия происходит только вследствие градиентов концентраций, выражение для коэффициента диффузии имеет вид:

$$D_{AB} = \frac{T_g^{1,75}\sqrt{(M_A + M_B)/M_A M_B}}{1{,}32p\left[(\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3}\right]^2} \text{ см}^2/\text{с}, \qquad (6)$$

где M_A и M_B — молекулярные массы компонентов; p, Торр — давление смеси, а Σv — так называемые диффузионные объемы, численные значения которых протабулированы в [12] и составляют $(\Sigma v)_{Xe} = 37{,}9$; $(\Sigma v)_{Kr} = 22{,}8$; $(\Sigma v)_{Cl_2}$ = = 37,7; $(\Sigma v)_{Cl}$ =19,5. Расчеты по формуле (6) дают значения:

$$D_{Cl_2+Xe} \approx 2{,}47 \cdot 10^{-3} T_g^{1,75} / p \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{Cl_2+Kr} \approx 3{,}18 \cdot 10^{-3} T_g^{1,75} / p \text{ см}^2/\text{с},$$

$$D_{Cl+Xe} \approx 3{,}9 \cdot 10^{-3} T_g^{1,75} / p \text{ см}^2/\text{с}. \qquad (7)$$

Прямых данных о константе скорости VV-обмена Q для молекулы хлора в литературе нет. В нашей работе для расчета Q_{Cl_2} были взяты данные по аппроксимации измеренных времен

VV-обмена τ_v в хлоре [13]: $\tau_v\rho = 6{,}326\cdot10^{-11}\times$ $\times\exp(1129/T_g)$ с·г·см$^{-3}$ (ρ — плотность). Так как измерения в [13] проведены при невысоких значениях температуры газа (T_g ~ 250 – 400 K), то населенности колебательных состояний с $v>1$ были не более 7%, и можно полагать $\tau_v \approx 1/N_{Cl_2}Q_{Cl_2}$; а поскольку $\rho = M_{Cl_2}N_{Cl_2}$, то константа скорости *VV*-обмена:

$$Q_{Cl_2} = \frac{M_{Cl_2}}{\tau_v\rho} = 1{,}86\cdot10^{-12}\exp(-1130/T_g)\ \text{см}^3/\text{с}.$$

При T_g = 300 K Q_{Cl_2} = 4,3·10^{-14} см^3/с (для сравнения Q_{N_2} = 2,5·10^{-14} см^3/с [6]).

Данные о величине обратного радиуса *VV*-обмена Δ для молекулы хлора в литературе также отсутствуют. В [14] приведена следующая формула:

$$\Delta = \frac{0{,}43}{\alpha}T_x\left(\frac{\mu}{T_g}\right)^{1/2},$$

где $T_x = x_e\hbar\omega_0/k_B$ (для хлора T_x = 5,7 K); μ, а.е.м. — приведенная масса сталкивающихся молекул (для хлора μ = 35,45); α, Å^{-1} — постоянная в экспоненциальном отталкивательном потенциале межмолекулярного взаимодействия.

Значение α обычно оценивают путем сопоставления этого потенциала с потенциалом Леннарда — Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon_{LD}[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6],$$

данные о параметрах ε_{LD} и r_0 для которого в литературе имеются. Согласно [15],

$$\alpha \approx 17{,}5/r_0, \qquad (8)$$

а параметр r_0 (в Å) можно определить из соотношения [12]:

$$r_0 = (1{,}585V_b)^{1/3}, \qquad (9)$$

где V_b, см^3/моль — мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения. Для хлора V_{b,Cl_2} = 45,51 см^3/моль [11]; r_0 = 4,163 Å^{-1}; $\alpha \approx 4{,}2$ Å^{-1} и наконец

$$\Delta \cong 3{,}46/\sqrt{T_g}.$$

Энергия $\hbar\omega_0$ для молекулы хлора достаточно мала, чтобы уже при $T_g \geq 810$ K получилось неравенство $\hbar\omega_0 \leq k_BT_g$ (например, для молекулы азота оно выполняется лишь при $T_g \geq 3400$ K). Поэтому колебательные кванты могут релаксировать не только с верхних, но и с нижних колебательно-возбужденных состояний. Наличие такой *VT*-релаксации учтено наличием в правой части выражения (2) члена $N_{Cl_2}N_{Xe}\varepsilon_v\psi\tilde{P}_{10}$. Величину P_{10} для хлора можно рассчитать из представленных в [15] экспериментальных данных как

$$P_{10} \approx 5{,}54\cdot10^{-13}d^2\sqrt{\frac{T_g}{\mu}}\exp\left(-\frac{61{,}1}{\sqrt[3]{T_g}}\right)\ \text{см}^3/\text{с}, \qquad (10)$$

где d, Å — эффективный диаметр столкновения, $d = (d_1 + d_2)/2$; d_1 и d_2 — диаметры сталкивающихся частиц, определяемые по модели твердых шаров: для пары молекул хлора (Cl_2 — Cl_2) $d \approx$ 4,16 Å; то же для пары молекула хлора — молекула ксенона (Cl_2 — Xe); для пары молекула хлора — молекула криптона (Cl_2 — Kr) $d \approx$ 4,0 Å; а для пары молекула хлора — молекула аргона (Cl_2 — Ar) $d \approx$ 3,9 Å [12]; μ, а.е.м — приведенная масса сталкивающихся частиц.

Множитель ψ учитывает ангармонизм нижних колебательных состояний; согласно [16], его с учетом заселенности этих состояний можно рассчитать как

$$\psi = \sum_{v=1}^{v^*}(v+1)\exp\left[v\left(4x_e\chi - \frac{\hbar\omega_0}{k_BT_v}\right)\right],$$

где $\chi \cong \left(\dfrac{\pi^2\mu\omega_0^2}{2\alpha^2k_BT_g}\right)^{1/3}$.

Для хлора при $T_g \approx 1000$ K получается $\chi \approx 5{,}1$, а $\psi \approx 3$.

В смесях хлора с инертным газом при значительном преобладании последнего *VT*-релаксация молекул хлора будет, в основном, происходить в столкновениях молекул с атомами инертного газа, а не друг с другом. К сожалению,

в литературе нет данных о величинах P_{10} для смесей хлора с ксеноном или криптоном. Анализ теоретических методов расчета P_{10} показывает, что если величина характерного параметра $\omega_0/\alpha v_T$, называемого параметром адиабатичности ($v_T = \sqrt{2k_B T_g/\mu}$), больше единицы, то множитель в формуле для P_{10} примерно пропорционален α^{-2} [15]. Здесь следует отметить, что для смесей хлора с ксеноном или криптоном при $T_g \le 1200$ K величина параметра адиабатичности составляет не менее 4,2. Параметр α для взаимодействия молекулы хлора с атомом инертного газа оценивался по формуле (8); параметр r_0 — по формуле (9), где использовалась эмпирическая формула для $V_{b,ij}$ — объема, характеризующего гипотетическое вещество, свойства которого определяются исключительно ij -столкновениями (столкновениями разнородных атомов и/или молекул). Эта формула имеет следующий вид [12]:

$$V_{b,ij} = \left[\left(V_{b,i}^{1/3} + V_{b,j}^{1/3}\right)/2\right]^3.$$

Значения $V_{b,i}$ для различных газов имеются в справочнике [11]. В результате получены следующие значения α:

$$\alpha_{\mathrm{Xe-Cl_2}} \le 4{,}25\ \text{Å}^{-1};$$

$$\alpha_{\mathrm{Kr-Cl_2}} = 4{,}39\ \text{Å}^{-1}; \quad \alpha_{\mathrm{Ar-Cl_2}} = 4{,}51\ \text{Å}^{-1}.$$

Ввиду малой разницы между этими величинами, значения множителя в формуле (10) для разных смесей и для чистого хлора отличаются не более чем на 12 %, что не превосходит погрешности экспериментального определения самой величины P_{10}. Поэтому формула (10) в дальнейшем будет использоваться и при расчете P_{10} для смесей хлора с ксеноном или криптоном.

Составляющая потока квантов Π, описываемая формулой (4), соответствует *VV*-обмену, при котором лишь происходит "подъем" молекул по оси энергий до уровня выше триноровского v^*. При $v < v^*$ диссипация квантов (в пренебрежении диссоциацией) происходит только вследствие диффузии молекул к стенкам и стока через *VT*-релаксацию (первый и второй члены в правой части уравнения (2)), а сам *VV*-обмен лишь перераспределяет кванты. Молекула "запасает в резервуаре" в среднем ε_v колебательных квантов. При $v < v^*$ распределение молекул по колебательным уровням можно описать как близкое к больцмановскому с колебательной температурой T_v [5] (откуда получена формула (3)). Выше уровня v^* начинается сильная *VT*-релаксация, рассматриваемая как "бесконечный сток" колебательной энергии [5, 14, 17], не приводящий, впрочем, к распаду молекулы как целого. т. е. ее диссоциации (отметим, что отсутствие диссоциации находится в рамках допущений, при которых выведены формулы (2), (4)). При больших значениях v, когда энергия молекулы приближается к порогу диссоциации, очень сильная *VT*-релаксация приводит к распределению молекул по колебательным уровням, близкому к больцмановскому с температурой T_g.

Уравнение (2) было получено в [5] для условий, когда диссоциация молекул на атомы пренебрежимо мала, например, для азота при температурах не более 3000 K. Но для хлора термическая диссоциация может быть существенной уже при $T_g \ge 1200$ K [18]. В случае заметной диссоциации в уравнение баланса колебательных квантов (2) необходимо вводить дополнительные слагаемые.

Первое слагаемое обусловлено термической диссоциацией и вызвано тем, что молекулы, вступившие на "лестницу" колебательного возбуждения, способны пройти ее до некоторого уровня v_d и там распасться на атомы, продиссоциировать. При одном акте такого процесса молекула исчезает, а из "резервуара" теряется сразу ε_v колебательных квантов [14]. Скорость убыли молекул из-за термодиссоциации выражается как

$$dN_{\mathrm{Cl_2}}/dt = -N_{\mathrm{Cl_2}} N_{\mathrm{Xe}} K_d,$$

где K_d — константа скорости термодиссоциации. Поэтому в правую часть уравнения (2) надо добавить слагаемое $\varepsilon_v N_{\mathrm{Cl_2}} N_{\mathrm{Xe}} K_d$, и с учетом термической диссоциации это уравнение должно выглядеть так:

$$W = N_{\mathrm{Cl_2}}\varepsilon_v/\tau_{\mathrm{diff}}^{\mathrm{Cl_2}} + \Pi + N_{\mathrm{Cl_2}} N_{\mathrm{Xe}}\varepsilon_v \psi \tilde{P}_{10} + \\ + \varepsilon_v N_{\mathrm{Cl_2}} N_{\mathrm{Xe}} K_d. \qquad (11)$$

При равновесном распределении молекул по колебательным состояниям величина K_d рассчитывалась бы из отношения [18]:

$$K_d / K_{ar} = N_{\mathrm{Cl}}^2 / N_{\mathrm{Cl}_2} = 7{,}32 \cdot 10^{21}\, \tilde{K}_p / T_g \ \text{см}^{-3},$$

где K_{ar} — константа скорости объемной рекомбинации атомов, а $\tilde{K}_p$ — константа равновесия.

Но для газового разряда это распределение отличается от равновесного, к тому же отходу от него способствует сама диссоциация [15]. Теоретические расчеты K_d в неравновесных условиях (см. например [14, 15]) весьма сложны, но из-за низкой точности используемых в теории параметров (которые берутся из опытов) они позволяют оценить K_d лишь по порядку величины. Поэтому следует обратиться к экспериментальным работам, в которых определяются величины K_d, в том числе и в смесях хлора с инертным газом [15, 19].

В соответствии с [19] и проанализированными там данными других авторов, для смесей хлора с аргоном при содержании хлора не более 20 % зависимость константы скорости термодиссоциации от газовой температуры имеет вид:

$$K_d \approx 1{,}66 \cdot 10^{-10} \exp(-23000 / T_g) \ \text{см}^3/\text{с}.$$

Эта формула получена из экспериментов по диссоциации хлора в ударных волнах, причем для $T_g \geq 1670$ К. Для примерно таких же температур в [15] получена следующая эмпирическая формула:

$$K_d \approx 2P(T_g) d^2 \sqrt{\frac{2k_B T_g}{\mu}} \exp\left(-\frac{W_d}{k_B T_g}\right),$$

где W_d — энергия диссоциации.

В монографии [15] приведен и график зависимости множителя P от газовой температуры T_g, откуда следует, что для смеси хлора и аргона он остается практически постоянным при $T_g \leq 2000$ К. Таким образом,

$$K_d \approx 5{,}8 \cdot 10^{-10} \sqrt{T_g / \mu} \exp(-28700 / T_g) \ \text{см}^3/\text{с} \ [15].$$

Из данных рис. 1 видно, что скорости термической диссоциации, полученные экспериментально различными авторами, отличаются как друг от друга, так и от скорости равновесной диссоциации не более чем на порядок величины, а в наиболее важном для термодиссоциации диапазоне температур — свыше 1200 К это отличие и того меньше. Поскольку, как будет показано

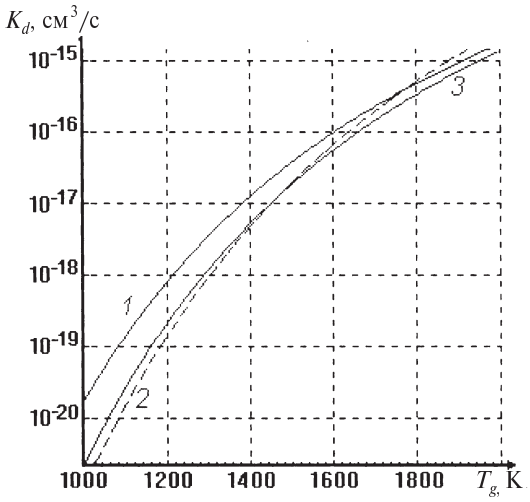


Рис. 1. Константа скорости термической диссоциации молекул хлора в его смеси с аргоном в зависимости от газовой температуры: *1*, *2* – в неравновесных условиях по экспериментальным данным [19] и [15]; *3* – результаты расчета из константы равновесия [18]

далее, главным механизмом диссоциации хлора в изучаемом разряде является электронный удар, а не термодиссоциация, то в качестве скорости термодиссоциации K_d можно без особой потери точности принять скорость равновесной диссоциации.

