ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ISSN 1728-2411

= ФІЗИКА =

— 7/2005

Засновано 1958 року

Публікуються результати експериментальних і теоретичних досліджень у галузях фізики металів, оптики, молекулярної фізики та теплофізики, ядерної фізики.

Для науковців, викладачів вищої школи, аспірантів та студентів.

In this edition are published results of experimental and theoretical investigations in fields of physics of metals, optics, molecular physics and thermophysics, nuclear physics. For scientific researchers, teachers, postgraduates, and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	Л.А.Булавін, члкор. НАН України, д-р фізмат. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	В.А.Макара, члкор. НАН України, д-р фізмат. наук, проф.; Л.В.Поперенко, д-р фізмат. наук, проф. (заст. відп. ред.); В.Ю.Решетняк, д-р фізмат. наук, проф.; І.І.Адаменко, д-р фізмат. наук, проф. (відп. секр.); С.П.Репецький, д-р фізмат. наук, проф.; І.М.Коденко, канд. фізмат. наук, доц.
Адреса редколегії	03127, Київ-127, вул. Глушкова, 2, корп. 1, фізичний факультет, 🖀 526-86-76
Затверджено	Вченою радою фізичного факультету 07.09.04 (протокол № 1)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/6 від 09.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про Державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, б-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43 ☎ (38044) 239 3172, 239 3222; факс 239 3128
	© Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2005
40	

Велещук В.П., Власенко О.І., Ляшенко О.В., Чуприна Р.Г. Акустична емісія та деградаційні процеси в гетероструктурах оптоелектронних приладів	4
Воробець Г.І., Воробець О.І., Воропаєва С.Л., Горлей П.М. Пристрій для автоматизації оптичних досліджень бар'єрних структур на основі напівпровідникових сполук А²В ⁶ , А³В ⁵	6
Гаврюшенко Д.А.,Сисоєв В.М., Юрченко Л.В. Розподіл густини флюїду в циліндричній порі з неідеальними стінками	8
Гайдідей Г.І., Неділько С.Г., Сакун В.П., Чукова О.В. Фундаментальні коливання та конформація молекулярних центрів NO2 ⁻ в іонних кристалах	. 10
Кутовий С.Ю., Пащенко В.Г., Заїка Л.А. Прояв у спектрах комбінаційного розсіяння світла впливу препарату берберину на ДНК	. 12
Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю. Метод аналізу складних піків термолюмінесценції на прикладі піка 141 К у кристалі LiF	. 16
Маланіч А.П. Розрахункове дослідження аварійного режиму, пов'язаного з викидом органу регулювання системи керування та захисту	. 21
Мацуй Л.Ю., Самчук О.О., Журавков О.В. Дослідження пружно-пластичних характеристик термічно розширеного графіту та композиційних матеріалів на його основі	. 25
Одинаєв С.М., Хакдодов Д.А. Просторово-часова поведінка бінарного потоку частинок у розчинах електролітів	. 27
Онанко А.П. Вказівна поверхня пружно-непружного тіла Mn ₁₅ Si ₂₆	. 29
Охріменко Б.А., Зеленський С.Є. Насичення поглинання в розчинах барвників в умовах неоднорідного розподілу густини потужності по перерізу лазерного пучка	. 31
Попенко В.І., Соскін М.С., Поперенко Л.В. Оптичний конвертор лазерних мод	. 33
Селищев П.О., Москаленко В.В. Вплив домішки на стаціонарні режими повзучості опромінених матеріалів	. 35
Стукаленко В.В., Конончук Г.Л. Стабілізація частоти випромінювання газового лазера з використанням зовнішного еталона	. 38
Васильєв О.М., Чалий О.В. Усунення сингулярностей кореляційних функцій багатокомпонентної суміші	. 40
Косогор А.О., Князький В.М., Львов В.А. Визначення параметрів деформації надпружних мартенситів у рамках теорії Ландау	43
Кошеленко В.П. Модифікована статистична модель атомного потенціалу	47
Пророк В.В., Мельниченко Л.Ю., Шайкевич I.А. Дослідження зв'язку між вмітом ¹³⁷ Cs та K у рослині та грунтовому розчині	51
Поперенко Л.В., Стащук В.С., Одарич В.А., Філіпов Я.В. Оптичні дослідження поверхні масивних мідних дзеркал	54
Дегода В.Я., Когут Я.П., Свечнікова О.С. Люмінесценція фібрилярних біополімерів (волосся людини)	56



Veleshchuk V., Vlasenko O., Lyashenko O., Chuprina R. Acoustic emission and degradation processes in heterostructures of optoelec-tronic devices	4
Vorobets G., Vorobets O., Voropaeva S., Gorley P. The device for automatization of optical investigations of the barrier structures on the basis of the II-VI, III-V semiconductor compounds	6
Gavryushenko D., Sysoev V., Yurchenko L. Fluid density distribution within a cylinder pore with non-ideal walls	3
Gaididei G., Nedilko S., Sakun V., Chukova O.	
Fundamental vibrations and conformotaion of NO ₂ molecular centers in ionic crystals	С
Kutovyi S., Paschenko V., Zaika L. The manifestation in Raman spectra of the influence of berberin on DNA molecules 12	2
Humenjuk A., Kutovyj S. The method of analysis, of complicated thermoluminescent peaks by the example the 141 K peak in LiF	3
Malanich A. Simulations of transient caused by control rod eject	1
Matzui L., Samchuk O., Juravkov O. Research of elastic-plastic characteristics of thermally expanded graphite and composite materials on its basis	5
Odinaev S., Hakdodov D. About the space-time behaviour of binar flow of particles in solutions of electrolytes	7
Onanko A. Indicatory surface of elasticity-unelasticity state of Mn ₁₅ Si ₂₆	Э
Okhrimenko B., Zelensky S. Saturated absorption in dye solutions under non-uniform cross-beam distribution of laser power density	1
Popenko V., Soskin M., Poperenko L. Optical converter of laser moda	3
Selyshchev P., Moskalenko V. Influence of the impurity on the stationary creep's states of materials under irradiation	5
Stukalenko V., Kononchuk G. Stabilizations of irradiation frequency of gase laser by using of outer standard	3
Vasil'ev A., Chalyi A. Elimination of singularities of correlation functions of multi-component mixture	C
Kosogor A., Kniazkyi V., L'vov V. Determination of the deformation parameters of superelastic martensites in the framework of Landau theory	3
Koshtelenko V. The modified statistical model of atomic potential	7
Prorok V., Melnichenko L., Shashkevich I. Investigation of connection between content of ¹³⁷ Cs and K in plant and in the soil solution	1
Poperenko L., Stashchuk V., Odarich V., Filipov Y. Optical investigation of bulk copper mirrors surfaces	4
Degoda V., Kogut Ya., Svechnikova O. The luminescence of fibrillar biopolymer (human hair)	6



УДК 534.2:539.2

В.П. Велещук, асп., О.І. Власенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., О.В. Ляшенко, канд. фіз.-мат. наук, доц., Р.Г. Чуприна, інж.

АКУСТИЧНА ЕМІСІЯ ТА ДЕГРАДАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ПРИЛАДІВ

Показано, що в гетероструктурах на основі А³В⁵ еволюція спектрів електролюмінесценції, деградація вольт-амперних характеристик і виникнення акустичної емісії скорельовані в часі й мають єдине походження.

It is shown, that evolution electroluminescence spectrum, degradation current-voltage characteristics and acoustic emission appearance in heterostructures basic on A³B⁵ correlate in time and have unity of origin.

Одним з механізмів деградаційних процесів в оптоелектронних приладах є залишкові термомеханічні напруги, що виникають як на межі герметизуючий компаунд – напівпровідниковий кристал, так і в області шарів епітаксії [1], що утворюють світловипромінювальні гетеропереходи на основі сполук А³В⁵. Через значні індивідуальні відмінності в початковому розподілі структурних дефектів та їх складу в окремих напівпровідникових кристалах, процеси дефектоутворення, деградації та інші нерівноважні процеси відбуваються у складних напівпровідниках дуже специфічно. Зокрема, унаслідок створення термомеханічних напруг і нерівномірного руху дефектів в області кристала при протіканні струму випромінюються загасаючі з часом, спонтанні хаотичні імпульсні акустичні хвилі. Це явище, відоме як акустична емісія (АЕ) матеріалів [2], широко застосовується в сучасному неруйнівному контролі матеріалів і виробів та має перспективи для дослідження фізичних процесів у приладах напівпровідникової електроніки [2, 3].

Склад і стан точкових дефектів, що можуть змінюватися в процесі реорганізації локальної структури, а також прямий струм переходу є основними факторами, що визначають спектр і інтегральну інтенсивність електролюмінесценції (ЕЛ), швидкість і величину деградації основних параметрів оптоелектронних приладів [1, 4].

Представлено еволюцію вольт-амперних характеристик і спектра ЕЛ епітаксійних світлодіодних n⁺-n-рструктур GaAs_{0,15}P_{0,85}:N/GaP і GaP:N/GaP, що супроводжувалися випромінюванням АЕ в процесі покрокового підвищення прямого струму гетеропереходу.

Для запису спектрів ЕЛ використовувалася установка на основі монохроматора ДМР-4, запис спектрів ЕЛ здійснювався в автоматичному режимі та оброблявся комп'ютером. Вольт-амперні характеристики вимірювалися одночасно із записом спектрів ЕЛ та реєстрацією АЕ. Сигнали АЕ реєструвалися, як і в [3, 4], п'єзоелектричним перетворювачем та спеціалізованим акустоемісійним приладом АФ-15.

Через зразки епітаксійних структур розмірами 400...450х400...450 мкм і густиною номінального постійного струму $J_{nom} = 4$ А/см² пропускався струм густиною $J_i = 2...200$ А/см², що збільшувався кроками – у кожному (i + 1) підвищенні $J_{i+1} = (2...1,2)J_i$. Час між змінами струму Δt_i визначався по припиненню АЕ (3...15) хв після підвищення J_i .

Спектри ЕЛ епітаксійних n^+ -n-p-структур GaAs_{0,15}P_{0,85}:N/GaP для відносно малих J_i представлені на рис. 1, а. При 300 К і малих густинах струму зсув максимумів червоної (R) і зеленої (G) смуг ЕЛ від початкових положень (710 і 580 нм) незначний (до 10 нм) і описується в межах поширених моделей, наприклад перегріву активної області [5].

Інтенсивність в *І*-смузі монотонно зростає, але зсув максимуму цієї смуги не спостерігається. У зеленій (*G*) смузі інтенсивність ЕЛ надлінійно зростає до *J*_i = 20...30 A/см². Водночас у структурах GaAs_{0.15}P_{0.85}:N/GaP випромінювальна рекомбінація в *R*-смузі визначається домішковими комплексами Zn-O, що незначні в GaP:N/GaP. Відповідно, у структурах GaP:N/GaP того самого виробника (НПО "МІОН", Тбілісі) відсутня *I*-смуга ЕЛ при будь-яких, не руйнуючих структуру, *J_i*. У [4] висловлено припущення, що зростання ЕЛ, яке спостерігається в *I*-смузі структур GaAs_{0,15}P_{0,85}:N/GaP з одночасним зменшенням інтенсивності ЕЛ у *R*-смузі може бути пов'язане з розпадом комплексів Zn-O при високих густинах струму. Зміна структури дефектів в епітаксійній структурі може призводити до індивідуальних особливостей у спектрі ЕЛ при значних *J_i*.

Якщо струми J_i = (24...200) А/см², більші за поріг виникнення високоенергетичної дискретної АЕ J_{dae} (що згасає за 5...10 хв), відбувається швидка (30...150 с) деградація квантового виходу в R- та G-смугах ЕЛ, а також їх зміщення у спектрі ЕЛ. На рис. 1, б представлені необоротні зміни (крива 5) у спектрі ЕЛ, що виникають у деяких структурах GaAs_{0.15}P_{0.85}:N/GaP.

На рис. 2 показані ВАХ структур GaAs_{0.15}P_{0.85}:N/GaP при покроковому циклічному підвищенні прямого постійного струму. Температура навколишнього середовища 300 К, температура корпуса досягала 340-350 К. Ділянка 1 відповідає першому циклу. При максимальних значеннях струму *I* та напруги *U* протягом 30–90 с спостерігалася швидка необоротна деградація структури (ділянка 3). що супроводжувалася інтенсивною дискретною АЕ. Подальше зниження густини струму до нуля й повторне підвищення відповідає ділянці 2. За менших значень струму (і більших напруг) знову спостерігалася швидка деградація (ділянка 4) та інтенсивна дискретна АЕ. Ділянка 5 (зниження струму) якісно подібна ділянці 2 – це "нова" ВАХ структури, що деградувала. Слід зазначити, що швидка деградація (рис. 2, ділянки 3 і 4) продовжується поки густина струму не зменшиться до значення 75 А/см² (позначено горизонтальною прямою). Знаком ∇ позначені значення Ј_і, при яких здійснювалася відповідна часова затримка для ресстрації АЕ.

На зламах ВАХ (ділянка 2) при підвищенні струму АЕ спостерігалася знову, що суперечить відомому в методі АЕ закону Кайзера [4], і вказує на розмноження (або зміну стану) джерел АЕ з відносно низькою енергією активації.

Оскільки АЕ свідчить про необоротні локальні зміни, що відбулися в структурі матеріалу [2-3], зміна ВАХ і спектра ЕЛ під час АЕ може бути пов'язана тільки з реорганізацією структури чи електронних станів дефектів. При цьому низькоенергетична неперервна АЕ виникає внаслідок руху дислокацій, у якому активну роль відіграють (як стопори) і легуючі домішки – атоми N, комплекси Zn-O та ін. Відрив-закріплення і рух дислокацій (випромінювання AE) в окремих локальних областях означає, що підсистема точкових дефектів кристала перебуває в нерівноважному стані. Високоенергетична дискретна AE зазвичай пов'язана із спрацюванням тримірних дефектів [3], що являють собою кластери з груп атомів Ga, дислокацій і точкових дефектів, а також окислів Ga₂O₃. Тоді дискретна AE (при $J_i \ge J_{dae} \ge J_{lh}$) відпо-

© В.П.Велещук, О.І.Власенко, О.В.Ляшенко, Р.Г.Чуприна, 2005

відає реорганізації в локальних областях, центрами яких є один чи кілька близьких тримірних дефектів, що розпадаються на більш дрібні чи переходять у більш стійкий метастабільний стан. У результаті цього в про-

> T=300 K A/cm 1 – 6 2 – 12 1000 3-50 ц. 4 – 75 Відн. 100 G R i. 10 500 900 700 1100 Д. нм a)

цесі АЕ з'являються додаткові точкових дефекти, що дозволяє пояснити зростання інтенсивності ЕЛ у *І*області.





Навпаки, плавне зміщення максимуму G-смуги і його величина при зростанні J_i (рис. 1, б) можуть бути пояснені лише комплексом механізмів, зокрема: переміщенням p-n-переходів у градієнтних полях пружних і термопружних напруг; перегрівом активної області світловипромінювальної структури [5], і створеними в результаті цього локальними деформаціями зон у полях термопружних напруг; нелінійною залежністю температурного коефіцієнта зсуву $\alpha(T)$ і його відмінністю для різних смуг ЕЛ (див. рис. 1, а); зміною складу й електронних станів структурних дефектів та іншими причинами, що вимагають додаткових досліджень.

Проведені експериментальні дослідження показують наявність зв'язку між еволюцією спектрів електролюмінесценції напівпровідникових структур, деградацією вольт-амперних характеристик і виникненням акустичної емісії. З отриманих експериментальних результатів випливає, що спектр електролюмінесценції може визначатись не тільки матеріалом і структурою гетеропереходу, релаксованим станом точкових дефектів, але й поточним, у т. ч. нерівноважним, станом дефектної структури кристала в цілому.



Рис. 2. ВАХ GaAs0,15 P0,85: N/GaP структур при циклічній зміні густини струму

У спектрах ЕЛ відмічені оборотні та необоротні зсуви (до 50 нм) максимумів зеленої й червоної смуг. Показано, що поява дискретної АЕ супроводжується формуванням інфрачервоної смуги ЕЛ, відносна інтенсивність якої (у сильно деградованих структурах) перевищує люмінесценцію в червоній і зеленій смугах.

1. Венгер Е.Ф., Грендел М., Данишка В. и др. Структурная релаксация в полупроводниковых кристаллах и приборных структурах. – К., 1994. 2. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. Применение для испытаний материалов и изделий. – М., 1976. 3. Велещук В.П., Ляшенко О.В. Акустична емісія світловипромінювальних структур на основі сполук А³В⁵, обумовлена постійним прямим струмом. // УФЖ, 2003. – Вип. 9. – С. 981–985. 4. Велещук В.П., Ляшенко О.В., Мягченко Ю.А., Чуприна Р.Г. Эволюция спектров электролюминесценции и акустическая эмиссия эпитаксиальных структур GaAsP // ЖПС, 2004. – Вип. 4. – С. 508–511 5. Сукач Г.А., Смертенко П.С., Олексенко П.Ф., Накамура С. Анализ температуры перегрева активной области зеленых СИД на основе нитридов III группы // ЖТФ, 2001. – Вып. 4. – С. 76–79.

УДК 681.325.5:621.383.029.71

Г.І. Воробець, канд. фіз.-мат. наук, доц., О.І. Воробець, асп., С.Л. Воропаєва, ас., П.М. Горлей, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ПРИСТРІЙ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦІЇ ОПТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БАР'ЄРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК А²В⁶, А³В⁵

Запропоновано компактний пристрій спряження (ПС) з використанням будь-якого IBM сумісного комп'ютера, що дозволяє повністю автоматизувати процес вимірювань і обробки результатів досліджень оптичних характеристик і параметрів напівпровідникових сполук A²B⁶, A³B⁵, потрійних сполук, а також інших оптично чутливих матеріалів в області довжин хвиль від 0.18 до 2.5 мкм. Підключення ПС до комп'ютера здійснюється через стандартний порт Centronics. Програмне забезпечення може бути виконано мовою Basic, Pascal, Delphi.

The compact interface unit (IU) with the use of any IBM compatible computer enabling complete automatization of measurements and processing of the results of optical investigations of characteristics and parameters of the II-VI, III-V and ternary semiconductor compounds, as well as of other materials optically sensitive within the 0.18–2.5 µm is proposed. The communication of IU to PC is carried out through a Centronics standard port. The software can be performed in either of Basic, Pascal or Delphi programming languages.

Сучасний розвиток волоконно-оптичних систем зв'язку з низькими втратами та великою шириною смуги пропускання в діапазоні 1.0...1.6 мкм визначає необхідність розробки напівпровідникових фотодіодів на гетероструктурах, що володіють високим рівнем підсилення оптичного сигналу. Особливо перспективними є прилади на основі багатошарових структур, сформованих із дво-, три- і чотирикомпонентних сполук, які за рахунок відповідного вибору стехіометричного складу сполук ІІІ-V груп дозволяють забезпечити максимум чутливості на будь-якій довжині хвилі в діапазоні від 0.4 до 1.8 мкм [1]. Спектрофотометр СФ-20 дозволяє вимірювати коефіцієнт пропускання та оптичну щільність досліджувасередовищ у діапазоні довжин них хвиль 0.185...2.5 мкм, що цілком перекриває зазначені області спектра. Однак істотним недоліком даного приладу є можливість тільки ручного режиму керування процесом вимірів і математичної обробки отриманих результатів.

У даній роботі запропоновано компактний пристрій спряження (ПС), який підключається до ІВМ сумісного комп'ютера через порт Centronics і дозволяє повністю автоматизувати керування спектрофотометром. ПС складається з вимірювального блоку, блоку цифрового керування режимом вимірювань, джерела опорних напруг та інтерфейсної частини (рис. 1). Особливістю схемотехніки ПС є додаткове розширення адресного простору використовуваного порту комп'ютера за допомогою інтерфейсної частини для забезпечення гнучкості керування окремими функціональними вузлами пристрою. При цьому, шина даних порту Centronics використовується для вибору режимів роботи спектрофотометра, окремий біт шини читання станів принтера для введення результатів вимірювань у комп'ютер, а шина керування – як адресна шина для дешифрації власних локальних адрес окремих вузлів ПС [2].

Для визначення локальних адрес інтерфейсної частини ПС використовується дешифратор двійкового коду виконаний на основі інтегральної мікросхеми К555ИД7 (DD3). Оскільки логіка вихідних сигналів шини керування порту Centronics інверсна, то на вхід DD3 вони подаються через інвертори К555ЛН1 (DD4). Фізичне обмеження шини керування чотирма вихідними сигналами, (п'ятий біт керуючого слова рівний одиниці використовується тільки для дозволу переривань від принтера [3] і фізичного виходу не має), дещо обмежує схемотехнічні можливості. Тому в даному випадку за допомогою перших трьох бітів шифрується двійковий код локальної адресації даних для визначення й керування режимом роботи пристрою, а четвертий біт – для ініціалізації самого адресного дешифратора (вхід S DD3).

Вісім вихідних сигналів DD3 дозволяють ідентифікувати вимірювальний блок (вивід 15 DD3 через логічний інвертор DD2D (К555ЛН1)), вузол установки швидкості розгортки (ШРС) спектра і швидкості прогону механічного самописного пристрою (вивід 14 DD3), вузол установки діапазону змін довжини хвилі випромінювання (ДХВ) (вивід 13 DD3), вузол запису та обнулення коду обраного режиму роботи ПС (відповідно відводи 12 і 11 DD3), а також, окремо керувати сигналами "Запуск", "Зупинка" і "Зворотний хід" розгортки спектра (відповідно сигнали з виводів 10, 9 і 7 DD3).

Вимірювальний блок виконаний у вигляді керованого комп'ютером цифрового вольтметра і складається з комутатора досліджуваних аналогових сигналів (КС), підсилювача вхідних сигналів і 20-тирозрядного послідовного аналогово-цифрового перетворювача (АЦП). Як АЦП можна використовувати мікросхеми типу MAX1241 або ADS7822P, які не тільки цілком сумісні за функціональними можливостями, але й абсолютно збігаються за призначенням і розпайкою виводів.

Восьмиканальний мультиплексор КС на основі К561КП2 (DD1) дозволяє в довільній послідовності комутувати на вхід цифрового вольтметра вимірювані сигнали, які відповідають певному значенню досліджуваної довжини хвилі та коефіцієнту пропускання оптичного середовища. Максимальна амплітуда вимірюваних вхідних сигналів визначається опорною напругою, яка подається на калібровані резистивні подільники блоку керування СФ-20, і може бути обмежена на рівні 5 В, що відповідає максимальному вхідному сигналу для зазначених АЦП. Для підвищення чутливості вимірювального блоку за входом сигнал із КС на АЦП подається через вузол підсилення, виконаний на основі двох елементів учетвереного операційного підсилювача TL084A (DA1). При цьому, перший каскад володіє високим вхідним опором при одиничному підсиленні, а коефіцієнт підсилення другого каскаду визначається зворотним зв'язком, глибина якого може дискретно керуватися мультиплексором К561КП2 (DD5). Комутація вхідних сигналів, вибір коефіцієнта зворотного зв'язку вимірювального підсилювача й ініціалізація АЦП здійснюються за допомогою восьмибітного керуючого коду. Перших два біти активізують АЦП і задають тактову частоту завантаження даних у пам'ять комп'ютера у вигляді послідовного 20тирозрядного двійкового коду з DA2 (ADS7822P). Наступні три біти подаються на входи 1, 2, 4 мультиплексора DD5 і дешифрують канал ввімкнення зворотного зв'язку за допомогою резисторів R12-R19, а три останні біти аналогічно подаються на входи мультиплексора DD1 і дешифрують канал вхідного досліджуваного сигналу, що підключається через стандартний роз'єм ХР1.