Для вычисления равновесной K_d необходимо знать константу скорости объемной рекомбинации атомов K_{ar}. Согласно [20], $K_{ar} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-32}$ см^6 /с при комнатной T_g для смеси хлора с аргоном (иных данных о величине K_{ar} в литературе не найдено). Реакция объединения атомов хлора в молекулу является ассоциативной и экзотермической. По результатам проделанного в [21] анализа зависимость скоростей таких реакций от газовой температуры спадает по закону $\sim T_g^{-n}$, где $1{,}5 \leq n < 3$ (по разным литературным данным), но наиболее вероятной величиной полагается $n = 1{,}5$ [21]. Это значение принято и в данной работе. По классической теории столкновений [22], коэффициенты обмена кинетической энергией при соударении молекулы хлора с атомом инертного газа (третьего тела в процессе рекомбинации) равны 0,460, 0,496 и 0,455 для аргона, криптона и ксенона соответственно; разница не превышает 8 %. Следовательно можно принять

K_{ar} одинаковой для всех тяжелых инертных газов и равной $K_{ar} = 6,2 \cdot 10^{-29} T_g^{-3/2}$ см^6/с (температура T_g в К). Константа равновесия $\tilde{K}_p$ рассчитывается в соответствии с процедурой, приведенной в [18]. В итоге K_d вычисляется по следующей формуле:

$$K_d \approx 4,54 \cdot 10^{-7} T_g^{-5/2} \tilde{K}_p(T_g) \text{ см}^3/\text{с}.$$

В газоразрядной плазме концентрацию молекулярного хлора N_{Cl_2} следует вычислять из баланса атомов хлора, включающего электронный удар:

$$N_{Cl_2} N_{Xe} K_d + N_{Cl_2} n_e \langle \sigma_d v_e \rangle - \\ - N_{Cl}^2 N_{Xe} K_{ar} - \gamma_w N_{Cl} / \tau_{diff}^{Cl} = 0, \qquad (12)$$

где σ_d — сечение диссоциации; оно приведено в [23, 24].

Последний член в (12) учитывает рекомбинацию атомов хлора на стенке разрядной трубки, идущую по реакции

$$Cl + \text{стенка} \rightarrow (1/2)Cl_2 ;$$

в связи с этим τ_{diff}^{Cl} — время диффузионного ухода атомов хлора, γ_w — коэффициент стеночной рекомбинации.

Коэффициент диффузии атомов хлора в ксенон надлежит рассчитывать по формуле (7); для рекомбинации атомов хлора на стекле или кварце $\gamma_w \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ [25].

Для исключения из уравнения (12) концентрации атомов хлора N_{Cl} можно воспользоваться выражениями (16) и (17) из [18], которые при $N_{Xe} >> N_{Cl}$ перейдут в выражения

$$N_{Xe} = N_{Xe,0} \frac{293}{T_g}$$

и

$$N_{Cl} = 2\left(\frac{293}{T_g} N_{Cl_2,0} - N_{Cl_2} \right),$$

где $N_{Xe,0}$ и $N_{Cl_2,0}$ — концентрации инертного газа (здесь для примера — ксенона) и хлора при напуске (при температуре 293 К).

В итоге

$$N_{Cl_2} \left(N_{Xe} K_d + n_e \langle \sigma_d v_e \rangle \right) = \\ = 4 N_{Xe} K_{ar} \left(\frac{293}{T_g} N_{Cl_2,0} - N_{Cl_2} \right)^2 + \\ + 2 \frac{\gamma_w}{\tau_{diff}^{Cl}} \left(\frac{293}{T_g} N_{Cl_2,0} - N_{Cl_2} \right),$$

или, сокращая запись, получаем следующее уравнение:

$$A N_{Cl_2} - 4C(B - N_{Cl_2})^2 - 2D(B - N_{Cl_2}) = 0 .$$

Физически разумное решение этого уравнения имеет вид:

$$N_{Cl_2} = \frac{A + 2(4BC + D) - \sqrt{(A + 2D)^2 + 16ABC}}{8C} \qquad (13)$$

и дает концентрацию молекулярного хлора в газовом разряде.

Сравнивая входящие в уравнение (12) величины, можно констатировать, что для напуска 0,25 Торр хлора и 6 Торр ксенона в прибор диаметром 12 мм, при температуре электронов $T_e \approx 1,2 - 1,4$ эВ и $n_e \approx 1,2 \cdot 10^{10}$ см$^{-3}$ [8] диссоциация электронным ударом не менее чем в 100 раз превосходит термическую диссоциацию. В принципе, термодиссоциацией можно было бы при этом и пренебречь. Кроме того, стеночная рекомбинация в 20—100 раз слабее объемной, даже если принять $\gamma_w = 10^{-3}$. Пренебрежимая малость стеночной рекомбинации уже при давлениях, больших 1 Торр, отмечена и в [26] для трубок диаметром 18 мм.

Второе добавляемое в уравнение баланса квантов слагаемое как раз и учитывает диссоциацию электронным ударом. Она ликвидирует молекулу как целое, и при одном ее акте, как и для термической диссоциации, будет теряться ε_v колебательных квантов. Поэтому уравнение (11) с учетом диссоциации электронным ударом следует в окончательном виде записать как

$$\frac{n_e \nu_{ea}}{\hbar \omega_0} \int_0^\infty \varepsilon \delta_{ea}^{vibr}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \\ = \Pi + N_{Cl_2} \varepsilon_v \left(1/\tau_{diff}^{Cl} + N_{Xe} \psi \tilde{P}_{10} + \\ + N_{Xe} K_d + n_e \langle \sigma_d v_e \rangle \right). \qquad (14)$$

Диссоциацию хлора следует, помимо прочего, учитывать и при расчете коэффициента

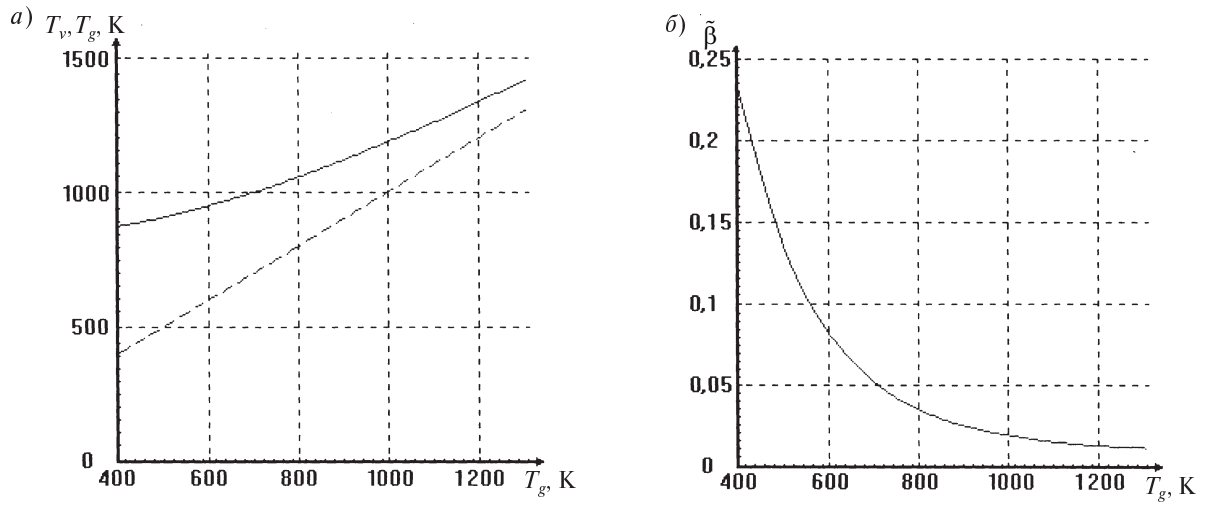


Рис. 2. Зависимости колебательной температуры (*а*) и фактора диссоциации молекул хлора (*б*) от газовой температуры (показана пунктиром на рисунке *а*). Расчет проделан для условий: напуск 6 Торр Xe и 0,25 Торр Cl_2; вложенная в разряд плотность мощности 1,06 Вт/см^3; диаметр трубки 12 мм

$\delta_{ea}^{\text{vibr}}(\varepsilon)$ — из-за ее влияния на соотношение концентраций инертного газа и хлора, от которого $\delta_{ea}^{\text{vibr}}(\varepsilon)$ зависит [4]. Величина N_{Cl_2} рассчитывается по формуле (13). Величину n_e (а также T_e в предположении максвелловской ФРЭЭ) априори можно оценить так же, как в работе [8], а $f(\varepsilon)$ и ν_{ea} — при помощи свободно распространяемых программ BOLSIG (для разряда постоянного тока) или SIGLORF (для ВЧ разряда) [9]. В итоге уравнение (14) позволяет оценить колебательную температуру T_v.

Определим фактор диссоциации хлора в разряде как

$$\tilde{\beta} = N_{\text{Cl}_2}\left(N_{\text{Cl}_2,0}\frac{293}{T_g}\right)^{-1},$$

т. е. как отношение концентрации молекул хлора к той их концентрации, которая была бы обусловлена только термовытеснением газа из разрядного объема.

Зависимости $T_v(T_g)$ и $\tilde{\beta}(T_g)$, полученные при численном решении уравнений (13) и (14) при $n_e \approx 1{,}2\cdot 10^{10}$ см$^{-3}$ и $T_e \approx 1{,}4$ эВ, показаны на рис. 2. Отметим, что отрыв значений T_v от T_g невелик. Это связано со значительными потерями колебательных квантов, в основном, вследствие диссоциации электронным ударом и *VT*-релаксации: кванты “не успевают” накопиться на колебательных состояниях и либо гибнут при распаде молекул, нагревая при этом продукты распада, либо их энергия уходит на нагрев газа при столкновениях без диссоциации. При возрастании T_g колебательная температура стремится к температуре газа, так как рост скорости *VT*-релаксации способствует стремлению к равновесию между колебательными и поступательными степенями свободы молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Головицкий А.П., Кан С.Н.** Характеристики УФ эксимерного излучения непрерывного тлеющего разряда низкого давления // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 75. № 3. С. 604–609.

2. **Ломаев М.И., Панченко А.Н., Скакун В.С.** и др. Мощные источники спонтанного УФ излучения с накачкой импульсными и непрерывными разрядами // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 2. С. 199–206.

3. **Bruce M.R., Layne W.B., Meyer E., Keto J.W.** Reactive quenching of two-photon excited xenon atoms by Cl_2 // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. № 1. P. 420–427.

4. **Головицкий А.П.** Коэффициент потерь энергии электрона при столкновениях в ксеноне, хлоре и их смеси // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2008. № 3. С. 87–94.

5. **Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.** Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.

6. **Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н.** Нагрев молекулярного газа в высокочастотном емкостном разряде и его влияние на переход между α - и γ -формами // Физика плазмы. 1990. Т. 16. Вып. 7. С. 878–884.

7. **Головицкий А.П., Лебедев С.В.** Радиальные распределения плазменно-оптических характеристик эксимерных ультрафиолетовых излучателей тлеющего разряда в смеси Xe + Cl_2 // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. № 2. С. 251–255.

8. **Головицкий А.П.** Предварительные оценки величин концентрации и температуры электронов в плазме тлеющего разряда в электроотрицательных газах // Труды СПбГПУ. 2008. № 507. С. 233–241.

9. **Boeuf J.P., Pitchford L.C.** BOLSIG (freeware). SIGLORF (freeware). http://www.sni.net/siglo/; Kinema Research & Software.

10. **Christophorov L.G., Olthoff J.K.** Electron interactions with Cl_2 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. Vol. 28. № 1. P. 131–169.

11. Таблицы физических величин: Справочник / Ред. И.К. Кикоин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

12. **Рид Р., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 590 с.

13. **Hurly J.J.** Thermophysical properties of chlorine from speed-of-sound measurements // Int. J. of Thermophysics. 2002. Vol. 23. № 2. P. 455–475.

14. Неравновесная колебательная кинетика / Ред. М. Капители. М.: Мир, 1989. 391 с.

15. **Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.** Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.

16. **Лосев С.А., Шаталов О.П., Яловик М.С.** О влиянии ангармоничности на время релаксации при адиабатическом возбуждении и дезактивации колебаний молекул // ДАН СССР. 1970. Т. 195. № 3. С. 585–588.

17. **Железняк М.Б., Ликальтер А.А., Найдис Г.В.** Колебательная релаксация сильно возбужденных молекул // ЖПМТФ. 1976. № 5. С. 11–17.

18. **Головицкий А.П.** Термическая диссоциация молекул галогенов в стационарном газовом разряде низкого давления в смесях галогенов с инертными газами // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2006. Т. 1, № 5-1(47). С. 26–31.

19. **Van Thiel M., Seery D.J., Britton D.** Shock waves in chemical kinetics: the dissociation of molecular chlorine // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. № 3. P. 834–839.

20. **Clyne M.A.A., Smith D.J.** Kinetics of formation of electronically-excited Cl_2, BrCl and Br_2 in the recombination of ground-state halogen atoms // J.C.S. Faraday II. 1979. Vol. 75. P. 704 — 724.

21. **Moratz T.J., Saunders T.D., Kushner M.J.** High temperature kinetics in He and Ne buffered XeF lasers: The effect on absorbtion // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. P. 102–104.

22. **Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е.** Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.

23. **Pinhao N., Chouki A.** Electron collision cross sections and transport parameters in Cl_2 // Proc. of the ICPIG XXII. Hoboken (USA). 1995. Part II. P. 5–6.

24. **Morgan W.L.** A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. I: Cl_2, F_2 and HCl // Plasma Chem. Plasma Proc. 1992. Vol. 12. № 4. P. 449–475.

25. **Зимина И.Д., Максимов А.И., Светцов В.И.** Диссоциация хлора в тлеющем и высокочастотном разрядах // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 6. С. 486–490.

26. **Светцов В.И., Максимов А.И., Куприяновская А.П.** Диссоциация молекул хлора в СВЧ-разряде // Электронная техника. Сер. I. Электроника СВЧ. 1977. № 8. С. 24–29.

УДК 539.194

М.А. Крупина, А.И. Мелькер

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К КОЛЕБАНИЯМ И ВРАЩЕНИЮ МОЛЕКУЛ И МАКРОМОЛЕКУЛ

Внутреннее вращение наблюдается в молекулах и макромолекулах, где между атомами основной цепи имеются одинарные химические связи, например C – C в карбоцепных полимерах. Здесь до сих пор нет надежного строгого метода для вычисления энергии внутреннего вращения не только для цепных макромолекул, но даже для таких простых молекул, как например этан $CH_3 - CH_3$. Анализ различных подходов, проведенный почти сорок лет тому назад [1, 2], привел к неутешительному выводу, что несмотря на принципиальную возможность квантовоме-

ханического расчета потенциала вращения, эти вычисления крайне сложны и связаны с приближениями, обусловленными выбранной схемой расчета, поэтому для полимеров более удобным и точным является полуэмпирический подход. Этот подход заключается в подборе ряда параметров на основании экспериментальных данных. С тех пор мало что изменилось [3]. Однако любой полуэмпирический подход, многообещающий и полезный на первой стадии исследования, в конце концов приводит к типичной ситуации, когда число входных параметров начинает превышать число предсказываемых величин [4, 5]. Ситуация перестала выглядеть безнадежной после появления электронной теории колебаний молекул [6]. Эта теория включает в себя две главных идеи:

геометрия образующейся молекулы определяется отталкиванием валентных электронных пар,

валентные электронные пары можно рассматривать как точечные заряды, поведение которых описывается классическими и квантовыми уравнениями движения.