Блок цифрового керування складається з інтегральних регістрів К1533ТМ8 (DD6-DD8) і двійкових дешифраторів К555ИД7 (DD9-DD12). Використання шестирозрядного регістра DD6 дозволило розділити шестибітний керуючий код на два трибітних слова для керування п'ятипозиційними перемикачами швидкості розгортки спектра і швидкості прокручування паперу (відповідно через інтегральні дешифратори DD9, DD10). Аналогіч~ 7 ~

но здійснюється керування восьмипозиційними перемикачами мінімального й максимального значень довжини хвилі досліджуваного спектра, відповідно, через DD7, DD11 і DD12. Безпосередня комутація зазначених механічних перемикачів здійснюється за допомогою блоку малогабаритних реле типу РЕС55 і РЕС42, що підключається до ПС через роз'єднання ХР5-ХР8.



Рис. 1. Принципова електрична схема пристрою

Задання режимів швидкостей і спектрального діапазону здійснюється за два операторні цикли. У першому циклі керуючі слова подаються на шину даних порту Centronics і входи регістрів DD6, DD7 при звертанні до адреси 378h (або 278h, залежно від використовуваного в комп'ютері LPT порту [4]), і записуються у вказані регістри при звертанні до адреси 37Ah (або 27Ah) і його локальної дешифрації. Установка сигналів керування вихідними ключами DD9-DD12 здійснюється при дешифрації локальної адреси регістра DD8. При цьому перші два біти DD8 попарно ініціалізують DD9, DD10 і DD11, DD12, а інші використовуються для безпосередньої комутації ключів СФ-20 – "репер", "швидкої" і "багаторазової" розгортки спектра.

Можливість використання програмно керованого режиму багаторазової розгортки позбавляє дослідника від необхідності здійснення трудомісткого і тривалого процесу попереднього калібрування приладу за лінією 100 % пропускання, оскільки таке калібрування можна робити програмним шляхом – на підставі порівняння записаних спектрів холостого ходу (без зразка) і з досліджуваним зразком.

Програмне забезпечення виконане мовою програмування *Delphi* у вигляді багатовіконного інтерфейсу, хоча допускається використання і мов *Basic* або *Pascal*, а також будь-якого IBM сумісного комп'ютера. Блокова структура і функціональна завершеність ПС дозволяє підключати його до СФ-20 практично без реконструкції останнього, за винятком необхідності виводу роз'ємних з'єднань від механічних перемикачів.

1. Фотоприемники видимого и ИК диапазонов / Р.Дж.Киес, П.В.Крузе, Э.Г. Патли и др.; Под ред. Р. Дж. Киеса: Пер. с англ. – М., 1985. – 328 с. 2. Раренко І.М., Воробець Г.I., Воробець О.I. та ін. Контролер керування температурними режимами вирощування напівповідникових плівок на базі ІВМ РС // Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали IX Міжнародної конференції: У 2 т. – Т. 1 / За заг. ред. Д.М.Фреїка. – Івано-Франківськ:, 2003. – С. 58–59. 3. Гук М. Аппаратные средства ІВМ РС. Энциклопедия. – СПб., 2001. – 816 с. 4. Новиков Ю.В., Калашников О.А., Гуляев С.Э. Разработка устройств сопряжения для персонального компьютера типа ІВМ РС. – М., 1997. – 224 с. Надійшла до редколегії 12.01.04

УДК 532

Д.А. Гаврюшенко, канд. фіз.-мат. наук, доц., В.М. Сисоєв, д-р фіз.-мат. наук, проф., Л.В. Юрченко, студ.

РОЗПОДІЛ ГУСТИНИ ФЛЮЇДУ В ЦИЛІНДРИЧНІЙ ПОРІ З НЕІДЕАЛЬНИМИ СТІНКАМИ

У результаті розв'язування ізопериметричної задачі з мінімізації вільної енергії за умови постійності кількості частинок одержано диференційне рівняння відносно локальної густини. Побудовано його розв'язок у циліндричній порі. Встановлено, що в такій обмеженій системі в околі критичної точки густина флюїду суттєвим чином відхиляється від середнього значення в усьому об'ємі системи.

The differential equation for a fluid local density was obtained by minimization of free energy functional minimization problem solution. The solution for cylinder pore with non-ideal walls was gained. The fluid density deviation from the averaged value was shown to take place within bulk volume of the system.

Для розрахунку профілю густини рідини $\rho(\vec{r})$ у присутності зовнішнього поля $v(\vec{r})$, де \vec{r} – просторова координата, необхідно розв'язати задачу з мінімізації вільної енергії Ψ як функціоналу $\rho(\vec{r})$ [1]:

$$\Psi = \int_{V} d\vec{r} \cdot \psi(\rho(\vec{r})), \qquad (1)$$

де $\psi(\vec{r})$ – густина вільної енергії, а V – об'єм системи. Залежність $\psi(\vec{r})$ від координати в зовнішньому полі в наближенні малих градієнтів має вигляд [1]:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\rho(\vec{r})) + \frac{A}{2} [\vec{\nabla}\rho(\vec{r})]^2 + (\nu(\vec{r}) - \mu)\rho(\vec{r}), \quad (2)$$

де $\psi_0(\rho(\vec{r}))$ – густина вільної енергії в локальному наближенні, μ – хімічний потенціал ансамблю, $A = \xi^2 / \chi$,

$$\xi$$
 – кореляційний радіус, $\chi = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T$. Відмітимо, що ξ ,

і χ , як функції $\rho(\vec{r})$, залежать у загальному випадку від \vec{r} [2]. У локальному наближенні профіль густини визначається алгебраїчним рівнянням

$$\mu_0\left(\rho(\vec{r})\right) + \nu(\vec{r}) = \mu, \qquad (3)$$

де $\mu_0(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial \Psi_0}{\partial \rho}$ – локальне значення хімічного по-

тенціалу [2].

В обмеженій системі зовнішнє поле утворюється також і поверхнями, що обмежують систему. Тому проблема зна-

ходження залежності $\rho(\vec{r})$ ускладнюється накладанням умови постійності кількості частинок *N* (або маси *m*):

$$N = \int_{V} d\vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \,. \tag{4}$$

Тоді (1) з урахуванням (2) має вигляд:

$$\Psi = \int_{V} d\vec{r} \cdot \left\{ \Psi \left(\rho \left(\vec{r} \right) \right) + \frac{A}{2} [\vec{\nabla} \rho \left(\vec{r} \right)]^{2} + \left(v(\vec{r}) - \mu \right) \rho \left(\vec{r} \right) \right\}.$$
(5)

Для спрощення подальших викладок конкретизуємо просторову симетрію системи: флюїд знаходиться між двома коаксіальними циліндрами з радіусами R_1 та R_2 , причому $R_1 < R_2$, у системі існує лише пристінкове поле. У напрямку z систему вважатимемо необмеженою. В цьому разі, коли $v(\vec{r}) = v(r)$, де r – координата, задача (3), (4) набуває вигляду:

$$\Psi = \int_{R_1}^{R_2} dr F(r, \rho, \rho') r , \qquad (6)$$

$$N = \int_{R_1}^{R_2} dr G(r, \rho, \rho') r , \qquad (7)$$

де в нашому випадку

$$F(r,\rho,\rho') = \psi(\rho(r)) + \frac{A}{2} [\rho'(r)]^2 + (v(r) - \mu)\rho(r), \quad (8)$$

$$G(r,\rho,\rho') = \rho(r) .$$
(9)

Задача з мінімізації функціоналу (6) за умови постійності (7) відома як ізопериметрична [2]. Її розв'язок методом невизначених множників Лагранжа дозволяє одержати диференційне рівняння типу рівняння Ейлера:

© Д.А.Гаврюшенко, В.М.Сисоєв, Л.В.Юрченко, 2005

$$F_{\rho} - \frac{d}{dx}F_{\rho'} + \lambda \left(G_{\rho} - \frac{d}{dx}G_{\rho'}\right) = 0$$
(10)

за умов трансверсальності

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho'} + \lambda \frac{\partial G}{\partial \rho'}\right)_{R=R_1} = 0, \left(\frac{\partial F}{\partial \rho'} + \lambda \frac{\partial G}{\partial \rho'}\right)_{R=R_2} = 0 \quad (11)$$

та ізопрериметризму (7), де λ – невизначений множник Лагранжа. Рівняння (10) за умова (7) та (11) має вигляд:

$$\frac{d\Psi}{d\rho} + v(r + \lambda - \mu - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}A\rho' = 0$$
(12)

за умов трансверсальності

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial r} \right|_{r=R_1} = 0, \left. \frac{\partial \rho}{\partial r} \right|_{r=R_2} = 0$$
(13)

та ізопериметризму

$$\int_{R_1}^{R_2} dr \cdot \rho(r) r = n, \tag{14}$$

 ρ_0

де $n = \frac{R_2^2 - R_2^2}{2} \rho_0$, ρ_0 – середня густина заповнення.

Умови (13) і (14) дозволяють визначити множник Лагранжа λ та дві сталі диференційного рівняння (12).

Розглянемо випадок, коли відхилення густини системі від середнього значення можна вважати малим (наближення плавної неоднорідності): $\frac{\rho - \rho_0}{1}$, по-

близу стінок діють сили притягнення (відштовхування), потенціал яких задамо у вигляді

$$v(r) = B\left[e^{-k(R_2 - r)} + e^{-k(r - R_1)}\right],$$
(15)

де B – амплітуда (B > 0 відповідає силам відштовхування, B < 0 – притягання), k^{-1} – ефективний радіус дії цих сил. Необхідно відмітити, що значення сталої B залежать як від природи рідини (і від наявності домішок) та матеріалу стінки, що обмежує об'єм, так і від стану поверхні – якості її механічної обробки, чистоти поверхні тощо [2].

Оскільки розглядається випадок малих відхилень густини від середнього значення, $\psi(\rho)$, розкладемо в ряд Тейлора за степенями $\rho - \rho_0$, обмежившись квадратичним членом. У цьому випадку

$$\frac{d\psi}{d\rho} = \chi^{-1} \cdot \left(\rho - \rho_0\right). \tag{16}$$

Тоді рівняння (12) відносно знерозміреної густини

$$\Delta \rho(r) = \frac{\rho(r) - \rho_0}{\rho_0}$$
 матиме вигляд:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{d}{dr} \Delta \rho - \varepsilon^2 \Delta \rho =$$

$$= \frac{n_c \chi^* \varepsilon^2}{p_c} \Big[\lambda + B \Big\{ e^{-k(R_2 - r)} + e^{-k(r - R_1)} \Big\} \Big] = (17)$$

$$= F(r) + F$$

Розв'язок (17) за умов (13) і (14) має вигляд:

$$\Delta \rho(r) = C_1 I_0(\varepsilon r) + C_2 K_0(\varepsilon r) + + \frac{K_0(\varepsilon r)}{\varepsilon} \int_{R_1}^r \frac{I_0(\varepsilon r) F(r)}{I_1(\varepsilon r) K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r) K_1(\varepsilon r)} dr -$$
(18)
$$- \frac{I_0(\varepsilon r)}{\varepsilon} \int_{R_1}^r \frac{K_0(\varepsilon r) F(r)}{I_1(\varepsilon r) K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r) K_1(\varepsilon r)} dr - \frac{E}{\varepsilon^2},$$

де $\varepsilon = (2\chi A)^{-1/2}$ – величина, обернено пропорційна радіусу кореляції ξ , I_0 , K_0 , I_1 та K_1 – модифіковані функції Бесселя та Ганкеля нульового й першого порядків, відповідно, сталі C_1 , C_2 , D та E, визначені за допомогою умов (13) і (14), мають вигляд:

$$\begin{split} C_1 &= \frac{K_1(\varepsilon R_1)}{K_1(\varepsilon R_1)I_1(\varepsilon R_2) - K_1(\varepsilon R_2)I_1(\varepsilon R_1)} D , \\ C_2 &= \frac{I_1(\varepsilon R_1)}{K_1(\varepsilon R_1)I_1(\varepsilon R_2) - K_1(\varepsilon R_2)I_1(\varepsilon R_1)} D , \\ D &= \frac{K_1(\varepsilon R_2)}{\varepsilon} \int_{R_1}^{R_2} \frac{I_0(\varepsilon r)F(r)}{I_1(\varepsilon r)K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r)K_1(\varepsilon r)} dr + \\ &+ \frac{I_1(\varepsilon R_2)}{\varepsilon} \int_{R_1}^{R_2} \frac{I_0(\varepsilon r)F(r)}{I_1(\varepsilon r)K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r)K_1(\varepsilon r)} dr , \\ E &= \frac{2\varepsilon^2}{R_2^2 - R_1^2} \int_{R_1}^{R_2} [C_1I_0(\varepsilon r) + C_2K_0(\varepsilon r) + \\ &+ \frac{K_0(\varepsilon r)}{\varepsilon} \int_{R_1}^{r} \frac{I_0(\varepsilon r)F(r)}{I_1(\varepsilon r)K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r)K_1(\varepsilon r)} dr - \\ &- \frac{I_0(\varepsilon r)}{\varepsilon} \int_{R_1}^{r} \frac{K_0(\varepsilon r)F(r)}{I_1(\varepsilon r)K_0(\varepsilon r) - I_0(\varepsilon r)K_1(\varepsilon r)} dr] dr . \end{split}$$

3 одержаного результату доходимо висновку, що далеко від критичної точки лише на відстанях порядку радіуса дії приповерхневих сил мають місце відхилення густини від середнього значення, у усьому ж об'ємі системи густина рідини дорівнює середній. Але при наближенні до критичної точки сингулярно збурений доданок починає відігравати все більшу роль, і зміна густини рідини відбувається в більшій частині об'єму, тобто характерною відстанню, на якій відбуваються суттєві зміни густини, є вже не радіус дії приповерхневих сил, а радіус кореляції системи ξ.

1. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М., 376 с. 2. Lebowitz G.K., Percus J.K. // J. Math Phys., 1963. Vol. 4, № 1, Р. 116–125. 3. Сысоев В.М., Чалый А.В., Черненко Л.М. // Теор. и мат. физ., 1975. – Т. 22, № 1. – С. 135–142. 4. Лаврентев М.А., Люстерник Л.А. Курс вариационного исчисления. 2-е изд., перераб. – М.-Л., 1950. – 133 с. 5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М., 1987. – 400 с.

Надійшла до редколегії 27.09.04

УДК 535.343.2

Г.І. Гайдідей, ст. наук. співроб., С.Г. Неділько, д-р фіз.-мат. наук, В.П. Сакун, ст. наук. співроб., О.В.Чукова, ст. наук. співроб.

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ КОЛИВАННЯ ТА КОНФОРМАЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ЦЕНТРІВ NO2⁻ В ІОННИХ КРИСТАЛАХ

При низьких температурах (2–13 К) вивчено кореляцію між частотами фундаментальних коливань і параметрами рівноважної ядерної конфігурації молекулярного аніона NO₂ в іонних кристалах.

At low temperatures (2-13 K) correlation has been studied between fundamental vibration frequencies and the parameters of the equilibrium nuclear configuration of the NO_2^- molecular anion in ionic crystals.

При вивченні міжмолекулярних взаємодій у конденсованому стані за допомогою методів коливальної та електронно-коливальної спектроскопії важливим є пошук ефективного потенціалу взаємодії молекули з її найближчим оточенням, який би оптимально описував поведінку параметрів її оптичних смуг [1, 2]. Оскільки спектральний зсув коливальних смуг різного типу (валентних, деформаційних, площинних, лібраційних, трансляційних та ін.), а також електронно-коливальних смуг поглинання й випромінювання молекули при зміні її локального оточення може відрізнятись не тільки в кількісному, але й в якісному відношенні, проведення такого аналізу виявляється дуже складним завданням. Важливу інформацію можна отримати, вивчаючи зв'язок між частотами внутрішньомолекулярних коливань (ВМК) і конформацією (внутрішньою будовою рівноважної ядерної конфігурації) молекули [3-6]. Метою нашого дослідження було вивчення ряду закономірностей поведінки частот ВМК і конформації молекулярного аніона (МА) NO_2^- у кристалах нітритів (MNO₂) і галогенідів (MHal) лужних металів (M = Li, Na, K, Rb, Cs; Hal = Cl, Br, I). Наше вивчення проведено здебільшого для випадків низьких температур (Т ~ 2-10 К), коли мінімізується внесок однорідного розширення (ОР) у сумарний контур оптичної смуги. Зазначимо, що в ряді випадків і за таких температур внесок ОР у контур оптичної смуги може бути значним у порівнянні з ії неоднорідним розширенням (HP) [7].

Експериментальні дані вивчення спектрів інфрачервоного (IЧ) поглинання, комбінаційного розсіяння (КР) світла та люмінесценції ${}^{1}B_{1} \rightarrow {}^{1}A_{1}$ для вказаних активованих лужно-галоїдних кристалів (ЛГК), а також кристалів MNO₂ були взяті з літературних джерел [8-14]. Проведено вимірювання низькотемпературних спектрів КР (при 4,2 і 77 К) полікристалічних порошків NaNO2 і KNO2 (марки "хч"). Такі спектри реєструвались на спектрометрі ДФС-12. Як джерело фотозбудження використовувався Не-Сd лазер ($\lambda_{3\delta}$ = 441,6 нм, потужність W~80 mBт). Крім того, при 4,2 К були проведені дослідження спектрів люмінесценції ${}^{1}B_{1} \rightarrow {}^{1}A_{1}$ полікристалів NaNO₂ і монокристалів LiCl та NaCl, активованих МА NO₂. Досліджувані монокристали вирощувалися з розплаву лужногалоїдних солей у відкачаних кварцевих ампулах за методом Стокбаргера. Використовувалися солі лужногалоїдних солей марки "осч". Концентрація домішок, що вводилися в шихту у вигляді солі NaNO2 марки "хч" становила 0,2 мол. дол. % для кристала LiCl і 2 мол. дол. % для кристала NaCl. Враховуючи високу гігроскопічність солі LiCl, такі кристали вивчалися безпосередньо в ампулах, в яких останні й вирощувалися. Люмінесценція збуджувалася за допомогою N₂-лазера (λ_{36} = 337 нм) і ресструвалася на спектрометрі ДФС-12.

Конформаційні характеристики МА були оцінені на основі проведених розрахунків у наближенні валентних сил молекул [15]. Кут 2α між N-O-зв'язками та силові

постійні деформації зв'язку N-O (*f_r*) та кута (*f_q*/*l*²) між цими зв'язками були визначені за такими формулами:

$$4\pi^2 \mathbf{v}_3^2 = \left(1 + \frac{2m_O}{m_N} \sin^2 \alpha\right) \frac{f_r}{m_O},\tag{1}$$

$$4\pi^{2} \left(\mathbf{v}_{1}^{2} + \mathbf{v}_{2}^{2} \right) = \left(1 + \frac{2m_{O}}{m_{N}} \cos^{2} \alpha \right) \frac{f_{r}}{m_{O}} + \frac{2}{m_{O}} \left(1 + \frac{2m_{O}}{m_{N}} \sin^{2} \alpha \right) \frac{f_{\alpha}}{l^{2}}$$
(2)

$$6\pi^4 v_1^2 v_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2m_O}{m_N} \right) \frac{f_r}{m_{OI}} \frac{f_\alpha}{l^2},$$
 (3)

де v_i (*i* = 1, 2, 3) – частоти внутрішньомолекулярних коливань МА (у с⁻¹), m_O і m_N – відповідно, маси атомів кисню та азоту (у г). Силові постійні беруться в дін/см. Рівноважна відстань N-O (R_{NO}) оцінювалась за допомогою емпіричного співвідношення Беджера [16, 17]

$$f_r = 1,86 \cdot 10^5 \cdot (R_{NO} - 0,68)^{-3},$$
 (4)

де постійна f_r , береться в дін/см, а R_{NO} – в A. Використовуючи отримані значення параметрів 2α і R_{NO} , зробимо оцінку також площі рівноважної конфігурації ядерного кістяка МА (*S*), яка пропорційна ефективному розміру МА. Дані оцінок спектроскопічних і конформаційних параметрів наведено в табл. 1.

В основному електронному стані ¹А₁ вільний МА NO₂ характеризується групою симетрії С_{2V} і має три невироджені ВМК – повносиметричні валентне v₁ і деформаційне v_2 і антисиметричне валентне v_3 . У досліджених спектрах КР полікристалічних зразків MNO2 спостерігаються лише три коливальні смуги, пов'язані зі збудженням вказаних ВМК МА. У матрицях ЛГК при гелієвих температурах (T ~ 2-15 K) структура таких коливальних смуг у спектрах ІЧ поглинання та КР світла має досить складний характер [8-13]. Головні смуги фундаментальних коливань (смуги, що дають домінуючий внесок у коливальний спектр) супроводжуються багатьма додатковими супутниками. Інтенсивність останніх зазвичай на 1-3 порядки менша за інтенсивність відповідної головної смуги. Ці супутники прийнято пов'язувати з проявами квазіобертальних ступенів свободи в домішкового МА [8-12], наявністю крім основної ізотопічної модифікації МА (¹⁴N¹⁶O₂⁻) інших (¹⁴N¹⁸O₂⁻, ¹⁵N¹⁶O₂^{- 15}N¹⁸O₂⁻ [8, 9]), а також утворенням крім поодиноких домішкових центрів їх асоціатів [8]. Розгляд обмежується аналізом поведінки частот вказаних головних смуг. При 4,2 К у спектрі активаторної люмінесценції розглянутих кристалів проявляється вібронна структура у вигляді серій вузьких і інтенсивних безфононних ліній (БФЛ), які пов'язані зі збудженням коливань v_1 і v_2 MA NO₂⁻. Крім того, спостерігаються серії дифузних смуг, внесок яких у сумарний спектр дуже малий, тому такі центри люмінесценції залишимо поза увагою. Зіставлення даних табл. 1 показує

невідповідність частоти одного й того самого ВМК, що реєструється у спектрах ІЧ, КР і люмінесценції. При цьому в матрицях галогенідів калію така невідповідність зростає в міру зменшення радіуса регулярного аніона галоїду в послідовності Г-Вг-СГ. Зазначимо, що питання такої невідповідності для частот ВМК вивчалось для чистих молекулярних рідин і їх розчинів при високих концентраціях домішкових молекул [18]. Перехід МА NO2⁻ з вільного стану (у газоподібній фазі ($v_1 = 1284 \text{ см}^{-1}$, $v_2 = 776 \text{ см}^{-1}$ [19]) у конденсоване середовище супроводжується значним збільшенням частот ВМК (табл. 1). У розглянутих матрицях тенденція збільшення таких параметрів спостерігається при зростанні поверхневої густини заряду регулярних іонів М⁺ чи НаГ (при зменшенні їх іонних радіусів) у послідовності Cs⁺- K⁺-Na⁺-Li⁺ чи Г-Br⁻-СГ. Згідно з дослідженням електронноколивальних спектрів поглинання ${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}B_{1}$ [10, 12], подібна поведінка спостерігається й для частот коливань v_1' і v_2' . активних у таких спектрах. При цьому співвідношення між частотами ВМК "малочутливе" до зміни локального оточення МА. У ЛГК в основному стані ${}^{1}\!A_{1}$ середні значення відношень $w_{12} = v_1/v_2 = 1,63 \pm 0,03$ і $w_{13} = v_1/v_3 = 1,04 \pm 0,02$. У кристалах MNO2 середні значення w12 і w13 становлять, відповідно, 1,62 ± 0,02 і 1,07 ± 0,01. Зазначимо, що електронний перехід ${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}B_{1}$ супроводжується досить значним зменшенням частот ВМК (на 30 %), при цьому величина w12 мало змінюється. Для розглянутої сукупності матриць відносна зміна цього параметра не перевищує 4 10⁻².

Результати проведених розрахунків конформаційних параметрів МА в основному ${}^{1}A_{1}$ збудженому ${}^{1}B_{1}$ електронних станах наведено в табл. 1. Аналіз даних показує, що збільшенню величин v_i відповідає зростання обох силових постійних f_{r} і f_{α}/l^{2} (табл. 1). Останнє визначає зміцнення внутрішньомолекулярних зв'язків МА і може бути зумовлене зменшенням його розміру. У цілому це узгоджується з поведінкою оцінених значень довжини $R_{\rm NO}$ та ефективної площі S. При зростанні величин v_i (у вищевказаних послідовностях регулярних іонів матриці) спостерігається зменшення величин $R_{\rm NO}$ і S при помітній зміні кута 2α . Таким чином, зміна локального оточення

при варіації основи супроводжується не тільки зміною ефективного розміру МА, а й деформацією рівноважної конфігурації його ядерного кістяка. При цьому, відносні зміни кута між зв'язками N-O ($\delta \alpha$) більш значні, ніж довжини цього зв'язку (δR). Так, у розглянутій сукупності ЛГК $\delta \alpha = 8 \cdot 10^{-2} > \delta R = 2.4 \cdot 10^{-2}$, що узгоджується з різницею між значеннями силових постійних ($f_r > f_{\alpha}/l^2$).

Варте уваги зіставлення спектроскопічних і конформаційних параметрів МА в матрицях MNO₂ (I) і MHal (II). Для відношень частот ВМК має місце такий взаємозвязок: $w_{12}(I) \sim w_{12}(II), w_{13}(I) > w_{13}(II)$. Для силових постійних MA спостерігається такі особливості: f_{α}/l^2 (I) > f_{α}/l^2 (II); $f_r(I) \sim f_r(II)$ при M = Cs і $f_r(I) < f_r(II)$ при M = Na, K. Нарешті, для параметрів рівноважної конфігурації ядерного кістяка MA виконуються такі загальні нерівності: $2\alpha(I) < 2\alpha(II), R(I) > R(II)$ при M = Cs і $R(I) \sim R(II)$ при M = Na, K; S(I) > S(II). Остання нерівність показує, що для розглянутої сукупності матриць ефективний розмір регулярного MA (котрий безпосередньо "бере участь" у формуванні кристалічної гратки MNO₂) завжди більше такого відповідного домішкового MA.

Беручи до уваги незначні зміни у співвідношенні між всіма трьома частотами ВМК при варіації основи і вищеприведені значення частот v₁ і v₂ МА в газоподібній фазі, взяті з роботи [19], допустили, що в останньому випадку частота v_3 може бути рівна ~1200 см⁻¹ (w_{12} = 1,65 [11], а вірогідне значення w13 допускається таким самим, що й у кристалах MNO₂, де ефекти спотворення геометричної конфігурації МА, мають бути менш значними, ніж у матрицях ЛГК. Були проведені відповідні розрахунки конформаційних параметрів МА в газоподібній фазі. Вони рівні: f_r =561 H/m, f_{α}/l^2 = 239 H/m, 2α = 104,1°, $R_{\rm NO}$ = 1,3719 Å i $S = 0,91276 Å^2$. Порівняння отриманих даних з відповідними параметрами табл. 1 показує, що для основного електронного стану ¹A₁ ефективний розмір рівноважної ядерної конфігурації МА в газоподібній фазі перевищує такий у конденсованих середовищах.

	Матриця	T,K	Метод 📐	v₁, cm⁻' 】	V₂, CM [−]	V ₃ , CM ^{-'}	f _r ,Н/м	f _α /I [∠] , H/м	2α,град.	R _{NO} ,A	S, A ²
	LiNO ₂	300	KP [11]	1352	842 872	1273	641 660	273 284	102,32 98,85	1,3420 1,3357	0,8798 0,8814
	LiCl	4,2	Люм. 🕥		821						
	NaNO ₂	4,2	КРЛюм	1331 1327	830 827	1226	614	269	98,62	1,3517	0,9032
	NaCl	2 4,2	IЧ[8] Люм	1346 1331	836 830	1304	671	255	102,56	1,3319	0,8658
	NaBr	6	KP[10]	1327	828	1283	628.5	260	106.76	1.3464	0.8679
	KNO ₂	4,2	КР	1318	809	1231	599	257	102.39	1.3571	0.8995
	KCI	2 6 4,2	ІЧ[8] КР[10] Люм[12]	1329 1327 1326	805 806 803,4	1290 1286	616 615	251 249	110,81 110,20	1,3507 1,3512	0,8528 0,8567
	KBr	2 6 4,2	' IЧ[8] КР[10] Люм. [12]	1318,8 1317	798,5 800 799	1276 1274	606 605,5	247,5 248	110,30 109,82 -	1,3546 1,3547 -	0,8605 0,8633 -
C	KI	13 12 4,2	IЧ[8] КР[9] Люм[12]	1308 1307 -	805 806,6 805	1253 1253 -	600 601	250 250	106,57 106,41	1,3567 1,3563	0,8820 0,8823
	CsNO ₂	300	KP [11]	1317	803	1230	595	254	103,08	1,3588	0,8574
54	CsCl	4,2	Люм. [13]		799,8						
	CsBr	4,2	КР[13] Люм[13]	1314 -	 795,1	1266 -	599	246	109,53	1,3570	0,8679
	Csl	4,2	КР[13] Люм. [13]	1301 -	 788,4	1228 -	581	245	105,58	1,3640	0,8961

Таблиця 1. Спектроскопічні і конформаційні параметри аніонів NO2 у кристалічних матрицях

3 розглянутих даних випливає, що високочастотний сольватохромний зсув фундаментальних коливальних смуг MA NO2⁻ при переході останнього з газоподібної фази в конденсоване середовище може бути значною мірою обумовлений зменшенням його ефективного розміру. Останнє визначається появою при цьому переході ефекту перекриття периферійних частин електронних хмар самого МА і його найближчих сусідів. Цей ефект має посилюватися зі зменшенням радіуса першої координаційної сфери МА, зокрема, постійної гратки кристалічної матриці (d_{cr}). Таку відповідність між S і d_{cr} раніше отримано для випадку гранецентрованих кристалів за кімнатної температури [3]. Наслідками зростання ефекту перекриття" (зменшення радіуса першої координаційної сфери, що супроводжується зменшенням ефективного розміру МА) є зростання величини НР і ОР відповідних спектрів. Останнє підтверджується низкою прикладів. Для температурного діапазону 4,2–10 К, де напівширини (уі) смуг ВМК у спектрах КР і ІЧ поглинання практично визначаються HP, оскільки величини у не залежать від T [14, 20], можна зробити такі порівняння. При 4,2 К у монокристалі NaNO₂ напівширини γ_i , γ_2 і γ_3 смуг КР (TOкомпоненти спектра) становлять відповідно 1,1. 0,1 і 1,2 cm⁻¹ [14] ($v_1 = 1329$ cm⁻¹, $v_2 = 831$ cm⁻¹, $v_3 = 1229$ cm⁻¹, $S = 0,902 \text{ Å}^2$). При 4,2–6 К у матрицях ЛГК, де ефективний розмір МА дещо менший, ніж у кристалах MNO₂, HP контуру активаторних смуг КР значно більше – величини γ_i становлять 2–4 см⁻¹ (у KHal [10], S = 0,857–0,882 Å²) і $4-8 \text{ cm}^{-1}$ (y RbCl [12], $S = 0.857 \text{ Å}^2$).

Стосовно ефекту ОР для розглянутих систем, у першому випадку (кристал NaNO₂) збільшення температури від 4,2 до 80 К супроводжується відносно незначним зростанням на півширині смуг КР ($\Delta \gamma_i$)-значення $\Delta \gamma_1 \Delta \gamma_2$ і $\Delta \gamma_3$ рівні, відповідно, 0,1, 0,03 і 0,2 см⁻¹ [14]. В останньому випадку (ЛГК) температурне розширення активаторних смуг КР більш значне – для вказаного діапазону температур у кристалах КСІ і КВг значення $\Delta \gamma_3$ становить, відповідно, 33 і 47 см⁻¹ [10]. Наведені особливості слід пов'язувати з підсиленням ангармонічної взаємодії ВМК із фононами матриці в міру зменшення ефективного радіуса першої координаційної сфери МА.

УДК 535.58

Проведене зіставлення поведінки спектроскопічних і конформаційних параметрів МА може суттєво доповнити інформацію про природу як самих оптичних центрів, так і механізмів, що відповідають за структуру їх спектрів.

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. -Л., 1972. – 263 с. 2. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. - М., 1982. - 312 с. 3. Білий М.У., Гайдідей Г.І., Сакун В.П., Щербацький В.П. Спектроскопічні властивості та будова домішкових аніонів нітриту в кристалах та водних розчинах лужно-галоїдних солей // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Фізика, 1998. – № 2. – С. 384–389. 4. *Бі*лий М.У., Охріменко Б.А. Оцінка силової матриці молекули H₂O в рідкому стані // УФЖ, 1999. – Т. 44, №3. – С. 326–331. 5. Bilui M.U., Gaididei G.I., Sakun V.P. Spectroscopy of interionic interactions in nitrite aqueous solutions // Func. mat., 2000. – Vol. 7, № 3. – Р. 540–542. 6. Білий М.У., Гайдідей Г.І., Охріменко Б.А. та ін. Силова матриця молекулярного аніона NO2 і девіація N-O зв'язку // УФЖ, 2001. – Т. 46, № 1. – С. 1256–1261. 7. Donley E.A., Bonsma S., Palm V. et al. Zero-phonon lines of single molecules in polyethylene down to millikelvine temperatures // J. Lumin, 2000. - Vol. 87-89. P. 109-114. 8. Narayanamurti V., Seward W.D., Rohl R.O. Rotational degrees of freedom of molecules in solids. II. The nitrite ion in alkali halides // Phys. Rev., 1966. - Vol. 148, № 1. - P. 481-494. 9. Jodl H.J., Bolduan F. Laser indused fluorescence and Raman studies with KJ:NO2 // Phys. stat. sol. B., 1981. - Vol. 103, N 1. - P. 297-310. 10. Evans A.R., Fitchen D.B. Raman and vibronic spectra of the nitrite ion in alkali halides // Phys. Rev. B., 1970. -Vol. 2, № 4. – P. 1074–1091. 11. Brooker M.H., Irish D.E. Infrared and Raman spectroscopic studies of solid alkali metal nitrites // Canad. J. Chem., 1971. -Vol. 49, № 8. – P. 1289–1295. 12. Rebane K.K., Rebane L.A. Small molecular ions as impurity centres in crystals // Pure and applied chemistry, 1974. - Vol. 37, № 37. - P. 161-181. 13. Freiberg A., Kukk P. Vibronicand resonance Raman spectra of NO2⁻ in body-centered alkali halide crystals // Chem. Phys., 1979. - Vol. 40, N 3. - P. 405-412. 14. Signorini G.F., Becucci M., Castellucci E. Raman linewidhs in ferroelectric NaNO2 // Chem. Phys., 1994. -Vol. 187. - Р. 263-273. 15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. - М., 1949. - 648 с. 16. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. - М., 1952. -467 c. 17. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М., 1977. – 88 с. 18. Данчук В.Д. Про незбіг частот фундаментальних коливань у спектрах ІЧ-поглинання та КР світла деяких рідин // Доп. НАН України, 1996. – № 11. – С. 100–102. 19. Forney D., Thompson W., Jacox, M.E. The Vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon. XI. NO2⁺, NO2⁻ and NO3⁻// J. Chem. Phys., 1993. – Vol. 99, № 10. – Р. 7393–7403. 20. Бойко В.В., Гайдидей Г.И., Кушниренко И.Я., Щербацкий В.П. Ангармонические взаимодействия в щелочно-галоидных кристаллах с примесью молекулярных анионов различной симметрии // Вест. Киев. ун-та, Сер. Физика, 1989. – № 30. – С. 27–35.

Надійшла до редколегії 12.10.04

С.Ю. Кутовий, канд. фіз.-мат. наук, доц., В.Г. Пащенко, студ., Л.А. Заїка, канд. ,біол. наук, ст. наук. співроб.,

ПРОЯВ У СПЕКТРАХ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ВПЛИВУ ПРЕПАРАТУ БЕРБЕРИНУ НА ДНК

Розв'язано задачу отримання спектрів КРС водних розчинів ДНК, вивчено вплив на спектри КРС ДНК молекул берберину. Встановлено, що, незважаючи на прозорість і відсутність забарвлення розчину, для збудження бажано використовувати лазери з якомога більшою довжиною хвилі генерації. Уперше зареєстровано спектри КРС водного розчину ДНК (В-ДНК) еритроцитів крові курчат у діапазоні 500–1800 см⁻¹. Отримано спектри КРС (6328 А) розчину у воді суміші ДНК і берберину. Зафіксовано резонансну взаємодію ДНК і берберину в області перекриття їх коливальних спектрів.