Указанные заряды называются зарядами связей, и их можно рассматривать в двух приближениях: как жестко закрепленные и как осциллирующие.

Созданная теория существенно повысила точность предсказания частот колебаний молекул, и, что самое главное, резко сократила число входных параметров. Причина состоит в том, что количество различных атомов, из которых состоят органические молекулы, не так велико. Количество различных связей больше, но также ограничено, поэтому можно рассчитать заряды для всех связей, а затем, используя полученные величины, вычислить не только упругие постоянные валентных углов на разумной физической основе (практически из первых принципов, как это было сделано в [6]), но и, как будет показано, вычислить потенциалы внутреннего вращения. Следует сразу подчеркнуть, что и те, и другие величины находятся на основе одного и того же набора входных параметров.

В данной работе мы обсудим кратко существующие полуэмпирические подходы, а затем на простом примере молекулы этана рассмотрим, как вычислять потенциал внутреннего вращения. В заключение мы покажем возможности, которые открывает теория зарядов связей не только для аналитических расчетов, но и для метода молекулярной динамики.

Внутреннее вращение и конформации молекул

Полуэмпирический подход. Рассмотрим простейший вид внутреннего вращения на примере молекулы этана CH_3-CH_3. Это типичная молекула, с помощью которой такое вращение объясняют в литературе [7]. Здесь внутреннее вращение одной метильной группы CH_3 по отношению к другой происходит вокруг связи $C-C$ (рис. 1). Известны два характерных взаимных положения обеих групп: в первом положении (рис. 1,*б*) называемом цис-конформацией, потенциальная энергия группы CH_3 максимальна, и эта конформация нестабильна. Во втором положении (рис. 1,*в*), называемом транс-конформацией, энергия группы CH_3 минимальна, и такая конформация более устойчива.

Для группы CH_3 характерна симметрия C_{3v}, и поэтому потенциал внутреннего вращения обычно аппроксимируют выражением

$$U=\frac{U_0}{2}(1-\cos 3\varphi),$$

где φ — угол вращения, отсчитываемый от транс-конформации (см. рис. 1,*в*), и U_0 — потенциальный барьер.

Видно, что у этана есть три неразличимые конформации с одинаковой энергией при углах вращения 0, 120 и 240°. У более сложных молекул число конформаций больше [2], например,

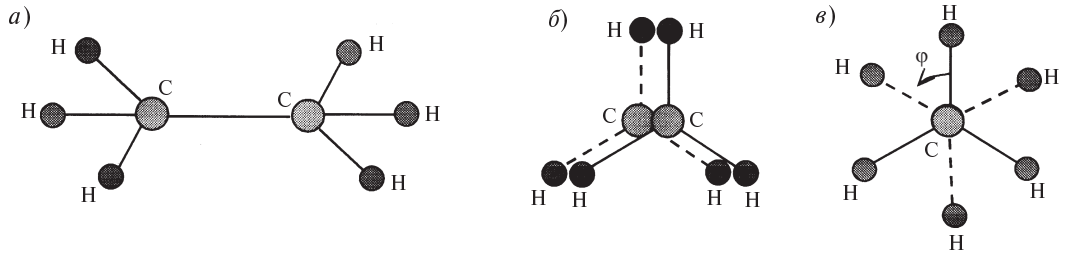


Рис. 1. Модель молекулы этана (*а*) и ее цис-(*б*) и транс-(*в*) конформации

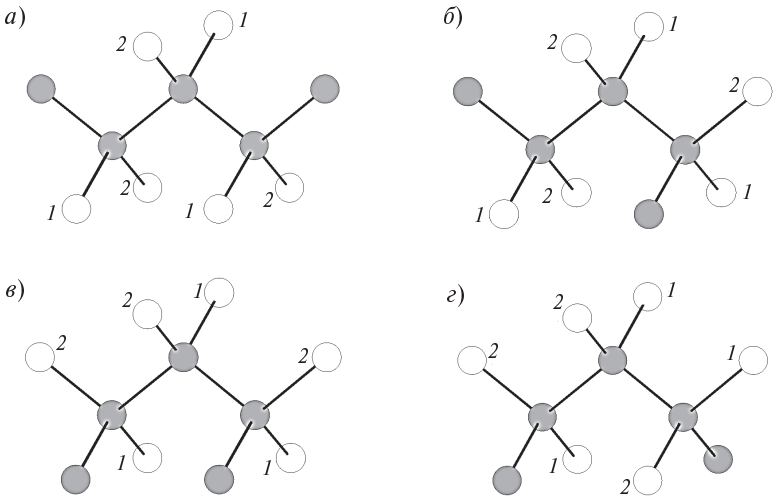


Рис. 2. [8]. Возможные положения атомов углерода (серые шарики) и атомов водорода (белые) в типичных конформациях макромолекулы полиэтилена: транс-транс (*а*), транс-гош (*б*), гош-гош симметричная и антисимметричная (*в*, *г*)

у бутана $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ их 27. Чтобы учесть возможные конформации, приходится вводить дополнительные члены в потенциальную энергию внутреннего вращения, как правило, на чисто эмпирической основе, полагаясь на собственную интуицию.

Похожая ситуация наблюдается и для полимеров [8]; типичные конформации полиэтилена показаны на рис. 2. В результате потенциальная энергия внутреннего вращения макромолекул имеет более сложную форму (рис. 3) по сравнению с простыми молекулами. Это создает новые проблемы; одна из них — как описать взаимодействие атомов, которые в молекуле разделены тремя ковалентными связями [9]. Ситуация становится еще более сложной, когда исследуются биополимеры [3].

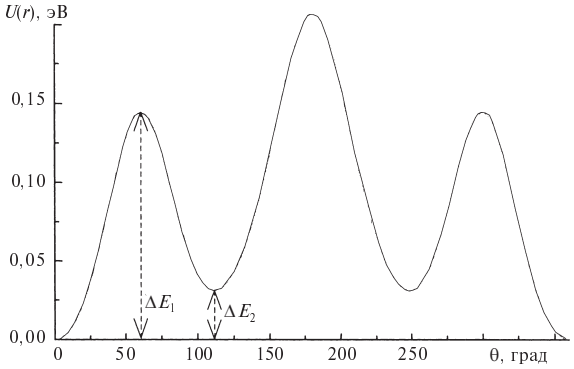


Рис. 3. [9]. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения от угла поворота вокруг одинарной связи в полиэтилене. ΔE_1 — высота потенциального барьера перехода между транс- и гош-изомерами; ΔE_2 — разность энергий между транс- и гош-конформациями

Модель зарядов связей. Рассмотренные эмпирические аппроксимации кажутся разумными, однако задача состоит в том, чтобы найти потенциальный барьер на чисто теоретической основе. С этой целью мы использовали модель зарядов связей с жестко закрепленными зарядами [6]. В данной работе мы ограничимся рассмотрением простейшего случая — молекулы этана (рис. 4). Геометрические параметры молекулы этана следующие [10]:

$$r(\mathrm{C-C}) = 1{,}543\ \text{Å},\ r(\mathrm{C-H}) = 1{,}102\ \text{Å},$$

$$\angle \mathrm{CCH} = 109^\circ 37',\ \angle \mathrm{HCH} = 109^\circ 19'.$$

Обозначим заряды связей одной метильной группы цифрами *1–3* и соответствующие заряды связей другой метильной группы — цифрами *4–6*. Потенциальная энергия внутреннего вращения такой молекулы имеет вид:

$$U = e_c^2\left(\frac{1}{r_{14}}+\frac{1}{r_{15}}+\frac{1}{r_{16}}+\frac{1}{r_{24}}+\frac{1}{r_{25}}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{r_{26}}+\frac{1}{r_{34}}+\frac{1}{r_{35}}+\frac{1}{r_{36}}\right),$$

где $e_c \equiv e_{\mathrm{HC}}$.

Здесь мы не учитываем взаимодействия между зарядами e_{HC} и e_{CC}, и между зарядами e_{HC} одной и той же группы, имея в виду, что расстояния $r(\text{C}-\text{H})$ не меняются во время внутреннего вращения.

Рассмотрим сначала цис-конформацию. С точки зрения теории групп она принадлежит к группе симметрии D_{3h}, которая описывает симметрию правильной треугольной призмы [11]. У этой группы среди других элементов симметрии есть одна ось третьего порядка, совпадающая с осью C_3 призмы, и три вертикальных плоскости отражения σ_v, проходящих через эту главную ось. Симметрия позволяет уменьшить число необходимых вычислений. Для цис-конформации мы имеем:

$$r_{14} = r_{25} = r_{36}, \quad r_{15} = r_{16} = r_{24} = r_{26} = r_{34} = r_{35},$$

так что

$$U_{cis} = 3e_c^2\left(\frac{1}{r_{14}} + \frac{2}{r_{15}}\right).$$

Обозначим β — угол между направлением $\text{C}-1-\text{H}$ и плоскостью, содержащей заряды связей *2*, *3*, *5*, *6*. Этот угол можно найти через углы $\angle\text{CCH}$ и $\angle\text{HCH}$, которые характеризуют структуру молекулы этана. Другие параметры молекулы мы обозначим как $r(\text{C}-\text{C}) = a$ и $r(\text{C}-\text{H}) = a_1$. Из рис. 4,*б* следует, что

$$r_{14}^C = a + a_1\cos\beta,$$

при условии, что заряды связей находятся в центрах связей. Расстояние *4 – 5* равно

$$r_{45} = a_1\sin\beta\sin(\pi/3)$$

и, следовательно,

$$r_{15}^C = \sqrt{(a + a_1\cos\beta)^2 + \tfrac{3}{4}a_1^2\cos^2\beta}.$$

Теперь рассмотрим транс-конформацию, которая принадлежит к группе симметрии D_{3d}. Эта группа описывает симметрию тела, составленного из двух правильных треугольных призм, имеющих общий базис, но повернутых на угол $\pi/3$ по отношению друг к другу [11]. Нет необходимости вдаваться в другие детали, поскольку все необходимые данные уже известны из предыдущего рассмотрения. Для транс-конформации

$$r_{14} = r_{15} = r_{25} = r_{26} = r_{34} = r_{36}, \quad r_{16} = r_{24} = r_{35},$$

так что

$$U_{trans} = 3e_c^2\left(\frac{2}{r_{14}} + \frac{1}{r_{16}}\right).$$

Однако теперь изменилось расстояние r_{14} (см. рис. 4,*в*). Оно равно

$$r_{14}^T = \sqrt{(a + a_1\cos\beta)^2 + \frac{1}{2}a_1^2\cos^2\beta}.$$

Кроме того, из рисунка следует, что

$$r_{16}^T = \sqrt{a^2 + a_1^2 + 2aa_1\cos\beta + \frac{1}{2}a_1^2\cos^2\beta}.$$

Таким образом, потенциальный барьер равен

$$U_0 = U_{cis} - U_{trans} = 3e_c^2\left(\frac{1}{r_{14}^C} + \frac{2}{r_{15}^C} - \frac{2}{r_{14}^T} - \frac{1}{r_{16}^T}\right).$$

Принимая во внимание геометрические параметры молекулы этана, это выражение приближенно запишем в виде

$$U_0 \cong \frac{3e_c^2}{r_{14}^C}.$$

Согласно [12], модуль упругости деформационных колебаний имеет смысл второй производ-

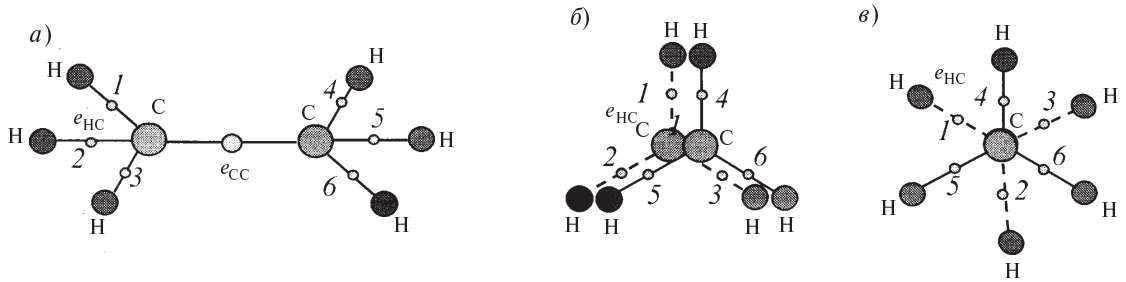


Рис. 4. Модель молекулы этана с зарядами ковалентных связей (*а*) и ее цис-(*б*) и транс-(*в*) конформации

ной потенциальной энергии отталкивания электронных зарядов связывающих пар и равен

$$k_\theta = \frac{e_c^2}{a^3}.$$

Следовательно, зная длину связи и деформационный модуль упругости, мы можем определить величину эффективного заряда по формуле:

$$e_c = \sqrt{k_\theta\, a^3}.$$

Для связи $\mathrm{H-C}$ деформационный модуль упругости $k_\theta = 1{,}157 \cdot 10^3$ эрг/см^2, а длина связи $a = 1{,}06$ Å; тогда заряд e_c равен $0{,}077\,e$, где e — заряд электрона. Отсюда следует, что потенциал внутреннего вращения $U_0 \cong 0{,}13$ эВ. Эта величина находится в середине интервала экспериментальных значений, приводимых в литературе для этана и полиэтилена [1, 2, 9].

В данной работе мы кратко проанализировали полуэмпирический способ вычисления потенциала внутреннего вращения. В противоположность этому мы предложили другой метод вычисления этого потенциала на строгой теоретической основе. С этой целью мы использовали модель зарядов связей [6] с жестко закрепленными зарядами. В данной работе на простейшем примере молекулы этана мы рассмотрели, как использовать этот метод в конкретных расчетах. Вычисленное значение барьера находится в середине интервала экспериментальных значений, приводимых в литературе для этана и полиэтилена. Это означает, что электронная теория колебаний молекул, созданная ранее, обладает большей степенью общности, чем предполагалось изначально, и может быть использована не только для анализа колебаний, но и вращений в рамках одного и того же единого подхода. Это исключает использование в расчетах массы эмпирических параметров, которые обычно не проясняют суть явления, а лишь создают иллюзию объяснения.

Следует подчеркнуть, что когда модель зарядов связей используется в молекулярно-динамическом моделировании, то там нет искусственного разделения движения на отдельные виды [13]. В этой новой молекулярной динамике электронные и атомные движения коррелированы и потенциальные барьеры создаются автоматически.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Флори П.** Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
2. **Вундерлих Б.** Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. 624 с.
3. **Frenkel Z.M., Melker A.I.** Molecular dynamics of protein folding // Proceedings of SPIE. 2003. Vol. 5127. P. 63–75.
4. **Melker A.I.** Potentials of interatomic interaction in molecular dynamics // Reviews on Advanced Materials Science. 2009. Vol. 1. No 1. P. 1–13.
5. **Melker A.I., Vorobyeva M.A.** On the interaction of molecule vibrations // Reviews on Advanced Materials Science. 2009. Vol. 1. No 1. P. 14–20.
6. **Melker A.I., Vorobyeva M.A.** Electronic theory of molecule vibrations // Proceedings of SPIE. 2006. Vol. 6253. P. 625305-1–625305-15.
7. **Перепечко И.И.** Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
8. **Melker A.I., Soloviev D.V.** Molecular dynamics study of polymer extension // Proceedings of SPIE. 1999. Vol. 3687. P. 132–141.
9. **Soloviev D.V., Melker A.I.** Formation, structure and deformation of a polyethylene globule in confined geometry // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1998. Vol. 6, P. 361–368.
10. **Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.** Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
11. **Любарский Г.Я.** Теория групп и ее применение в физике. М.: Физматгиз, 1958. 354 с.
12. **Воробьева М.А.** Определение параметров молекулярно-динамической модели зарядов на связях // Дис. ... магистра. СПб.: 2005. 100 с.
13. **Melker A.I.** Fiftieth anniversary of molecular dynamics // Proceedings of SPIE. 2007. Vol. 6597. P. 659702-1 — 659702-36.

УДК 504.064.3+621.373.826

Э.К. Аблязов, В.Г. Шеманин

РЕШЕНИЕ ЛИДАРНОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРЕ

Лидарная система обладает высокой селективностью для дистанционного измерения концентрации загрязняющих веществ в атмосфере и большой скоростью получения результатов измерений. Именно это позволяет разрабатывать на основе лидаров системы контроля аварийных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу над промышленными предприятиями [1 — 3].

Для практического осуществления такой лидарной системы необходимо решение проблемы отсутствия ее обобщенного физического описания в условиях реального натурного эксперимента. Для каждого газообразного загрязняющего вещества и в каждой экспериментальной ситуации необходим детальный анализ всех параметров лидарной системы для построения ее модели.

В настоящей работе предпринята попытка исследования проблемы физики лидарных измерений концентрации молекул ароматических углеводородов в газовом потоке. В качестве объектов исследования выбраны молекулы бензола и толуола, отличающиеся высокой степенью экологической опасности и имеющие очень низкие значения предельно допустимой концентрации (ПДК): бензол — 0,1 и толуол — 0,6 мг/м^3 [4].

Целью работы является оценка потенциальных возможностей лидарной системы, предназначенной для контроля концентрации этих молекул в атмосфере над предприятием. Согласно [3, 5–7], в такой системе могут быть реализованы несколько лидарных методов — рассеяние Ми, комбинационное рассеяние света, дифференциальное рассеяние и поглощение, флуоресценция, а выбор метода определяется типом загрязняющих веществ и особенностями наблюдаемого промышленного района. По оценке потенциальных возможностей лидаров, которые предназначены для мониторинга атмосферы, загрязненной молекулами водорода и фторводорода [8, 9], для оперативного зондирования заданной области пространства и измерения распределения в ней концентраций молекул ароматических углеводородов особенно перспективным представляется применение лидара комбинационного рассеяния света (КРС).

КРС молекулами загрязняющих веществ имеет следующие преимущества для использования в такой системе:

молекулы каждого газа имеют свои собственные полосы КРС;

интенсивность полосы КРС прямо пропорциональна концентрации рассеивающих молекул и не зависит от присутствия молекул других газов, поэтому можно проводить прямые измерения концентрации молекул загрязняющих веществ относительно концентрации молекул азота без дополнительной калибровки;

узкая спектральная ширина и смещение сигнала КРС в направлении назад позволяет выделить его на фоне солнечной засветки и упруго рассеянного в атмосфере лазерного излучения за счет спектральной селекции сигнала;

для одновременного получения спектров КРС молекулами различных газообразных загрязняющих веществ, находящихся в зондируемой области, можно обойтись одним лазером и одной длиной волны зондирования.

Экспериментальный лидар

Принцип лидарного зондирования методом КРС заключается в регистрации излучения, комбинационно рассеянного молекулами ароматических углеводородов в направлении назад с частотным сдвигом, характерным именно для

этих молекул и определяемым их колебательными полосами [3]. Оптическая схема такого лидара представлена на рис. 1. Оптический модуль системы состоит из лазера *10* на YAG: Nd^{3+}, фотодиода *9* для контроля энергии лазерного импульса и синхронизации работы всего устройства (сигнал U_0), приемного телескопа типа Ньютона со сферическим зеркалом *1* диаметром 0,4 м и фотоприемного устройства, включающего линзовый объектив *4*, интерференционный светофильтр *3* с максимумом пропускания на длине волны КРС (полуширина полосы 5 нм) и ФЭУ-79 *2*, амплитуда сигнала U_1 с которого пропорциональна мощности КРС молекулами ароматических углеводородов.

Импульс лазера на YAG: Nd^{3+}, имеющего рабочие длины волн на второй, третьей и четвертой гармониках (532, 355 и 266 нм), направляется в исследуемую область пространства над промышленной зоной. Часть лазерного излучения используется для создания опорного сигнала: его подача задает начало отсчета времени, а его амплитуда — энергию лазерного импульса. Рассеянное назад излучение КРС молекулами собирается телескопом типа Ньютона на фотокатод ФЭУ-79. Импульс напряжения с фотоумножителя подается на вход специальной микропроцессорной измерительной системы, которая обрабатывает полученные сигналы.

Численное решение лидарного уравнения

Для решения поставленной задачи необходим выбор оптимальной длины волны лазерного излучения для получения на фотоприемнике такого лидара максимальной мощности КРС молекулами выбранных ароматических углеводородов (бензол, толуол) в условиях дневного зондирования.

Мощность $P(\lambda, R)$ регистрируемого сигнала КРС, приходящего с расстояния R, в общем случае связана с измеряемой энергией $E(\lambda, R)$ на длине волны λ, принимаемой фотоприемником за время измерения τ_L, следующей зависимостью:

$$P(\lambda, R) = E(\lambda, R)\tau_L. \quad (1)$$

В нашей экспериментальной ситуации мощность регистрируемого излучения КРС молеку-

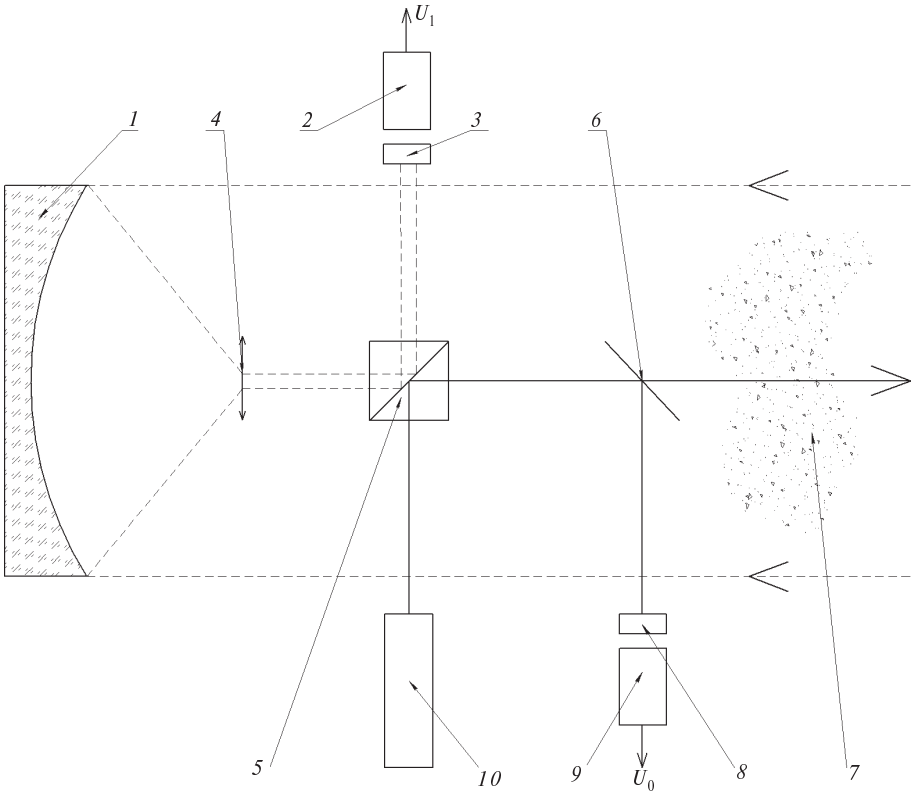


Рис. 1. Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света:
1 — сферическое зеркало, *2* — ФЭУ, *3* — интерференционный фильтр, *4* — линзовый объектив, *5* — блок призм, *6* — стеклянная пластина, *7* — мишень, *8* — нейтральный светофильтр, *9* — фотодиод, *10* — лазер

лами углеводородов можно описать лидарным уравнением для КРС [8]:

$$P(\lambda, R) = \\ = P_L K_l \Delta R A_0 T(\lambda_L, R) T(\lambda, R) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) N_a / R^2, \quad (2)$$

где P_L — мощность лазерного излучения, λ_L — его длина волны; K_l — постоянная лидара [9]; $\Delta R = \frac{c\tau_L}{2}$ — шаг по расстоянию; c — скорость света; τ_L — время одного измерения (его минимальное значение определяется длительностью импульса лазерного излучения); A_0 — площадь приемного телескопа; $T(\lambda_L, R)$, $T(\lambda, R)$ — пропускание атмосферы соответственно на длинах волн лазерного излучения и сигнала КРС; $(d\sigma/d\Omega)$ — дифференциальное сечение КРС исследуемой молекулой на длине волны лазерного излучения; N_a — концентрация молекул.

Для оценки потенциальных возможностей такого лидара было выполнено численное решение лидарного уравнения для колебательного КРС молекулами бензола C_6H_6 и толуола C_7H_8 для значения концентрации 10^{19} см$^{-3}$ в направлении назад в диапазоне расстояний зондирования от 0,1 до 5 км. Для зондирования, как и ранее в [9], были выбраны длины волн излучения лазера 532, 355 и 266 нм, и для них были рассчитаны значения длин волн полос КРС для валентных С–С колебаний бензола 992 см$^{-1}$, толуола 1031 см$^{-1}$, валентных С–Н колебаний бензола 3062 см$^{-1}$ и толуола 3067 см$^{-1}$. Значения этих волновых чисел взяты из [3, 11], а длины волн представлены в таблице. Дифференциальные сечения колебательного КРС исследуемыми молекулами в направлении назад были рассчитаны, как и в [8], по экспериментальным значениям сечений для длины волны излучения азотного лазера $\lambda_0 = 337{,}1$ нм и выбранных полос КРС исследуемыми молекулами из [3]. Пропускание атмосферы на разных длинах волн было рассчитано в следующем виде [3]:

$$T(\lambda_L, R) = \exp\left[-\int_0^R k(\lambda_L, R) dR \right]$$

и

$$T(\lambda, R) = \exp\left[-\int_0^R k(\lambda, R) dR \right], \quad (3)$$

с коэффициентами ослабления в атмосфере $k(\lambda_L, R)$ и $k(\lambda, R)$ на лазерных и детектируемых длинах волн, взятых из [12]. Значения $k(\lambda_L, R)$ для лазерных длин волн 532, 355 и 266 нм составляют соответственно 0,16, 0,78 и 0,34 км$^{-1}$; значения $k(\lambda, R)$ приведены в таблице. С использованием этих данных были выполнены численные расчеты мощности КРС для значений концентрации 10^{19} см$^{-3}$ в выбранном диапазоне расстояний зондирования для всех значений длин волн излучения лазеров с пиковыми мощностями до 1 МВт. Значения остальных параметров в лидарном уравнении (2), как и в [8, 9], были следующими: шаг по расстоянию $\Delta R = 7{,}5$ м для времени измерения 50 нс, постоянная лидара $K_l = 0{,}495$ на длине волны 532 нм, площадь приемного телескопа $A_0 = 0{,}125$ м^2.

По значениям спектральной яркости $S_b(\lambda)$ солнечного излучения [8, 9] для длин волн полос КРС исследуемыми молекулами (см. таблицу),

Значения коэффициента ослабления, относительных величин спектральной чувствительности фотокатодов ФЭУ и спектральной яркости солнечного излучения для исследуемых молекул бензола и толуола

Валентное колебание	Набор длин волн λ, нм	$k(\lambda, R)$, км$^{-1}$	$\xi_p(\lambda)$	$S_b(\lambda)$, 10^{-3} Вт/(м^2·ср·нм)
С – С	562	0,18	0,57	1600
	368	0,28	0,69	10,1
	273	0,65	0,12	0,033
С – Н	635,5	0,15	0,48	1320
	398	0,24	0,88	10,6
	289,5	0,60	0,29	0,04

были рассчитаны значения фоновой мощности $P_b(\lambda, R)$ для нашего случая по уравнению [8]:

$$P_b(\lambda, R) = S_b(\lambda)T(\lambda, R)K_l\xi_p(\lambda)A_0\Omega(R)\Delta\lambda,$$

где $\Omega(R)$ — телесный угол поля зрения приемного телескопа, причем $\Omega(R) = A_0/R^2$; A_0 — площадь приемного телескопа; $\Delta\lambda$ — спектральная ширина приемного тракта.

Обсуждение результатов

Результаты расчетов по лидарному уравнению (2) для расстояния 1 км представлены для трех выбранных длин волн лазерного излучения на рис. 2. Для полос колебаний С–С и С–Н исследуемых молекул оптимальным по критерию максимального значения мощности комбинационного рассеяния света является использование в такой системе лазерного излучения с длиной волны 355 нм (см. рис. 2). Далее результаты расчетов по лидарному уравнению (2) для полос колебаний С–С и С–Н исследуемых молекул (рис. 3–5) показывают, что оптимальным по критерию превышения над фоном является использование в такой лидарной системе излучения лазера с длиной волны 266 нм; данная система позволяет получить максимальное значение мощности комбинационного рассеяния света и превышение полезного сигнала над фоном для бензола и толуола на расстояниях до 1,7 км. Использование излучения с длиной

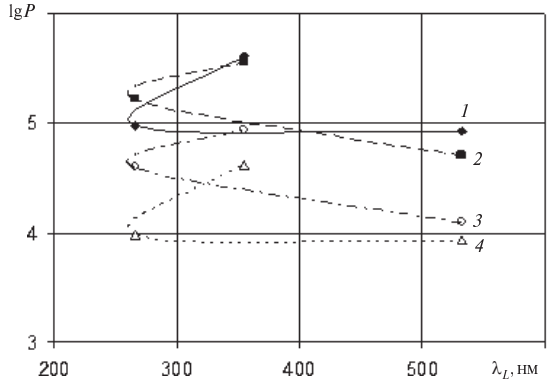


Рис. 2. Зависимости логарифма мощности КРС молекулами бензола (*1*, *2*) и толуола (*3*, *4*) от длины волны зондирующего лазерного излучения.