It s solved the problem of obtaining of Raman spectra for special water solutions of DNA. The influence of berberine on these spectra is investigated. It is found that despite of transparency and colorlessness of the solution it is desirable to utilize lasers with long generation wave lengthes. Spectra of DNA water solution of chicken found in the range 500–1800 cm⁻¹ for the first time. It is obtained Raman spectra (6328 A) for water solution of berberine-DNA mixture. The resonance interaction between the DNA and berberin vibration modes (1000–1700 cm⁻¹).

1. Вступ

Останнім часом все більш важливими є дослідження біологічних об'єктів фізичними методами, зокрема, методами оптичної спектроскопії. Особливе місце посідає вивчення властивостей молекул ДНК – носія генетичної інформації. Багату інформацію про ДНК можна отримати з аналізу коливальних спектрів молекули. Не менш актуальним є вивчення фізичних механізмів взаємодії ДНК з іншими сполуками, зокрема, препаратами новими, або ж і відомими в медицині як протипухлинні.

Метою даної роботи було отримання спектрів КРС водних розчинів ДНК певного типу (попередня задача), а також вивчення впливу на спектри КРС ДНК молекул бербе-© С.Ю.Кутовий, В.Г.Пащенко, Л.А.Заїка, 2005 рину – сполуки, яка останнім часом викликає підвищений інтерес своєю вираженою протипухлинною дією.

2. Експериментальні результати

Зразки збуджувалися випромінюванням аргонового (λ = 4880, 5145 Å) та гелій-неонового (λ = 6328 Å) лазерів. Реальна потужність на зразку ~10 мВт для червоної лінії 6328 A, і ~60—80 мВт для зелених ліній Аг-лазера. Для дослідження спектрів розчинів використовувалась 90°геометрія КРС, промінь лазера заводився в кварцову кювету зі зразком вертикально, щоб трек променя був паралельний вхідній щілині монохроматора (ДФС-24). Об'єм кювет становив ~60 мкл, висота ~15 мм. Для досліджень спектрів берберину (порошок жовтого кольору) оптимальною виявилась 45°-геометрія КРС на відбивання.

2.1. Спектри комбінаційного розсіяння ДНК. Коливальні спектри молекул ДНК досліджуються вже не один десяток років, існує численна література з цього питання. Проте внаслідок труднощів реєстрації, повідомлення про якісні спектри КРС та ІЧ-поглинання ДНК і їх досить надійна інтерпретація стали з'являтись лише в останні роки (зокрема, роботи [1-8], на результати яких ми опирались і в нашій роботі). У діапазоні 600-1800 см проявляється більше 40 коливальних мод молекули ДНК. Деякі лінії є практично незмінними за частотою і інтенсивністю для всіх типів ДНК – це т. зв. лінії-"маркери" (наприклад, 1092 см⁻¹ – одне з коливань фосфатних груп). Інші маркери є характеристичними лініями певної основи, за ними можна визначити наявність основи та навіть її відносний вміст в ДНК даного типу. Крім того, у спектрі наявні лінії, частоти і інтенсивність яких змінюється залежно від типу ДНК. Потрібно зауважити, що в різних роботах частоти і інтенсивності ліній спектра одного типу ДНК можуть досить сильно відрізнятись, що утруднює можливість їх однозначної інтерпретації. Ряд коливань молекул ДНК проявляється і в низькочастотній (до 200 см⁻¹) області [1], проте це є темою окремих досліджень.

При спектральному дослідженні розчинів ДНК у воді методом КРС суттєву роль відіграє концентрація. Дослідним шляхом встановлено, що оптимальна концентрація ДНК для наших експериментів становить 40–50 мг/мл. Досліджувались зразки ДНК (В-ДНК) еритроцитів крові курчат.

Виявилось, що при збудженні зразка лінією 4880 А має місце сильне релеївське розсіяння, крім того, розчин надто перегрівається. Трек променя на фоні розсіяного випромінювання практично непомітний. Не виключено, що тут має місце досить інтенсивна фонова люмінесценція нез'ясованого походження (відомо, що ДНК поглинає в області до 320 нм). Тому надалі зразок збуджувався більш довгохвильовою лінією $\lambda = 5145$ А Ar-лазера, при цьому розсіяння було значно меншим. За таких умов збудження й реєстрації вдалося надійно зареєструвати спектр ДНК в усьому досліджуваному діапазоні (500–1800 см⁻¹), після детальної математичної обробки спектрів (рис. 1). У табл.1 наведено частоти, зафіксовані у спектрах КРС, і для порівняння наведено значення частот з роботи [5]. Очевидною є добра кореляція між нашими даними і даними [5], як щодо збігу частот ліній-"маркерів", так і загальної відповідності частот і інтенсивностей ліній.

Таким чином, уперше отримано спектри КРС ДНК еритроцитів крові курчат; в усякому разі нами не знайдено посилань у літературі на коливальні спектри такого типу ДНК. Крім того, відпрацьовано методику отримання достатньо надійних результатів при неочевидних вихідних даних і відсутності можливості порівняння з подібними результатами з інших джерел.



Рис. 1, а. Спектр КРС В-ДНК, діапазон 550–120 см⁻¹, збудження 5145 А



Рис. 1, б. Спектр КРС В-ДНК, діапазон 1250–1650 см⁻¹, збудження 5145 А

Спектри КРС досліджуваних зразків ДНК при збудженні лінією 6328 А (He-Ne лазер), на жаль, ідентифікувати не вдається, крім деяких інтенсивних ліній, через низьку потужність лазера (хоча в цьому випадку розсіяння було відносно малим, трек видно по всій довжині кювети). Планується дослідження спектрів ДНК при збудженні потужним криптоновим лазером (червона лінія 6471 А).

2.2. Спектри КРС берберину. Берберин являє собою четвертичну основу, що утворює циклічну систему, в основі якої лежить хінолізоване кільце, конденсоване з двома бензольними ядрами. Структурну формулу берберину з'ясовано, проте питання про форми молекули берберину є суперечним і остаточно не вирішеним. У медицині берберин здавна застосовується досить широко для лікування широкого спектра захворювань, проте останнім часом препарати берберину (зокрема, трибетамід) стали викликати підвищений інтерес дослідників як препарати з досить широким спектром ефективної протипухлинної дії на механізми метаболізму пухлинних клітин, з необоротним їх руйнуванням, при цьому загальна токсичність препаратів відносно низька, а у вилікуваного організму виробляється імунітет проти повторного захворювання [9]. Вже відомо, що берберин зв'язується з молекулами ДНК, проте механізми взаємодії залишаються поки що нез'ясованими.

Записати спектр КР берберину – і у вигляді порошку, і як розчин у воді – при збудженні аргоновим лазером не вдалося внаслідок сильного поглинання (берберин – порошок жовтого кольору). Записано спектр КРС берберину (порошок) з гелій-неоновим лазером, зареєстровано близько двох десятків коливальних мод в області 1100–1650 см⁻¹, спостерігається добра відповідність між нашими даними і даними [10], єдиним знайденим повідомленням про спектр КРС берберину; на жаль, інтерпретація коливальних мод у роботі відсутня. Берберин погано розчиняється у воді за кімнатної температури, тому навіть при максимально досягнутих концентраціях водного розчину берберину і математичної обробки отриманих спектрів надійно спектр КРС водного розчину берберину не реєструється. Оскільки кінцевою метою було дослідження не власне спектрів КРС ДНК, а впливуберберину на ДНК, подальше вивчення збудження зразків змушені були проводити з використанням менш потужного гелій-неонового лазера. Автори вимірювали й порівнювали між собою спектри КР водного розчину ДНК, берберину у вигляді порошку, водного розчину берберину й розчину берберину і ДНК у дистильованій воді (або бідистиляті).

Наші дані, cm ⁻¹	Дані роботи [5], cm ⁻¹				
Chicken Erythrocytes	C.Perfringens 27 % GC	Calf Thymus 42 % GC	E.coli 50 % GC	M.luteus 72 % GC	Assignment ¹
621.5	-	_	_	-	
-	-	642 (0.3)	645(0.3)	643 (0.6)	dC
670.0	669 (3.0)	670 (2.6)	670 (2.6)	670(1.9)	Ъ
-	681 (2.2)	681 (3.1)	681 (3.8)	681 (5.6)	dG
704.5	-	-	-	-	
733.0	728(6.1)	728 (3.8)	728(3.3)	728(1.7)	dA
751.5	749 (3.5)	750(3.1)	750(2.1)	750 (0.9)	dT
789.5	789(11.2)	785(12.5)	784(12.7)	783(15)	dT, dC, bk
-	819(1.0)	-	-	-	dA
833.0	837 (2.2)	831 (3.3)	833 (3.0)	831 (3.6)	vOPO
874.5	-	-	-	862(0.5)	Bk
-	894(1.1)	893(1.4)	895(1.2)	894(1.1)	D
921.0	923(1.4)	921 (1.4)	921 (1.2)	921 (0.9)	D
982.5	974(1.3)	971 (0.6)	974 (0.9)	972 (0.6)	D
-	999(2.1)	999(1.9)	999 (2.3)	998(2.1)	D
-	1016(3.6)	1015(2.8)	1014(2.7)	1012(2.1)	dT, dG, dC
1030.0	-	-		-	1031 dGC
1056.5	1055(3.0)	1052(3.0)	1053 (2.8)	1053(2.4)	vCO
1090.0	1092(10.0)	1092(10.0)	1092(10.0)	1092(10.0)	vPO ₂ ⁻
-	1143(1.4)	1142(1.2)	1143 (0.9)	1141 (0.4)	dT
1181.0	-	1178(1.9)	1178(2.5)	1178(3.3)	dG
-	1187(2.5)	1192(1.8)	1192(2.3)	1192(1.9)	dT, dC
-	1211 (4.3)	1213(3.5)	1215(4.5)	1218(3.9)	dC, dT
-	1239 (7.2)	1237 (4.4)	1239(5.9)	1239(4.9)	dT, dC
_	1253(8.4)	1255(6.0)	1256(7.7)	1257(6.7)	dA, dC
-	-	-	-	1270(5.1)	dC
1293.5	-	1292 (4.7)	1294 (6.2)	1293(6.0)	dC
1303.0	1304(8.1)	1302(6.1)	1302(7.1)	1301 (5.7)	dA
-	-	1315(4.5)	1315(5.6)	1318(5.5)	dG
1327.0	-	F	-	-	
1338.5	1335(10.3)	1336(8.6)	1335(9.3)	1335(8.1)	dA. dG
1348.0	1342(10.8)		1345(8.3)	-	dA
1363.5	-	-	-	1363(5.9)	dG
1380.5	1376(14.6)	1374(10.7)	1376(10.6)	1375(7.7)	dT, dA, dC
-	-	-	1386(2.6)	1387(2.0)	dG
1416.5	-	-	-	-	
1424.5	1421 (4.0)	1420(3.5)	1421 (3.8)	1421 (4.0)	d(2'-CH,δ), dA
1445.5	1442(1.0)	1446(1.6)	1445(1.2)	1446(0.9)	d(CH, δ)
1461.0	1463(2.7)	1461 (3.7)	1462(2.5)	1463(2.0)	d(5'-CH, δ)
1469.5	1	-	-	-	
1489.0	1486 (8.6)	1488(10.3)	1489(11.5)	1489(14.9)	dG, dA
1511.0	1511 (3.1)	1509 (2.8)	1510(2.4)	1509(1.4)	dA
1523.5	-	-	-	-	
1531.0	1529(0.7)	1527(0.7)	1529(0.5)	1531 (0.6)	dC
1580.5	1578(10.1)	1578(9.7)	1578(10.2)	1578(10.6)	dG, dA
1604.0	1601 (2.7)	1601 (2.3)	1603 (2.8)	1601 (2.6)	dC, dG, dA

Таблиця	1.	Частоти	коливал	ьних	мод,	визна	чені з	а спект	грами	KΡ	С
---------	----	---------	---------	------	------	-------	--------	---------	-------	----	---

Позначення мод: ν, δ – валентні та деформаційні коливання, відповідно, вказаних атомів; *bk* – коливання спіралі ДНК (DNA backbone); *d* – коливання, локалізовані на дезоксирибозі; *dA*, *dT*, *dG*, *dC* – коливання дезоксинуклеозидів, включаючи моди як локалізовані на пуриновій чи піримідиновій основі, так і делокалізовані (base plus furanose moieties); у дужках наведено відносну інтенсивність ліній.

2.3. Обробка спектрів. Досліджувані спектри КРС ДНК і суміші ДНК з берберином мали дуже малу інтенсивність, тому для покращення співвідношення сигналшум доводилось збільшувати час накопичення до ~4–8 с (шум у даному експерименті мав квантову природу, тому час накопичення доцільно було збільшувати лише до певного значення), тобто працювати в режимі багатьох проходів (оптимально 10–15), що збільшило тривалість експериментів до 10–12 год для запису третини необхідного діапазону з достатньою роздільною здатністю. Але навіть в цих умовах без додаткової обробки спектра ідентифікація ліній коливального спектра є малодостовірною й дуже неповною, проявляються лише деякі найінтенсивніші лінії (рис. 2).

При початковій обробці спектра віднімався фоновий сигнал, для чого спектр апроксимувався поліномом третього ступеня, який досить точно описує лазерне крило. Далі проводилась апроксимація спектра зі згладжуванням. Виявилось, що найкраще згладжування шумів без втрати спектральної інформації робиться засобами програми *PeakFit*, а саме 4 % згладжуванням типу *Loess*. Потім спектр розкладався на гауссові контури.





Точність розкладу, тобто збіг контуру спектра з сумою розкладу становила 99,9 %. Надійність отриманих ре-

зультатів підтверджується тим, що подібна обробка спектрів, отриманих при невеликому накопиченні, дає дуже недостовірні результати, які зовсім не збігаються з опорними літературними даними.

2.4. Вплив берберину на спектри КРС ДНК. У кювету з розчином ДНК, концентрацією в межах 80-100 мг/мл додавався насичений розчин берберину (у даному випадку мається на увазі, що розчин берберину брався з кювети, в якій був надлишок берберину у вигляді осаду) у такій кількості, що сумарна концентрація ДНК становила 40-50 мг/мл, тобто типова для наших експериментів. Збудження зразків проводилось лінією 6328 Не-Ne лазера. З аналізу спектрів, оброблених за описаною методикою, випливає, що має місце зростання інтенсивності ліній, що відповідають коливанням як ДНК так і берберину (табл.2, рис. 3). Тобто, це виглядає як прояв резонансної взаємодії молекул ДНК і берберину, причому саме в діапазоні перекриття спектрів цих молекул (1100-1700 см⁻¹). Частина спектра ДНК, де немає ліній коливання берберину, дає невисоку надійність ідентифікації, таку, як і при запису спектрів ДНК без берберину при збудженні Не-Ne лазером.

У присутності берберину спектр КРС молекул ДНК в області перекриття ідентифікується надійно – як і при збудженні чистої ДНК лінією 5145 А аргонового лазера. Механізм цієї "резонансної" взаємодії поки що не з'ясовано, це є предметом подальших досліджень. Припускається, що берберин зв'язується з фосфатною групою ДНК – відомо [9], що берберин досить активно взаємодіє зі сполуками, які містять фосфатні групи. Інший можливий варіант зв'язування – берберин втягується у велику борозенку спіралі ДНК. Це є найімовірніші варіанти взаємодії, на що вказують попередні результати, отримані методами математичного моделювання.



Рис. 3. Спектри КРС водної суміші ДНК та берберину, діапазон 1000–1750 см⁻¹, збудження 6328 А

Частоти суміші ДНК і берберину, см ^{−1}	Відповідні частоти ДНК чи берберину, см ⁻¹			
1014	1012-16 ДНК			
1041	-			
1055	1056 ДНК			
1065	1060 берберин			
1078	-			
1090	1090 ДНК			
1100	1101 берберин			
1117	1119 берберин			
1137	1140 берберин			
1147	1141-43 ДНК			
	1145 берберин			
1163	-			
1177	1181 ДНК 1180 борбориц			
1188	1187-02 ЛНК			
1100	1202 берберин			
1230	1237-30 ЛНК			
1200	1235 берберин			
-	1265 берберин			
1277	1276 берберин			

Таблиця 2. Частоти спектра КРС суміші ДНК і берберину (частоти нижче 1000 см⁻¹ – поза областю коливань берберину)

Висновки

Встановлено, що, незважаючи на прозорість і відсутність забарвлення розчину, для збудження спектрів КРС ДНК бажано використовувати лазери з якомога більшою довжиною хвилі генерації (5145 А аргонового лазера, або 6471 А криптонового). Гелій-неоновий лазер для існуючих умов експерименту є недостатньо потужним.

Уперше зареєстровано спектри КРС водного розчину ДНК (В-ДНК) еритроцитів крові курчат у діапазоні 500–1800 см⁻¹.

Отримано спектри КРС (6328 А) розчину у воді суміші ДНК і берберину, надійно зафіксовано значне зростання інтенсивності спектра КРС ДНК в області перекриття спектрів (1000–1700 см⁻¹), при збереженні низької інтенсивності ліній ДНК в області, де коливання молекул берберину відсутні. Зараз проводяться дослідження можливого механізму такої "резонансної" взаємодії.

1. Urabe H., Tominaga Y. and Kubota K. Experimental evidence of collective vibrations in DNA double helix (Raman spectroscopy) // J. Chem.

Частоти суміші ДНК Відповідні частоти ДНК і берберину, см-1 чи берберину, см 1309 1301-04 ДНК 1311 берберин 1345 1342-48 ДНК 1343 берберин 1361 берберин 1391 1386-87 ДНК 1394 берберин 1424 1424 ДНК 1424 берберин 1455 1449 берберин 1482 1486-89 ДНК 1488 берберин 1501 берберин 1514 1511 ДНК 1519 берберин 1578 1578-80 ДНК 1624 1624 берберин 1654 берберин 1653 1674 1672 ДНК 1679 1682 ДНК 1688 1694 ДНК 1706 1708 ДНК

Phys., 1983. - Vol. 78. - P. 5837-5839. 2. Neuault J.-F.and Tajmir-Riahi H.-A. Diethylstilbestrol-DNA Interaction Studied by Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy. // J. Biol. Chem. – 1996. – Vol. 271. – P. 8140-8143. 3. Chen Y.Z., Szabo A., Schroeter D.F. et al. Effect of drug-binding-induced deformation on the vibrational spectrum of a DNA-daunomycin complex. // Phys. Rev. E, 1997. - Vol. 55 - P. 7414-7423. 4. Szabo A., Flowers R.A., Carter B.J. and Lee S.A. Observation of two-mode binding to DNA by bipyridyl-(ethylenediamine) platinum(II): Isothermal titrational calorimetry and midinfrared absorption studies // Phys. Rev. E, 1998. - Vol. 58. - P. 7754-7760. 5. Deng H., Bloomfield V.A., Benevides J.M., Thomas G.J.Jr. Dependence of the Raman Signature of Genomic B-DNA on Nucleotid Base Sequence // Biopolymers, 1999. - Vol. 50. - P. 656-666. 6. Deng H., Bloomfield V.A., Benevides J.M., Thomas G.J.Jr. Structural basis of polyamine-DNA recognition: Spermidine and spermine interaction with genomic B-DNA of different GC content probed by Raman spectroscopy // Nucleic Acids Research, 2000. - Vol. 28. - P. 3379-3385. 7. Lee S.A., Anderson A., Smith W. et al. Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. Part I adenosine. // J. Raman Spectr., 2000. – Vol. 31. – P. 891–896. 8. Lee S.A., Anderson A., Smith W. et al. Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. Part II - cytidine // Raman Spectr., 2001. - Vol. 32. - P. 795–802. 9. Потопальский А.И., Петличная Л.И., Ивасивка С.В. Модификация алкалоида берберина – К., 1982. – 10. Bell I.M., H.Clark R.J. and Gibbs P.J. Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments. // http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/speclib.html

Надійшла до редколегії 12.10.04

УДК 535.377+.375

А.Ф. Гуменюк, канд. фіз.-мат. наук, доц., С.Ю. Кутовий, канд. фіз.-мат. наук, доц.

МЕТОД АНАЛІЗУ СКЛАДНИХ ПІКІВ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НА ПРИКЛАДІ ПІКА 141 К У КРИСТАЛІ LIF

Запропоновано новий метод аналізу складних піків термолюмінісценції. Визначено енергії термічної активації пасток, що створюють пік ТЛ 141 К у кристалі LiF, з урахуванням його структури.

It is proposed the new method of analysis of complex thermoluminiscence peaks. The energies of thermal activations of traps are found for the TL peak 141 K in LiF crystal with taking into account its structure.

1. Вступ

Існує досить багато методів визначення параметрів пасток з кривих термолюмінісценції (ТЛ) [1–3], однак усі вони застосовні лише для ізольованих або слабо перекритих піків ТЛ. На практиці часто трапляються сильно перекриті піки, які дають один загальний максимум. Значна ширина такого піка іноді провокує дослідників робити висновок, що він висвічується згідно з квадратичною кінетикою, оскільки значна ймовірність перезахоплення спричиняє збільшену ширину піка порівняно з випадком, коли процес відбувається за лінійною кінетикою. Пропонуємо простий спосіб, який дозволяє встановити причину уширення піка ТЛ, тобто встановити, чи це є елементарний пік, який висвічується за квадратичною кінетикою, чи він складається з кількох близько розміщених елементарних піків, які утворюють один спільний максимум.

Як об'єкт вибрано кристал LiF, в якому спостерігається інтенсивний пік ТЛ з максимумом при 141 К (рис. 1). Цей пік характеризується значною півшириною ($\delta = 16$ K) і пов'язується з термічним вивільненням автолокалізованих дірок (V_k -центри) [4]. LiF використовується в ТЛ-дозиметрії, дослідженню його термолюмінесцентних властивостей присвячено багато робіт. Однак майже всі вони стосуються високотемпературної ТЛ (T > 300 K), і лише незначна частина присвячена вивченню низькотемпературної (T < 300 K) ТЛ [4–10]. Іншим питанням, яке вирішувалось у роботі, є визначення енергій термічної активації пасток, що створюють пік ТЛ 141 К, з урахуванням його структури.

2. Результати та їх обговорення

2.1. Кінетика піка ТЛ 141 К. Дослідження ТЛ кристалів LiF проводилось в інтервалі температур 80–200 К. Швидкість нагрівання зразка підтримувалась комп'ютерною програмою в межах 0.2 К/с ±5 %. Зразки розміром 0.5х8х8 мм розміщувались у вакуумному кріостаті і збуджувались рентгенівським випромінюванням (*U* = 50 кВ, *I* = 12 мА) крізь берилієве віконце товщиною 0.5 мм. Зразки виколювались зі спеціально нелегованих кристалів LiF, вирощених для оптичних застосувань (оптичні вікна) та для наукових досліджень. Зразок № 2 попередньо був опромінений γ–Со⁶⁰ за кімнатної температури.

На рис. 1 зображено низькотемпературну частину кривої ТЛ LiF. Крива 1 з максимумом при $T_m = 141$ К відповідає вихідному зразку 1, крива 2 ($T_m = 146$ K) отримана після попереднього прогрівання збудженого зразка до 148 К і наступного швидкого охолодження до 80 К. Крива 3 ($T_m = 130$ К) відповідає зразку 2, який перед рентгенівським збудженням опромінювався γ -Co⁶⁰ за кімнатної температури.