Расчет выполнен для валентных колебаний СС (*1*, *4*) и СН (*2*, *3*) бензола и толуола с концентрацией в атмосфере $N_a = 10^{19}$ см$^{-3}$ для расстояния зондирования 1 км

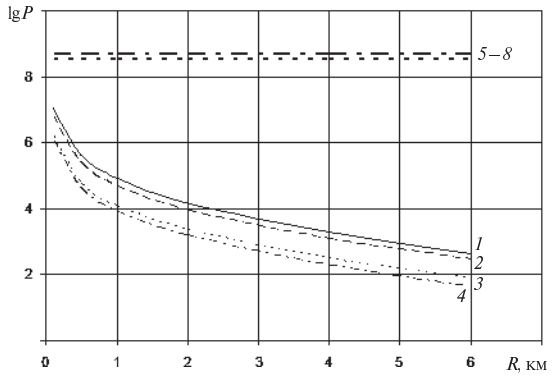


Рис. 3. Зависимости логарифма мощности КРС молекулами бензола (*1*, *2*) и толуола (*3*, *4*) от расстояния зондирования лазерным излучением на длине волны 532 нм.

Расчет выполнен для валентных колебаний СС (*1*, *4*) и СН (*2*, *3*) бензола и толуола с концентрацией в атмосфере $N_a = 10^{19}$ см$^{-3}$. Для сравнения приведен уровень фоновой мощности (5–8) для кривых 1–4

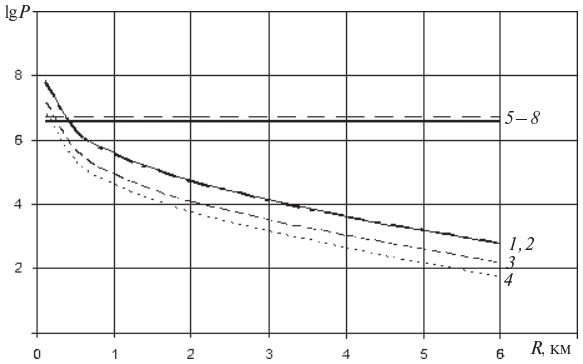


Рис. 4. Те же зависимости (см. рис. 3), но длина волны зондирующего излучения 355 нм

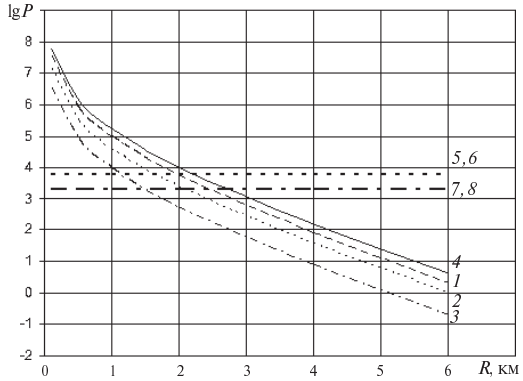


Рис. 5. Те же зависимости (см. рис. 3, 4), но длина волны зондирующего излучения 266 нм

волны 355 нм эффективно только на близких расстояниях — примерно до 0,5 км, так как сигнал КРС уменьшается с расстоянием довольно резко; например, для длины волны 266 нм — с каждым километром более чем на порядок. Более плавное снижение сигнала комбинационного рассеяния с расстоянием наблюдается для длины волны 532 нм, но зондирование на этой длине волны возможно лишь в ночное время, так как днем мощность фонового излучения на 4–5 порядков превышает мощность КРС.

Далее на длине волны лазерного излучения 266 нм были рассчитаны значения мощности КРС для значений концентраций исследуемых молекул, равных их ПДК, и определены расстояния, на которых можно зарегистрировать концентрацию этих молекул на уровне предельно допустимой. Получены следующие результаты:

для бензола (ПДК = $7{,}7\cdot10^{11}$ см$^{-3}$) – 70 м и
для толуола (ПДК = $3{,}9\cdot10^{12}$ см$^{-3}$) – 154 м.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность оптимального выбора длины волны лазерного излучения для лидара КРС исследуемыми молекулами бензола и толуола в атмосфере в различных экспериментальных условиях. На длине волны лазерного излучения 266 нм можно зарегистрировать концентрацию этих молекул на уровне предельно допустимой на расстояниях до 70 м для бензола и до 154 м — для толуола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Воронина Э.И., Привалов В.Е., Шеманин В.Г.** Лидарная система управления качеством воздуха над промышленным районом // Экологические системы и приборы. 2002. № 4. С. 13–15.
2. **Воронина Э.И., Привалов В.Е., Шеманин В.Г.** Лидарная система определения аварийных выбросов углеводородов в атмосферу // Безопасность жизнедеятельности. 2003. № 9, С. 30–33.
3. **Межерис Р.** Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
4. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. СПб.: НИИ Охраны атмосферного воздуха, 1998. 161 с.
5. **Privalov V.E., Shemanin V.G., Voronina E.I.** Low concentration iodine molecules lidar sensing // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2008. Vol. 17. P. 138–146.
6. **Привалов В.Е., Шеманин В.Г.** Оптимизация лидара дифференциального поглощения и рассеяния для зондирования молекулярного водорода в атмосфере // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. С. 65–68.
7. **Привалов В.Е., Шеманин В.Г.** Параметры флуоресцентного лидара для зондирования молекулярного йода в атмосфере // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. С. 237–239.
8. **Privalov V.E., Shemanin V.G.** Hydrogen and iodine molecules lidar monitoring in atmosphere // Proc. of SPIE. 2000. Vol. 4064. P. 2–11.
9. **Лактюшкин Г.В., Привалов В.Е., Шеманин В.Г.** Расчет оптимальных параметров лидара с лазером на парах меди при дистанционном зондировании H_2 // Письма в Журн. техн. физики. 1998. Т. 24. С. 32–35.
10. **Privalov V.E., Voronina E.I., Shemanin V.G.** HF molecules laser sensing in gaseous flows // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2008. Vol. 17. P. 43–51.
11. **Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.** Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970. 560 с.
12. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. Т. II. М.: Советское радио. 1978. 512 с.

УДК 539.172.8/539.163

Д.А. Тихомиров

ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРА-36 В АТМОСФЕРЕ И ЛИТОСФЕРЕ ЗЕМЛИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ ВЕЧНОЙ МЕРЗЛОТЫ

Долгоживущие космогенные радионуклиды, присутствующие в окружающей среде, широко используются для датирования в геологии и археологии. Образуясь в ядерных реакциях под действием космических лучей преимущественно в атмосфере, такие радионуклиды как ^{14}C, ^{10}Be и др. включаются в геохимические процессы и распределяются в различных системах литосфе-

ры и биосферы Земли. Традиционный способ определения возраста образца — это измерение доли распавшегося радионуклида после его превращения в закрытую систему и вычисление соответствующего интервала времени, которое потребовалось для распада. Наиболее известным и обоснованным является радиоуглеродный метод датирования, основанный на изотопе углерода ^{14}C с периодом полураспада $T_{1/2}$ = 5740 лет, позволяющий определять возраст до 60 тысяч лет. Для датирования более древних образцов предложен радиоизотоп хлора — хлор-36 (^{36}Cl, $T_{1/2}$ = = 301 тыс. лет), который потенциально способен датировать образцы с возрастом от десятков тысяч до двух-трех миллионов лет [1]. Обоснованию применимости метода для определенного класса природных объектов посвящена эта статья.

Хлор принадлежит к группе галогенов, имеет два стабильных изотопа ^{35}Cl (75,77 %) и ^{37}Cl (24,23 %) и находится на 11-м месте по содержанию в литосфере. Поскольку период полураспада хлора-36 значительно меньше возраста Земли, то весь этот изотоп, образовавшийся при ее формировании, к настоящему моменту распался. Однако в образце, требующем датировки, помимо доли нуклида, образованного космическими лучами в атмосфере, может присутствовать его доля, образованная под действием проникающей компоненты космического излучения или от распада природной радиоактивности непосредственно в самом образце. Это так называемая радиоактивность, образованная *in situ*.

Следовательно, для датирования конкретного образца по содержанию хлора-36 необходимо установить, какая доля измеренной концентрации нуклида относится к образованию в атмосфере, а какая образовалась *in situ*, т. е. выполнить расчет скорости соответствующих ядерных реакций.

Образование хлора-36 в атмосфере

В атмосфере Земли данный изотоп образуется в ядерных реакциях на аргоне под действием первичных и вторичных частиц космических лучей. Основной вклад дают реакции скалывания: $^{40}Ar(n, p4n)^{36}Cl$ — 13,6 атомов на квадратный метр за одну секунду (ат·м$^{-2}$·с$^{-1}$), $^{40}Ar(p, 2p3n)^{36}Cl$ — 3,6 ат·м$^{-2}$·с$^{-1}$. Реакция в надпороговой области энергий вида $^{40}Ar(p, \alpha n)^{36}Cl$ и реакция перезарядки на примеси аргона $^{36}Ar(n, p)^{36}Cl$ дают дополнительно еще около 2,2 ат·м$^{-2}$·с$^{-1}$ [2]. Дифференциальное сечение образования ^{36}Cl на ^{40}Ar до энергии порядка 1 ГэВ измерено только для протонов [3, 4], в то время как большая часть хлора-36 образуется в атмосфере под действием нейтронов. Однако учитывая, что при энергиях более 100 МэВ роль кулоновского барьера становится незначительной, измеренные сечения могут быть применены и к нейтронам [5]. Моделирование образования этого изотопа в атмосфере при помощи различных пакетов программ, использующих метод Монте-Карло, и наши оценки дают близкие средние глобальные скорости образования от 18,8 до 19,8 ат·м$^{-2}$·с$^{-1}$ [2, 6, 7].

Скорость образования хлора-36 в атмосфере непостоянна во времени и зависит от факторов, влияющих на интенсивность космического излучения, а именно — от изменения уровня солнечной активности и изменения геомагнитного поля Земли. Известные в настоящее время вариации, вызванные изменением солнечной активности, имеют значительно меньший период, чем желаемая точность датирования по изотопу ^{36}Cl (1—10 тыс. лет), и поэтому могут не учитываться.

Измерения локального потока хлора-36 на поверхности Земли и оценка по их значениям величины среднего глобального потока атмосферного ^{36}Cl дают значительное расхождение с рассчитанной средней скоростью образования. Это несогласие остается предметом научной дискуссии и объясняется сложными процессами переноса изотопа из стратосферы и верхней тропосферы к месту фиксации под действием метеорологических факторов. Таким образом, определение начальной концентрации атмосферного хлора-36 в конкретном образце для датирования на основе расчета средней глобальной скорости образования может привести к значительной погрешности, и желательно провести калибровку, опираясь на измерения концентраций данного изотопа в сходных по происхождению молодых образцах.

Образование хлора-36 в литосфере

В литосфере Земли хлор-36 образуется на хлоре-35 в реакциях захвата тепловых и эпитермальных нейтронов, а также на изотопе ^{40}Ca под действием быстрых и медленных отрицательных мюонов.

Можно выделить три источника тепловых и эпитермальных нейтронов: вторичные быстрые космического излучения, от реакций расщепле-

ния и от спонтанного распада ядер семейств урана U и тория Th. Вторичные быстрые нейтроны составляют часть адронной компоненты каскада вторичных частиц, рождаемого космическими лучами в атмосфере Земли. Реакции расщепления с образованием нейтронов происходят под действием тормозного гамма-излучения мюонов и дельта-электронов. При распространении в атмосфере и литосфере быстрые нейтроны замедляются до тепловых энергий. Для описания потока тепловых и эпитермальных нейтронов от реакций расщепления и быстрых вторичных нейтронов в мерзлоте используется трехгрупповая диффузионная модель, предложенная в [8]. Модель опирается на результаты измерений потоков тепловых и эпитермальных нейтронов, проведенных Лос-Аламосской национальной лабораторией. В соответствии с данной моделью, скорость образования хлора-36 в зависимости от интегральной плотности (толщи) экранирующего слоя в интервале от поверхности до точки залегания, будет выражаться как:

$$P_{36n} = \left(\Phi_{th}(h)\sigma_{th35} + \Phi_{eth}(h) I_{eff35}\right) N_{35},$$

где P_{36n}, ат·г$^{-1}$·год$^{-1}$ — скорость образования ^{36}Cl; $\Phi_{th}(h), \Phi_{eth}(h)$, n·см$^{-2}$·год$^{-1}$ — потоки тепловых и эпитермальных нейтронов; σ_{th35}, см^2 — сечение захвата теплового нейтрона на ^{35}Cl; I_{eff35}, см^2 — эффективный резонансный интеграл захвата эпитермального нейтрона на ^{35}Cl; N_{35}, ат·г$^{-1}$ — концентрация атомов ^{35}Cl; h, г·см$^{-2}$ — толща.

Скорость образования нейтронов от распада ядер семейств урана и тория $P_{n\mathrm{U,Th}}$ вычислялась в соответствии с [9], в предположении, что все нейтроны от спонтанного распада термализуются до тепловых энергий и испытывают захват на ядрах вещества, а также при допущении о равномерном распределении тепловых нейтронов, образованных от спонтанного распада:

$$P_{36n\mathrm{U,Th}} = P_{n\mathrm{U,Th}} \frac{\sigma_{th35} N_{35}}{\sum_i \sigma_{thi} N_i},$$

где $P_{36n\mathrm{U,Th}}$, ат·г$^{-1}$·год$^{-1}$ — скорость образования ^{36}Cl; σ_{th35}, см^2 — сечение захвата теплового нейтрона на ^{35}Cl; $\sigma_{thi} N_i$ — сечение захвата теплового нейтрона и концентрация атомов i-го элемента.

Быстрые мюоны теряют энергию на ионизацию, образование электронно-позитронных пар, тормозное излучение и на взаимодействие с ядрами. Эти процессы сопровождаются рождением вторичных частиц: дельта-электронов, электронно-позитронных пар, фотонов и адронов. Радионуклиды образуются в ходе ядерных реакций, вызванных вторичными частицами. Всю совокупность реакций, вызванных энергичным мюоном, в ходе которых происходит рождение данного радионуклида, описывают дифференциальным сечением $\sigma(E_\mu)$, где E_μ — энергия мюона.

Скорость образования хлора-36 быстрыми мюонами на изотопе ^{40}Ca — $P_{36\mu fast}$ вычислялась в соответствии с [10]. Расчеты опирались на дифференциальные сечения, экспериментально полученные на установке CERN NA45. В ходе эксперимента мишень $CaCO_3$ облучалась ливнем вторичных частиц, полученных при взаимодействии пучка положительных мюонов с бетонным блоком. Реакции образования хлора-36 путем захвата замедлившихся вторичных нейтронов не могли происходить в условиях эксперимента из-за отсутствия в мишени хлора-35.

Более продуктивная реакция на изотопе ^{40}Ca — захват медленных отрицательных мюонов: $^{40}\mathrm{Ca}(\mu^-,\alpha)^{36}\mathrm{Cl}$, $^{40}\mathrm{Ca}(\mu^-,2p2n)^{36}\mathrm{Cl}$. После захвата отрицательного мюона кулоновским полем кальция он достаточно быстро переходит на K-уровень электронной оболочки. Находясь в таком состоянии, мюон может распасться или же быть захваченным ядром. После захвата реакция с образованием ^{36}Cl идет через промежуточное ядро ^{40}K:

$$^{40}\mathrm{Ca} + \mu^- \rightarrow \nu_\mu + {}^{40}\mathrm{K}^*;$$

$$^{40}\mathrm{K}^* \rightarrow {}^{36}\mathrm{Cl} + \alpha(2p2n).$$

Скорость образования ^{36}Cl быстрыми мюонами на ^{40}Ca вычислялась аналогично [11]:

$$P_{36\mu neg} = R_{\mu^-}(h) f_{perm} f_i f_d p_\alpha,$$

где $R_{\mu^-}(h)$, μ·г$^{-1}$·год$^{-1}$ — скорость ослабления потока отрицательных мюонов от глубины [12]; f_{perm} — доля отрицательных мюонов, захваченных в мерзлоте изотопом ^{40}Ca [13]; f_i — массовая доля изотопа ^{40}Ca в кальции; f_d — доля мюонов, захваченных с K-оболочки ядром кальция; p_α — суммарная вероятность каналов реакций $^{40}\mathrm{K}^*(\mu^-,\alpha)\,^{36}\mathrm{Cl}$, $^{40}\mathrm{K}^*(\mu^-,2p2n)\,^{36}\mathrm{Cl}$ [11].

Полная скорость образования хлора-36 *in situ* будет равна сумме всех приведенных выше скоростей:

$$P_{36}(h) = P_{36n} + P_{36n\mathrm{U,Th}} + P_{36\mu fast} + P_{36\mu neg}.$$

Рассчитав скорость $P_{36}(h)$ образования ^{36}Cl *in situ* в мерзлоте , можно получить зависимость его концентрации от глубины залегания *h*:

$$N_{36}^{in\,situ}(h) = \int_0^{\frac{h}{\varepsilon}} P_{36}(h - \varepsilon t) e^{t\lambda_{36}} dt,$$

где *h* — толща, г·см$^{-2}$; λ_{36} — постоянная распада ^{36}Cl, равная $2{,}3\cdot10^{-6}$ год$^{-1}$; ε, г·см$^{-2}$·год$^{-1}$ — скорость осадконакопления или скорость эрозии.

Применение хлора-36 для датирования вечной мерзлоты

Космогенный радионуклид хлор-36 до настоящего момента успешно применялся для датирования грунтовых вод и определения скорости эрозии скальных пород. Новой и пока мало изученной областью применения этого радионуклида является датирование ледяных жил вечной мерзлоты [1, 14]. Используя описанную выше модель образования хлора-36 в литосфере и соответствующие расчеты, мы провели оценки ограничения метода, а именно вклада образования *in situ* и связанного с ним предельного возраста датируемой мерзлоты.

Вечная мерзлота представляет собой сильно льдистый грунт, массовая доля воды в среднем составляет 50 %. Атомарный состав сухого осадка мерзлоты принят в качестве среднего атомарного состава литосферы, массовые доли изотопов ^{40}Ca и ^{35}Cl составляют соответственно $4{,}6\cdot10^{-2}$ и $7{,}0\cdot10^{-6}$. Типичная скорость осадкообразования для рассматриваемого геологического периода составляет ε = 10^{-2} г·см$^{-2}$·год$^{-1}$.

Сравнение концентраций хлора-36, образованного *in situ* в мерзлоте под действием космического излучения разной природы, в зависимости от глубины грунта приведено на рис. 1. Видно, что основные вклады дают захваты тепловых нейтронов и медленных отрицательных мюонов. Зависимость концентрации хлора-36, привнесенного из атмосферы, от глубины залегания можно описать законом радиоактивного распада:

$$N_{36}^{atm}(h) = N_{36}^{atm}(0) e^{-\lambda_{36}\frac{h}{\varepsilon}}.$$

Предположим, что начальное значение концентрации атмосферного ^{36}Cl соответствует

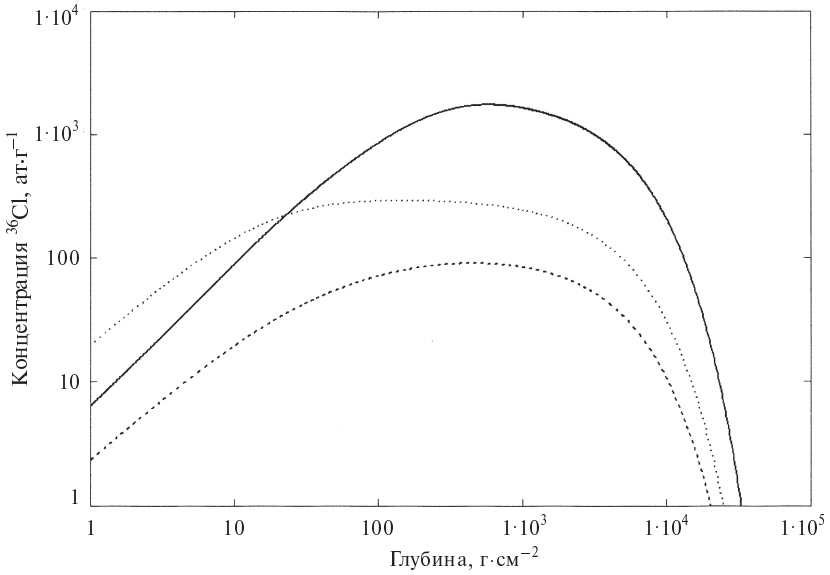


Рис. 1. Зависимость от глубины грунта концентрации хлора-36, образованного *in situ* в мерзлоте под действием вторичных космических лучей различной природы; соответствующие вклады: от быстрых нейтронов и нейтронов от реакций скалывания (сплошная линия), от медленных отрицательных мюонов (точечная линия); от быстрых мюонов (штриховая линия)

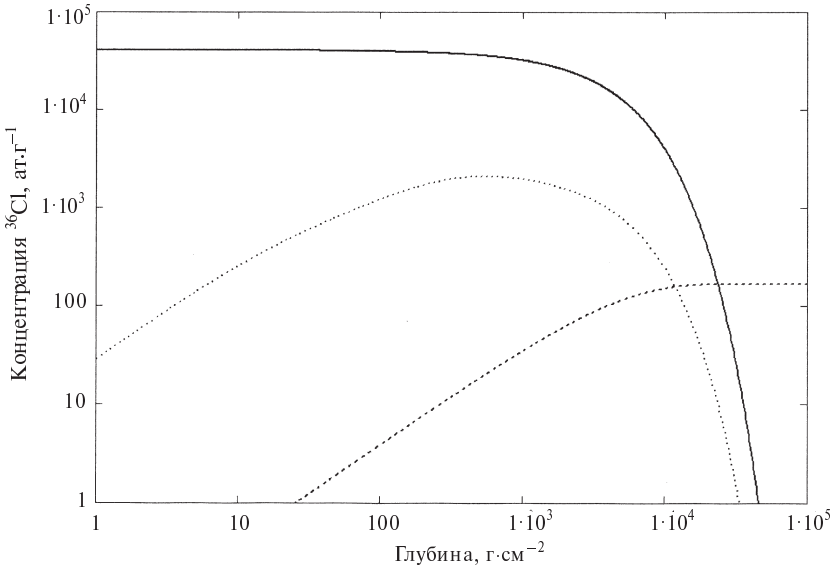


Рис. 2. Зависимость от глубины грунта концентрации хлора-36 в вечной мерзлоте, образованного различными путями: выпавшего из атмосферы (сплошная линия), под действием космических лучей (точечная линия), под действием нейтронов от распада радиоактивных ядер семейств урана и тория (штриховая линия)

измеренному нами для молодых образцов вечной мерзлоты $N_{36}^{atm}(0) = 3{\cdot}10^4$ ат·г$^{-1}$ [1]. На рис. 2 приведено сравнение зависимостей концентрации атмосферного и образованного *in situ* хлора-36 от глубины залегания. Образованный *in situ* под действием космического излучения ^{36}Cl составляет от 4 до 12 % от его общего содержания на глубинах от 100 до 1000 г·см$^{-2}$ и должен учитываться при датировании. Данный изотоп, образованный под действием нейтронов от распада ядер семейств урана и тория, играет роль на глубинах залегания более 1000 г·см$^{-2}$ и определяет предел датирования, равный 2,5 миллиона лет. Полученные нами значения концентрации хлора-36, образованного *in situ,* отличаются от приведенных в [1, 14], где применялась более грубая модель для расчета образования данного изотопа от быстрых нейтронов и нейтронов от реакций скалывания.

Точность расчета доли образованного *in situ* хлора-36 от его общего содержания в вечной мерзлоте критически зависит от знания следующих геологических параметров: содержания изотопов ^{40}Ca, ^{35}Cl и массовой доли воды в мерзлоте, а также скорости накопления вмещающих осадков. Зависимость точности результатов от вариаций интенсивности космических лучей следует считать более сложным вопросом, поскольку изменения этой интенсивности будут отражаться на обеих скоростях образования хлора-36 (атмосферного и *in situ*). Без учета концентрации изотопа, образованного в литосфере, можно существенно “омолодить” получаемый возраст образца. Предложенная в статье аналитическая модель образования *in situ* изотопа ^{36}Cl во всей полноте и с хорошей точностью учитывает все природные источники радиации и может использоваться для различных геологических объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gilichinsky D.A., Nolte E., Basilyan A.E.** et al. Dating of syngenetic ice wedges in permafrost with ^{36}Cl // Quaternary Science Reviews. 2007. Vol. 26. P. 1547–1556.

2. **Huggle D., Blinov A.V., Stan-Sion C.** et al. Production of cosmogenic ^{36}Cl on atmospheric argon // Planetary and Space Science. 1996. Vol. 2. P. 147–151.

3. **Silberberg R., Tsao C.H., Barghouty A.F.** Updated partial cross sections of proton-nucleus reactions // Astrophysical Journal. 1998. Vol. 501, P. 911–919.

4. **Stan-Sion C., Huggle D., Nolte E.** et al. AMS measurements of the production cross sections of ^{36}Cl with protons up to 1 GeV // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. 1996. Vol. 117. P. 26–30.

5. **Mashnik S.G., Sierk A.J., Bersillon O.** et al. Cascade-excitation model analysis of proton induced reactions from 10 MeV to 5 GeV // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A. 1998. Vol. 414. P. 68–72.

6. **Masarik J., Beer J.** Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere // Journal of Geophysical Research. 1999. Vol. 104. P. 12099–12111.

7. **Webber W.R., Higbie P.R., McCracken K. G.** Production of the cosmogenic isotopes ^{3}H, ^{7}Be, ^{10}Be, and ^{36}Cl in the Earth's atmosphere by solar and galactic cosmic rays // Journal of Geophysical Research. 2007. Vol. 112. Is. A10. CiteID A10106.

8. **Phillips F.M., Stone W.D., Fabryka-Martin J.T.** An improved approach to calculating low-energy cosmic-ray neutron fluxes near the land/atmosphere interface // Chemical Geology. 2001. Vol. 175. P. 689–701.

9. **Feige Y., Oltman B.G., Kastner J.** et al. Production rates of neutrons in soils due to natural radioactivity // Journal of Geophysical Research. 1968. Vol. 73/10. P. 3135–3142.

10. **Heisinger B., Lal D., Jull A.J.T.** et al. Production of selected cosmogenic radionuclides by muons: 1. Fast muons // Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 200/3. P. 345–355.

11. **Stone, J. O.H., Evans J.M., Fifield L.K.** et al. Cosmogenic chlorine-36 production in calcite by muons // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. Vol. 62. P. 433–454.

12. **Heisinger B., Lal D., Jull A.J.T.,** et al. Production of selected cosmogenic radionuclides by muons: 2. Capture of negative muons // Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 200/3. P. 357–369.

13. **Von Egidy T., Hartmann F.J.** Average muonic Coulomb capture probabilities for 65 elements // Phys. Rev. A. 1982. Vol. 26/5. P. 2355–2360.

14. **Тихомиров Д.А., Блинов А.В.** Космогенный ^{36}Cl как инструмент датирования вечномерзлых льдов // Известия РАН. Сер. физ. 2009. № 73/3. С. 402–404.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ

АБЛЯЗОВ Эмиль Кемалович — *аспирант кафедры общенаучных дисциплин Новороссийский политехнического института (филиала) Кубанского государственного технологического университета.*

353900, г. Новороссийск, ул. К. Маркса, д. 20, НПИ КубГТУ

8(8617) 613291

vshemanin@nbkstu.org.ru

АПУШКИНСКИЙ Евгений Геннадиевич — *кандидат физ.-мат. наук, доцент СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

8(812)552-75-74

apushkinsky@hotmail.com

БАРАНОВ Алексей Анатольевич — *студент кафедры квантовой электроники СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

8(812) 552-63-14

vladimir_semenov@mail.ru

ВАНИНА Елена Александровна — *доктор физико-математических наук, профессор, заведующая кафедрой теоретической и экспериментальной физики Амурского государственного университета.*

675027 г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, д. 21

8(4162) 39-45-52

evanina@yandex.ru

ВЕСЕЛОВА Елена Михайловна — *старший преподаватель кафедры математического анализа и моделирования Амурского государственного университета.*

675027 г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, д. 21

8(4162) 39-45-52

evanina@yandex.ru

ВЛАСОВА Ольга Леонардовна — *кандидат физико-математических наук, доцент, докторант факультета медицинской физики и биоинженерии СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.

8(812)297-31-69

olvlasova@yandex.ru

ГАЛЫНКИН Валерий Абрамович — *доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией микробиологии ОАО "Гипрорыбфлот".*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

8(812) 595-44-17

ganin-pavel@rambler.ru

ГАНИН Павел Георгиевич — *кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской биотехнологии СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

8(812) 328-33-02

ganin-pavel@rambler.ru

ГЛАДЫШЕВ Евгений Евгеньевич — *студент д/о физического факультета ННГУ, старший лаборант.*

603950 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

8 (831) 267-52-08

Evgentii@mail.ru

ГОЛОВИЦКИЙ Александр Петрович — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.

8(812)552-75-16

alexandergolovitski@yahoo.com

ГОРШКОВ Алексей Павлович — *кандидат физико-математических наук, ст. преподаватель кафедры ФПО ННГУ.*

603950 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

8 (831) 267-52-08

Evgentii@mail.ru

ЕМЕЛЬЯНОВ Виктор Михайлович — *аспирант лаборатории фотоэлектрических преобразователей Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*

194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

8(812) 312-13-12

resso2003@bk.ru

ЕРМАК Сергей Викторович — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники СПбГПУ.*

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

8(812) 535-10-09

vladimir_semenov@mail.ru

ЗАХАРОВА Ирина Борисовна — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)535-47-47
zakharova@rphf.spbstu.ru

ЗВЯГИН Петр Николаевич — *ассистент кафедры высшей математики СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.
(812) 552-67-50
p_zvyagin@bk.ru

ИВАНОВ Вадим Константинович — *доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики СПбГПУ, декан ФМФ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
(812) 552-77-90
ivanov@tuexph.stu.neva.ru

ИЛЬИН Владимир Иванович — *доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 535-47-47
zakharova@rphf.spbstu.ru

ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович — *доктор физико-математических наук, с.н.с лаборатории физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН.*
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
8(812)297-91-38
shadr.solid@mail.ioffe.ru

ИПАТОВ Андрей Николаевич — *кандидат физико-математических наук, докторант кафедры экспериментальной физики СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 552-77-90
andrei_ipatov@mail.ru

КАЛЮЖНЫЙ Николай Александрович — *научный сотрудник лаборатории фотоэлектрических преобразователей Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
8(812) 312-13-12
resso2003@bk.ru

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики и оптики твердого тела СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)552-76-21
kapralova2006@yandex.ru

КАРАСЕВ Платон Александрович — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)552-76-21
platon.karasev@rphf.spbstu.ru

КРУПИНА Мария Алексеевна — *ассистент кафедры экспериментальной физики СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 552-76-60
ksta@inbox.ru

КУЛОВ Михаил Андреевич – *кандидат физико-математических наук, кафедра экспериментальной физики СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
(812) 552-77-90
ivanov@tuexph.stu.neva.ru

КУЧУМОВА Татьяна Михайловна — *бакалавр техники и технологии, студентка кафедры физической электроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)552-76-21
platon.karasev@rphf.spbstu.ru

ЛАНТРАТОВ Владимир Михайлович — *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотоэлектрических преобразователей Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
8(812) 297-21-73
resso2003@bk.ru

ЛЕБЕДЕВ Николай Геннадьевич — *доктор физико-математических наук, профессор кафедры ТФ и ВП Волгоградского государственного университета.*
400131 Волгоград, пл. Павших борцов, д. 1, Волгоградский государственный медицинский университет
8(442) 46-08-12
nikolay.lebedev@volsu.ru

МЕЛЬКЕР Александр Иосифович — *доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики прочности и пластичности материалов СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 552-76-60
ksta@inbox.ru

МИНТАИРОВ Сергей Александрович — *научный сотрудник лаборатории фотоэлектрических преобразователей Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
8(812) 312-13-12
resso2003@bk.ru

НИКИТИНА Лариса Николаевна — *ассистент кафедры общей и экспериментальной физики Томского политехнического университета.*
634041, г. Томск, Комсомольский пр., д. 75
(382 2) 52-17-51
bychkova@phys.tsu.ru

ОБУХОВ Сергей Владимирович — *аспирант кафедры общей физики Томского государственного педагогического университета.*
634041, г. Томск, Комсомольский пр., д. 75
(382 2) 52-17-51
Redhg@yandex.ru

РАЗУМОВ Андрей Николаевич — *студент кафедры квантовой электроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 552-63-14
vladimir_semenov@mail.ru

РОКОСЕЙ Вероника Александровна — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информатики и методики преподавания информатики Благовещенского государственного педагогического университета.*
675027 г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, д. 21
8(4162) 39-45-52
evanina@yandex.ru

САМОЙЛОВ Владимир Олегович — *доктор медицинских наук, профессор, декан факультета медицинской физики и биоинженерии СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)297-31-69
olvlasova@yandex.ru

СЕМЕНОВ Владимир Васильевич — *доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой электроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 552-63-14
vladimir_semenov@mail.ru

СУПРУН Екатерина Игоревна — *студентка кафедры физики полупроводников и наноэлектроники СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812)535-47-47
zakharova@rphf.spbstu.ru

ТИХОМИРОВ Дмитрий Андреевич — *аспирант кафедры "Космические исследования" физико-технического факультета СПбГПУ.*
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
8(812) 534-58-21
tikhomirovdmitry@gmail.com

ТЮТЕРЕВ Валерий Григорьевич — *доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Томского государственного педагогического университета.*
634041, г. Томск, Комсомольский пр., д. 75
(382 2) 52-17-51
vgt@phys.tsu.ru

ШАДРИН Евгений Борисович — *доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН.*
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
8(812)297-91-38
shadr.solid@mail.ioffe.ru

ШАМИНА Елена Николаевна — *преподаватель кафедры физики Волгоградского государственного медицинского университета.*
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, д. 1
8(442) 38-53-43.
hellena_81@rambler.ru

ШЕМАНИН Валерий Геннадьевич — *доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общенаучных дисциплин Новороссийского политехнического института, филиала Кубанского государственного технологического университета.*
353900, г. Новороссийск, ул. К. Маркса, д. 20
8(8617) 613291
vshemanin@nbkstu.org.ru

АННОТАЦИИ

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Аблязов Э. К., Шеманин В. Г. РЕШЕНИЕ ЛИДАРНОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРЕ.

Выполнено численное моделирование лидарного уравнения для комбинационного рассеяния света молекулами бензола и толуола в направлении назад в диапазоне расстояний зондирования от 0,1 до 5 км на длинах волн излучения YAG:Nd лазера 532, 355 и 266 нм. Установлено, что оптимальным по критерию превышения полезного сигнала над фоном и получения максимального значения мощности в такой лидарной системе является излучение лазера с длиной волны 266 нм на расстоянии зондирования до 1,7 км.

ЛИДАР. ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. БЕНЗОЛ. ТОЛУОЛ. АТМОСФЕРА. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА.

Апушкинский Е. Г. КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ШУМОВЫХ СИГНАЛОВ НА АДАПТИВНОМ ПРОЦЕССОРЕ, РАБОТАЮЩЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ ЭХА.

Приводятся экспериментальные результаты по получению эхо-сигналов от шумовых импульсов в тонких кобальтовых пленках. Дается теоретическое объяснение этих результатов, благодаря которому можно прогнозировать, при каких условиях эхо-сигналы будут представлять собой корреляционную функцию шумовых импульсов возбуждения.

ЭХО-СИГНАЛЫ. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ОБРАБОТКА. ИМПУЛЬСЫ С ШУМОВЫМ ЗАПОЛНЕНИЕМ. СПИНОВОЕ ЭХО.

Баранов А. А., Ермак С. В., Разумов А. Н., Семенов В. В. ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ЛИНИИ РАДИООПТИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА В ПАРАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ.

В балансном приближении формализма матрицы плотности аналитически исследована форма линии радиооптического резонанса паров цезия и рубидия для различных режимов оптической накачки ламповым и лазерным источником. Установлено оптимальное значение амплитуды радиополя, превосходящее соответствующую амплитуду в стандартной двухуровневой модели атомов более чем на порядок. Показано, что в безориентационных квантовых магнитометрах дисбаланс амплитуд используемых радиополей в оптических трактах приводят к значительным измерительным погрешностям.

РАДИООПТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС. ОПТИЧЕСКАЯ НАКАЧКА. СВЕТОВОЙ СДВИГ ЧАСТОТЫ. ФАКТОР КАЧЕСТВА.

Ванина Е. А., Рокосей В. А., Веселова Е. М. САМООРГАНИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ.

Выполнена оценка параметров упорядоченных структур точечных радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. Получено аналитическое выражение для периода решетки дислокаций в кристаллической фазе оксидной керамики в результате действия нейтронного излучения.

САМООРГАНИЗАЦИЯ. УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ. ДИСЛОКАЦИИ.

Власова О. Л. МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПТИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА.

Рассмотрены вопросы применения многопараметрического подхода к анализу параметров состояния модельных дисперсий бычьего сывороточного альбумина. Определены информативные оптические параметры. Представлены оптические свойства системы в многомерном пространстве параметров второго класса.

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД. ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ. ДИСПЕРСИОННЫЕ УСЛОВИЯ.

Ганин П. Г., Галынкин В. А. ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗБЫТОЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА ДРОЖЖЕЙ, УТИЛИЗИРУЮЩИХ ЖИДКИЕ н-АЛКАНЫ.

Сделано предположение, что адсорбированные на каплях клетки могут испытывать чрезмерный метаболизм гидрофобного субстрата; при этом промежуточные продукты окисления увеличивают проницаемость митохондриальной и цитоплазмотической мембран, разобщают процесс окислительного фосфорилирования, повышают затраты на поддержание жизнедеятельности и увеличивают диссипацию энергии. Этот механизм подобен поддержанию температуры в клетках бурого жира теплокровных животных, впадающих в зимнюю спячку.

ДРОЖЖИ. ЖИДКИЕ н-АЛКАНЫ. ИЗБЫТОЧНЫЙ МЕТАБОЛИЗМ. РАЗОБЩЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ.

Гладышев Е. Е., Горшков А. П. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭМИССИЮ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК АРСЕНИДА ИНДИЯ В МАТРИЦУ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ.

Рассмотрены основные механизмы эмиссии в гетеронаноструктурах InAs/GaAs с квантовыми точками в зависимости от температуры и напряженности электрического поля. Сравнение экспериментальных результатов с теорией показало их хорошее согласие.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ. ОПТОЭЛЕКТРОНИКА.

Головицкий А. П. ОЦЕНКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ХЛОРА В ЕГО СМЕСЯХ С ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА.

Из анализа имеющихся экспериментальных и теоретических данных получены выражения, позволяющие количественно рассчитать колебательную температуру и степень диссоциации молекул хлора в реальном газовом разряде в смесях хлора с инертными газами. Результаты работы могут быть полезны для моделирования плазмы подобных разрядов, а также для предсказания свойств и характеристик мощных источников ультрафиолетового излучения на их основе.

ХЛОР. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА. ПЛАЗМА.

Емельянов В. М., Минтаиров С. А., Калюжный Н. А., Лантратов В. М. ВНЕШНИЙ КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТООТВЕТА КАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Рассмотрены теоретические подходы, позволяющие получить аналитические выражения для расчета спектральных зависимостей внешнего квантового выхода каскадных солнечных элементов, рассчитаны спектральные характеристики однопереходных (Ge), двухпереходных (GaInP/GaAs) и трехпереходных (GaInP/GaAs/Ge) солнечных элементов. Показана принципиальная возможность применения данных подходов для определения диффузионных длин в активных слоях фотопреобразователей путем сравнения экспериментальных и расчетных спектральных характеристик. Установлены значения диффузионных длин для слоев трехпереходного элемента, обеспечивающие собирание, близкое к полному.

КАСКАДНЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ. МОДЕЛИРОВАНИЕ. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД. СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. ДИФФУЗИОННАЯ ДЛИНА.

Захарова И. Б., Супрун Е. И., Ильин В. И. КОМПОЗИТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ C_{60}CdS ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОНИКИ.

Разработан метод создания нового композитного материала, включающего органический и неорганический полупроводники для реализации объемного гетероперехода на основе донорно-акцепторных комплексов. Экспериментально получены и исследованы оптические спектры композитных тонких пленок C_{60}CdS и показано формирование комплекса с переносом заряда в твердой фазе.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ФОТОПРИЕМНИКИ. ФУЛЛЕРЕНЫ. СУЛЬФИД КАДМИЯ. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ.

Звягин П. Н. ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО ЭВОЛЮЦИОННОГО АЛГОРИТМА ДЛЯ ОТЫСКАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАБЛЮДАЕМЫХ ПРОЦЕССОВ.

Изложены основные положения эволюционного алгоритма, основанного на принципах работы генетических алгоритмов и использующего операцию арифметического скрещивания. Предложена численная оценка ведущих колебательных характеристик наблюдаемых процессов при помощи эволюционного алгоритма; его эффективность продемонстрирована на примере решения практической задачи.

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ АЛГОРИТМЫ. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АЛГОРИТМЫ. ЗАДАЧИ ЧИСЛЕННОЙ ОПТИМИЗАЦИИ. ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ АНАЛИЗА ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ.

Иванов В. К., Кулов М. А. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АВТОИОНИЗАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ КРИПТОНА.

Работа посвящена теоретическому исследованию слабой резонансной структуры в атоме Kr и ионах его изоэлектронной последовательности Rb^{+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, связанной с переходами $4s \rightarrow np$. В рамках развитого авторами теоретического метода расчета параметров автоионизационных резонансов получены сечения фотоионизации и параметры Фано для первых резонансных переходов. Профиль резонансной линии в изоэлектронной серии меняется от "окна прозрачности" до обычного профиля лоренцева типа при переходе от нейтрального Kr к иону Y^{3+}.

ФОТОИОНИЗАЦИЯ. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ. АВТОИОНИЗАЦИОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ.

Ипатов А. Н. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИЭЛЕКТРИКА.

Представлены результаты теоретического исследования процессов, происходящих при столкновении нейтрального натриевого кластера с поверхностью диэлектрика NaCl . Показано, что захват кластера в связанное состояние вблизи поверхности происходит только при начальных кинетических энергиях ниже энергетического порога; столкновение при энергиях выше пороговой носит неупругий характер и сопровождается необратимой фрагментацией кластера.

КЛАСТЕРЫ. ПОВЕРХНОСТЬ. ПОРОГОВАЯ ЭНЕРГИЯ.

Карасев П. А., Кучумова Т. М. МЕТОДИКА РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НА ОСНОВЕ ПОРОГОВОЙ ПЛОТНОСТИ КАСКАДОВ СМЕЩЕНИЙ.

Рассмотрен метод расчета эффективности молекулярного эффекта в накоплении стабильных нарушений решетки при облучении мишени ускоренными ионами в приближении нелинейных энергетических пиков. Установлено, что изменение длины ребра ячейки влияет только на величину критической концентрации дефектов и не влияет на степень совпадения результатов расчета с экспериментальными данными.

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ. КЛАСТЕРНЫЕ ИОНЫ. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ. КАСКАДЫ СМЕЩЕНИЙ.

Крупина М. А., Мелькер А. И. ЕДИНЫЙ ПОДХОД К КОЛЕБАНИЯМ И ВРАЩЕНИЮ МОЛЕКУЛ И МАКРОМОЛЕКУЛ.

Кратко рассмотрен полуэмпирический способ вычисления потенциала внутреннего вращения молекул и макромолекул. Предложен другой метод вычисления этого потенциала на строгой теоретической основе с помощью модели зарядов связей с жестко закрепленными зарядами. На примере молекулы этана показано, как использовать этот метод в конкретных расчетах и утверждается, что созданная ранее электронная теория колебаний молекул может быть использована в рамках одного и того же единого подхода, что исключает использование в расчетах массы эмпирических параметров.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ. ПОТЕНЦИАЛ ВРАЩЕНИЯ. МОДЕЛЬ ЗАРЯДОВ СВЯЗЕЙ.

Никитина Л. Н., Обухов С. В., Тютерев В. Г. МЕЖДОЛИННОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОНОНАХ В КРИСТАЛЛАХ $A^{III}B^{V}$.

Методом функционала электронной плотности из первых принципов рассчитаны параметры междолинного рассеяния электронов на фононах в бинарных полупроводниках.

ПОЛУПРОВОДНИКИ. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.

Тихомиров Д. А. ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРА-36 В АТМОСФЕРЕ И ЛИТОСФЕРЕ ЗЕМЛИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ ВЕЧНОЙ МЕРЗЛОТЫ.

Раскрываются механизмы образования ^{36}Cl под действием естественной радиации в атмосфере и литосфере Земли. Предложена полная аналитическая модель образования ^{36}Cl в литосфере. Анализируется содержание ^{36}Cl в вечной мерзлоте в применении к датированию.

КОСМОГЕННЫЙ ХЛОР-36. ДАТИРОВАНИЕ. ВЕЧНАЯ МЕРЗЛОТА.

Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Капралова В. М., Самойлов В. О. МАГНИТНОЕ ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА, РАССЕЯННОГО ВЗВЕСЬЮ ЭРИТРОЦИТОВ.

Обнаружен поворот во внешнем магнитном поле плоскости поляризации света, рассеянного под углом около 180° взвесью эритроцитов в физиологическом растворе, разбавленном буферным раствором. Определены постоянная Верде и коэрцитивная сила. Результаты интерпретированы на основании модели, согласно которой магнитные свойства крови обусловлены магнитным моментом гема, входящим в состав молекулы миоглобина и содержащем двухвалентный ион железа в центре порфиринового кольца.

ГЕМОГЛОБИН. ПОСТОЯННАЯ ВЕРДЕ. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ЭРИТРОЦИТОВ.

Шамина Е. Н., Лебедев Н. Г. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АДСОРБЦИЕЙ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ.

Проведены исследования процессов адсорбции атомов кислорода, фтора и молекул кислорода и водорода в рамках полуэмпирической квантовохимической расчетной схемы MNDO. Показано, что углеродные нанотрубки проявляют хиральный адсорбционный эффект по отношению к адсорбции атомов и молекул на их поверхности.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ. ХИРАЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

ABSTRACTS

KEYWORDS

Ablyazov E. K., Shemanin V. G. THE SOLUTION OF LIDAR EQUATION TO MONITOR HYDROCARBONS IN THE ATMOSPHERE.

The lidar equation for the Raman back scattering by benzene and toluene molecules computer simulation in the ranging distance from 0.1 up to 5 km at the YAG-Nd laser radiation wavelengths of 532, 355 and 266 nm has been fulfilled. It has been established that the optimal for the signal to noise ratio criteria and Raman power maximal value recording in such a lidar system is the laser radiation wavelength of 266 nm at the distance up to 1.7 km.

LIDAR. LASER RADIATION. BENZENE, TOLUENE. ATMOSPHERE. RAMAN SCATTERING.

Apushkinsky E. G. THE CORRELATION FUNCTION ANALYSIS OF NOISE SIGNALS USING AN ADAPTIVE PROCESSOR BASED ON THE ECHO PHENOMENON.

Some experimental results on echo-signals-making from noise pulses in thin cobalt films have been presented. A theoretical explanation for these results is offered; that makes it possible to predict the conditions under which echo signals are bound to be a correlation function of noise pulses of excitation.

ECHO SIGNALS. CORRELATION-FUNCTION PROCESSING. NOISE CARRIER PULSES. SPIN ECHO.

Baranov A. A., Ermak S. V., Razumov A. N., Semenov V. V. THE DEPENDENCE OF THE FORM-FACTOR OF RADIO- OPTICAL RESONANCE LINE OF ALKALINE ATOMS UPON ELECTRO-MAGNETIC FIELD PARAMETERS.

The shape of the cesium and the rubidium vapor radio-optical resonance line in the density matrix formalism balance approximation for lamp and laser different conditions optical pumping was analytically investigated. The optimal value of the radio-field magnitude, exceeding more than tenfold of the accordance radio-field magnitude for standard two-level atom model, was determined. It was shown, that the applied radio-field magnitudes unbalance in the measuring channels is the cause of the significant measuring errors in the non-orientation quantum magnetometers.

RADIO-OPTICAL RESONANCE. OPTICAL PUMPING. LIGHT FREQUENCY SHIFT. QUALITY FACTOR.

Emelyanov V. M., Mintairov S. A., Kalyuzhniy N. A., Lantratov V. M. THE EXTERNAL QUANTUM YIELD OF PHOTORESPONCE OF TANDEM SOLAR CELLS.

Theoretical approaches which allow to calculate spectral dependences of external quantum yield of multijunction tandem solar cells have been considered; spectral characteristics of single-junction Ge, double-junction GaInP/GaAs and triple-junction GaInP/GaAs/Ge solar cells were calculated. The possibility of application of these approaches to investigation of minority carrier diffusion lengths in active regions of the solar cells through the comparison of experimental and calculated spectral characteristics was shown. Found out the values of minority carrier diffusion lengths for the layers of GaInP/GaAs/Ge solar cells, which provide almost full collection.

SOLAR CELL. MULTIJUNCTION. MODELLING. QUANTUM YIELD. SPECTRAL CHARACTERISTIC. DIFFUSION LENGTH.

Ganin P. G., Galynkin V. A. HYPOTHETICAL MODEL OF THE EXCESS METABOLISM OF YEAST UTILIZING LIQUID n-ALKANES.

The authors assume that cells adsorbed on drops can experience an excessive metabolism of a hydrophobic substratum and the process emits intermediate products of oxidation to increase mitochondrial and cytoplasmic membranes permeability, separate oxidizing phosphorylation process, raise consumption for maintenance of vital functions and increase energy dissipation. This mechanism is similar to maintenance of temperature in cells of warm-blooded animals brown fat running into hibernation.

YEAST. LIQUID n-ALKANES. EXCESS METABOLISM. DISCONNECTION OF OXIDIZING PHOSPHORYLATION.

Gladyshev E. E., Gorshkov A. P. THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND ELECTRIC FIELD ON EMISSION OF CARRIERS OUT OF THE InAs/GaAs QUANTUM DOTS.

The basic mechanisms of emission of carriers in heteronanostructures with InAs/GaAs depending on temperature and an electric field have been viewed. Comparison of experimental results with the theory has shown their good agreement.

SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES. HETEROSTRUCTURES. QUANTUM DOTS. OPTOELECTRONICS.

Golovitski A. P. ESTIMATIONS OF VIBRATIONAL TEMPERATURE AND DISSOCIATION DEGREE FOR MOLECULES OF CHLORINE IN ITS MIXTURES WITH INERT GASES IN THE GLOW DISCHARGE PLASMA.

The expressions which enable quantitative computing both vibrational temperature and dissociation degree of chlorine molecules in real gas discharge in the mixtures of inert gases with chlorine have been developed from analysis of given experimental and theoretical data. The obtained results can be useful for the plasma modeling of such discharges as well as for prediction of properties and characteristics of powerful sources of UV-radiation based on similar discharges.

CHLORINE. MOLECULES DISSOCIATION. VIBRATIONAL TEMPERATURE. PLASMA.

Ipatov A. N. INTERACTION OF MICROSCOPIC ALKALI-METAL CLUSTERS WITH INSULATING SURFACE.

The results of theoretical study of processes that occur during the collision of neutral sodium cluster with insulating NaCl surface are presented. It was shown that the cluster capture into a bound state in vicinity of the substrate surface takes place only for initial kinetic energies below the energy threshold; a collision at the energies above the threshold is inelastic and is accompanied by irreversible cluster fragmentation.

CLUSTERS. SURFACE. THRESHOLD ENERGY.

Ivanov V. K., Kulov M. A. MANY-BODY EFFECTS IN AUTOIONIZING STATES OF KRYPTON ISOELECTRONIC SEQUENCE.

The paper is devoted to the theoretical investigation of weak resonance structure associated with $4s \rightarrow np$ transitions in atomic Kr and its isoelectronic ions Rb^{+}, Sr^{2+}, Y^{3+}. The calculating method, which combines inter-channel interaction, dynamic polarization and screening effects to get the resonance parameters with many-electron correlations taken into account, is developed. Cross section curves and Fano's parameters for transitions to the low lying excited states are obtained within the frame of this method. The resonance profile changes from "window"-type structure to Lorentz-like peaks along Kr isoelectronic series.

PHOTOIONIZATION. MANY-ELECTRON CORRELATIONS. AUTOIONIZING RESONANCES.

Karaseov P. A., Kuchumova T. M. A WAY OF CALCULATION OF MOLECULAR EFFECT UNDER ION IRRADIATION BASED ON THRESHOLD DENSITY OF COLLISION CASCADE.

A way of calculation of molecular effect in stable damage buildup in crystalline lattice under accelerated ion irradiation that takes into account nonlinear energy spikes is described. It is shown that the length of cubic cell edge influences only on the level of critical vacancy concentration and has no influence on coincidence of experimental and calculated curves.

ION IMPLANTATION. CLUSTER IONS. MOLECULAR EFFECT. COLLISION CASCADES.

Krupina M. A., Melker A. I. UNIFIED APPROACH TO VIBRATIONS AND ROTATION OF MOLECULES AND MACROMOLECULES.

In this contribution we have briefly analyzed the approach on the basis of semi-empirical calculation of the potential barrier for molecule internal rotations. In opposite to it, we have suggested the another way how to find this barrier on purely theoretical grounds. For this purpose, we have used the bond-charge model with clamped charges, and in this contribution restricted ourselves by the simplest case of such molecules as ethane. It was found that this approach leads to theoretical results which are in a good agreement with experimental data. It means that the electronic theory of molecule vibrations developed earlier has a large degree of generality and can be used to study not only vibrations but also rotations of molecules and macromolecules on the basis of one and the same approach, excluding a lot of empirical parameters.

INTERNAL ROTATION. BOND-CHARGE MODEL. POTENTIAL BARRIER.

Nikitina L. N., Obukhov S. V., Tyuterev V. G. THE INTERVALLEY ELECTRON-PHONON SCATTERING IN THE $A^{III}B^{V}$ CRYSTAL.

The parameters of intervalley electron-phonon scattering in the binary semiconductors are calculated from the first principles by the density functional theory.

SEMICONDUCTORS. ELECTRON-PHONON INTERACTION. DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

Shadrin E. B., Ilinskiy A. V., Kapralova V. M., Samoilov V. O. MAGNETIC ROTATION OF THE LIGHT POLARIZATION PLANE DISSEMINATED BY ERYTHROCYTES SUSPENSION.

The turn of a polarization plane of the light disseminated at app. 180° by the erythrocytes suspension in physiological solution, diluted with a buffer solution is found in external magnetic field. Verde constant and coercive force are defined. Results are interpreted on the basis of a model according to which magnetic properties of blood are caused by the magnetic moment of the heme, being a part of a myoglobine molecule and containing a bivalent iron ion in the porphyrine ring.

HAEMOGLOBIN. VERDE CONSTANT. ERYTHROCYTE FERROMAGNETISM.

Shamina E. N., Lebedev N. G. THE CHANGES OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES CAUSED THE SURFACE ADSORPTION OF ATOMS AND SIMPLE MOLECULES.

The research of the processes of adsorption of oxygen and fluorine atoms and oxygen and hydrogen molecules has been carried out in the framework of the semi-empirical quantum-chemical calculated scheme MNDO. It has been shown that carbon nanotubes display chiral adsorption effect in relation to the adsorption of atoms and molecules on its surface.

CARBON NANOTUBES. CHIRAL ADSORPTION EFFECT. ENERGY AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS.

Tikhomirov D. A. PRODUCTION OF CHLORINE-36 IN ATMOSPHERE AND LITOSPHERE OF THE EARTH AND ITS APPLICATION TO PERMAFROST DATING.

The production ways of ^{36}Cl under radioactivity in atmosphere and lithosphere of the Earth are considered. A complete analytical model of ^{36}Cl production in lithosphere is proposed. The ^{36}Cl content in the permafrost as applied to age determination is analyzed.

COSMOGENIC CHLORINE-36. AGE DETERMINATION. PERMAFROST. ATMOSPHERE AND LITOSPHERE OF THE EARTH.

Vanina E. A., Rokosei V. A., Veselova E. M. SELF-ORGANIZATION OF RADIATION DEFECTS IN INORGANIC DIELECTRICS.

The parameters of point radiation defects ordering structure have been estimated for alkali-halide crystals. It was obtained an analytic expression for dislocation structure period in crystal phase of oxide ceramics after neutron irradiation.

SELF-ORGANIZATION. ORDERING STRUCTURE. RADIATION DEFECTS. DISLOCATION.

Vlasova O. L. THE MULTIPLE PARAMETER APPROACH TO THE OPTICAL ANALYSIS OF MODEL DISPERSIONS OF BOVINE SERUM ALBUMIN.

The questions of the multiple parameter approach to the analysis of parameters of a condition of model dispersions of bovine serum albumin are considered. Informative optical parametres are defined. Optical properties of system are presented in multidimensional space of parametres of the second class.

THE MULTIPLE PARAMETER APPROACH. OPTICAL PARAMETERS. THE CONDITION OF DISPERSIONS.

Zakharova I. B., Suprun E. I., Il'in V. I. COMPOSITE $C_{60}CdS$ THIN FILMS FOR PHOTOELECTRONICS.

The technique of production of a new composite material including organic and inorganic semiconductors has been worked out to achieve a bulk geterojunction based on donor-acceptor complex. Optical spectra of $C_{60}CdS$ composite thin films were obtained and analyzed and a charge-transfer-solid-state complex formation was determined.

ORGANIC SEMICONDUCTORS. PHOTOCELLS. FULLERENES. CADMIUM SULFIDE. DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES.

Zvyagin P. N. AN APPLICATION OF NUMERICAL EVOLUTIONARY ALGORITHM TO DETERMINATION OF TIME SERIES LEADING PERIODICAL COMPONENTS.

An evolutionary algorithm based on operation of arithmetical crossover is formulated. An application of this algorithm to determination of time series leading periodical components is proposed. Efficiency of practical evolutionary algorithm usage for searching time series leading components is shown.

EVOLUTIONARY ALGORITHMS. GENETIC ALGORITHMS. NUMERICAL OPTIMIZATION. TIME SERIES.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ СПбГПУ

№ 2 (77) 2009

Учредитель – Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Издание зарегистрировано в Госкомпечати РФ, свидетельство № 013165 от 23.12.94

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В.К. Иванов* — председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А.Э. Фотиади* — зам. председателя ред. коллегии
канд. физ.-мат. наук, доцент *В.М. Капралова* – ответственный секретарь
канд. физ.-мат. наук *О.А. Ящуржинская* – научный редактор, корректор
Н.А. Бушманова — технический секретарь

Телефон редакции 294-22-85

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *Е.А. Типцовой*

Директор Издательства Политехнического университета *А.В. Иванов*

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Подписано в печать 18.06.2009. Формат 60×84 1/8. Бум. тип. № 1.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,0. Уч.-изд. л. 17,0. Тираж 1000. Заказ 347.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.
Издательство Политехнического университета,
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России.
Адрес университета и издательства: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.