Рис. 1. Низькотемпературні криві ТЛ LiF. 1 – вихідний зразок №1; 2 – попередньо прогрітий до 148 К; 3 – зразок № 2 після γ-опромінення

Залежність положення максимуму основного піка ТЛ від способу попередньої обробки зразка, а також значна півширина його (δ = 16 K) може бути зумовлена двома різними причинами: 1) пік ТЛ неелементарний, тобто складається з двох чи більше елементарних піків; 2) існує значна ймовірність перезахоплення звільнених носіїв, що призводить до затягування процесу ТЛ. Параметр асиметрії піка $\mu = (T_2 - T_{max})/(T_2 - T_1) (T_1, T_2 - тем$ ператури, які відповідають інтенсивностям на половинівисоти піка, з його низько- та високотемпературної сторінвідповідно) залежно від зразка та умов збудження зміню $ється в межах 0.42–0.43, тобто близький до значення <math>\mu$ = 0.42, характерного для лінійної кінетики ТЛ [1].

Для з'ясування механізму уширення цього піка застосуємо простий тест, який полягає в дослідженні закономірностей положення максимуму піка та його ширини як функцій світлосуми, що змінювалась двома способами: 1) варіація часу збудження; 2) прогрівання зразка, збудженого при 80 К до різних проміжних температур із наступним швидким охолодженням до температури збудження та подальшою реєстрацією залишкового піку.

Якщо пік ТЛ елементарний, то обидва способи мають давати ідентичні результати незалежно від типу кінетики, тоді як у випадку складного піку відповідні залежності мають відрізнятися. Дійсно, якщо пік неелементарний і концентрація захоплених носіїв змінюється шляхом попереднього часткового нагрівання (відпалу), то при цьому переважно спустошуються пастки, пов'язані з низькотемпературним піком. Тому, зі зменшенням інтенсивності загального піку положення його максимуму має зміщуватись до вищих температур, а ширина зменшуватись. При варіації часу збудження ці параметри можуть змінюватися в обох напрямках, залежно від співвідношення між швидкостями заповнення пасток різних сортів у процесі збудження.



Рис. 2. Залежність температури максимуму та півширини піка 141 К від світлосуми; а) варіація часу збудження; b) часткова підрізка

Результати цих досліджень для зразка № 1 наведено на рис. 2, з якого випливає, що пік ТЛ 141 К утворено накладанням кількох близьких елементарних піків. При зменшенні світлосуми шляхом нагрівання до проміжної температури (рис. 2, крива а) параметри T_{max} і δ спочатку швидко змінюються і після зменшення світлосуми в ~10 разів виходять на горизонтальні залежності. Незалежність положення температури максимуму від світлосуми означає, що високотемпературна компонента являє собою елементарний пік ($T_{\text{max}} = 145$ K, $\delta = 14$ K), який висвічується за лінійною кінетикою. Цей пік, отриманий попереднім прогріванням зразка до 148 K, зображено кривою 2 на рис. 1. На його високотемпературному крилі знаходиться малоінтенсивний пік ТЛ з максимумом при ~160 K, який постійно супроводжує основний пік при 141 K [4–10]. Як виявилось, концентрація заповнених пасток, відповідних результуючому піку ТЛ 141 К, у межах застосованої тривалості опромінення ($t_{\rm exc} = 16 \div 3600$ с) строго лінійно залежить від часу опромінення (нахил прямої ($\Delta \ln n$)/($\Delta \ln t_{\rm exc}$) = 1.02). Лінійність дозової залежності свідчить про відсутність насичення в заселеності пасток. Водночас крива (*b*) на рис. 2 вказує на деяке зменшення ширини загального піка зі збільшенням часу опромінення. Таку поведінку можна пояснити зменшенням швидкості заповнення пасток для піка 145 К зі збільшенням дози опромінення. Враховуючи також лінійний характер дозової залежності для загального піка 145 К спостерігається насичення заселеності відповідних йому пасток, і одночасно відсутність насичення для низькотемпературної компоненти. Лінійна дозова залежність свідчить про значну концентрацію відповідних пасток, які, очевидно, зумовлені власними дефектами, що створюються в процесі опромінення, тут – автолокалізованими дірками [4]. Наявність насичення для високотемпературної компоненти (145 К), навпаки, свідчить про обмежену концентрацію відповідних пасток, тому їм можна приписати домішкову природу.

Проаналізуємо особливості поведінки ширини піка 141 К при його частковій підрізці в припущенні, що він утворений накладанням лише двох елементарних піків, яким відповідають дискретні енергії пасток, і які висвічуються за лінійною кінетикою. За відсутності температурної підрізки ширина термопіка визначається його інтенсивною низькотемпературною компонентою. Якщо підрізку проводити до температури, коли основний внесок в інтенсивність дає високотемпературна компонента, то тепер саме вона буде визначати ширину піка. У проміжному випадку, коли на обох типах пасток залишилась приблизно однакова кількість нерівноважних зарядів, обидва піки даватимуть порівняний внесок у загальну ширину, тому вона повинна мати максимальне значення, звичайно, якщо ці піки дещо рознесені за температурою. На досліді (рис. 2, крива b) спостерігається лише монотонне зменшення ширини піка зі збільшенням температури підрізки з подальшою її стабілізацією. Така поведінка дозволяє припустити, що низькотемпературна компонента є результатом суперпозиції двох або й більше піків. Не виключено, що тут має місце неперервний розподіл пасток за енергіями і/або частотними факторами.

2.2. Визначення параметрів пасток. Енергії активації пасток визначались методом фракційної ТЛ. Суть застосованого нами варіанта цього методу полягає в тому, що після реєстрації початкової ділянки кривої ТЛ зразок швидко охолоджується до початкової температури. Після занесення даних у файл зразок знову нагрівали, реєструючи сигнал ТЛ тощо. Для забезпечення приблизно однакових максимальних інтенсивностей фракційних кривих зразок у кожному наступному циклі нагрівався до температури, вищої, ніж у попередньому. Перевага методу полягає в тому, що він дозволяє отримувати кілька десятків і більше однотипних результатів, що суттєво підвищує точність визначення енергій пасток. Крім того, розділення в часі етапів реєстрації експериментальних даних та їх математичної обробки дозволяє проводити її досить ґрунтовно. Все це дозволяє визначати енергії пасток із середнім квадратичним відхиленням (СКВ) 1–4 меВ.

Спеціально розроблена комп'ютерна програма обробки даних передбачає низку процедур, описаних у нашій роботі [11]. Тут згадаємо лише процедуру виключення фону, початково створену для аналізу піка ТЛ 176 К у NaCl [11], який супроводжується досить інтенсивним свіченням тунельного походження, що повільно затухає із часом. У LiF тунельний фон супроводжує висвічування піка ТЛ 141 К. При реєстрації оглядової кривої ТЛ (рис. 1) він практично непомітний. Реєстрація фракційних кривих проводиться при збільшеній на один-два порядки чутливості реєструючої апаратури, що спричиняє відповідне збільшення інтенсивності фону відносно максимального значення інтенсивності фракційної кривої. Безпосередньо ($\Delta t < 5$ с) після охолодження зразка інтенсивність фону може сягати ~30 % від максимальної інтенсивності фракційної кривої. Від швидкої компоненти фону позбувались, витримуючи зразок за температури 80 К протягом t ≥ 2 хв, повільна компонента вилучалась за допомогою даної процедури. Далі за результатами, отриманими з аналізу фракційних кривих іншою програмою, будувався графік залежності фракційних енергій від порядкового номера кривої. Енергія активації центра прилипання визначається наявністю полички на графіку.



Рис. 3. Залежності від номера кривої піка ТЛ 141 К: а – фракційної енергії; b – фону; c – світлосуми

На Рис. З наведено результати попереднього фракційного висвічування піка ТЛ 141 К для зразка 1. Графік 3(*a*) ілюструє залежність енергії від порядкового номера фракційної кривої (*n* = 1÷76). Залежність ця аномальна в тому розумінні, що зі збільшенням номера фракційної кривої енергія не зростає, як очікувалось, зважаючи на складну природу піка, а, навпаки, монотонно спадає від 0.40 еВ до 0.34 еВ. Як згадувалось вище, пік 141 К спостерігається на фоні свічення тунельної природи, яке при розрахунках енергії вилучалось програмно. Швидка компонента фону вилучалась витримуванням зразка протягом 2 хв при 80 К перед реєстрацією кожної фракційної кривої. За вказаної тривалості витримування відносне зменшення інтенсивності фону за час реєстрації фракційної кривої (~1 хв) не перевищувало 3 %. Величина фону, нормована на одиницю, подана залежністю 3(*b*). Тут же крива *с* відображає відносну величину зміни світлосуми після реєстрації чергової фракційної кривої. Звертає на себе увагу добра кореляція між цими залежностями.

Описаний експеримент виявився надто тривалим і тому не був доведений до повного висвічування піка 141 К. Максимальна температура, досягнута при реєстрації останньої кривої (n = 76), становить лише 126 К (стрілка на рис. 1). Наступний експеримент було спрямовано на визначення граничних енергій активації цього складного піка. Час збудження зразка було збільшено в тричі, а чутливість реєструючої системи підвищено в 10 разів. Результати розрахунків фракційних енергій наведено на рис. 4(a). Енергії, визначені з 50 фракційних кривих, уклались на поличку зі значенням

 $E = 0.404 \pm 0.001$ еВ. Після цього, зразок нагріли до температури 145 К, не реєструючи світіння, і швидко охолодили. Залишок світлосуми висвітився за 5 циклів, з яких визначено енергію високотемпературної (145 К) компоненти піка: $E = 0.323 \pm 0.004$ еВ (рис. 4 (а)).

Крім програмного способу, фон можна зменшувати, витримуючи зразок протягом тривалого часу при 80 К після реєстрації чергової фракції. Після витримування протягои 1 год величина фону не перевищувала 0.2 % від максимуму фракційної кривої. Розраховані енергії (з компенсацією залишкового фону) виявились суттєво більшими: *E* = 0.48 eB, рис. 4 (*b*)).



Рис. 4. Визначення енергій піка ТЛ 141 К. Витримування перед реєстрацією: a) 2 хв; b) 60 хв

Малоінтенсивний пік ТЛ 113 К знаходиться на низькотемпературному крилі основного піка 141 К, тому енергія активації відповідних пасток, визначена методом початкового нахилу, повинна мати завищені значення. На рис. 3(а) висвічуванню цього піка відповідають дві перші точки з енергією ~0.29 еВ. Спеціально підібрані умови експерименту (малий час збудження та висока чутливість системи реєстрації) дали для початкових фракційних кривих монотонне зростання енергії в межах 0.25–0.40 еВ. Тому енергію цього піка можна оцінити як *E* < 0.25 еВ. Інтенсивність піка ТЛ при 160 К у наших зразках виявилась надто малою, тому енергію відповідних пасток визначити не вдалося.

Існування фону, який супроводжує низькотемпературну ТЛ у LiF, очевидно, зумовлене низькою рухливістю дірок, звільнених із V_k -центрів, і одночасно можливістю для V_k -центрів здійснювати термоактивовані стрибки за низьких (~80 K) температур шляхом повороту осі молекули F_2^- . При реєстрації чергової фракційної кривої внаслідок незначної рухливості дірок, звільнених з V_k -центрів, лише частина їх досягає центрів рекомбінації. Інша частина дірок, перемістившись із своїх попередніх положень, і не встигнувши прорекомбінувати, заморожуються після охолодження зразка.

Частина з цих переміщених дірок опиняється близько до центрів рекомбінації і має можливість прорекомбінувати з ними після одного чи кількох термоактиваційних поворотних стрибків, або ж безпосередньо тунелювати у збуджений стан центра люмінесценції. Кількість дірок, звільнених у фракційному циклі, пропорційне кількості заповнених пасток, що й зумовлює наявність кореляції між інтенсивністю фону, що вилучається, та величиною світлосуми, що залишилась.

Закономірності в енергетичному спектрі пасток, що утворюють пік 141 К, загалом корелюють з висновками, зробленими в п. 3.1. Енергія активації піка 141 К визначалась у роботі [10]. Методом аналізу форми піка визначено енергію E₁ = 0.234 eB, що значно менше від отриманого нами значення. Причиною цього є, очевидно, неврахування складної природи піка, а також наявність інтенсивного фону. Енергія, визначена за початковим нахилом, виявилась, навпаки, надто великою: $E_2 = 0.428 \text{ eB}$. Приблизно таке значення можна отримати, якщо зразок витримати тривалий час (t > 0.5 год) перед реєстрацією і не компенсувати фону. Причина збільшення енергії піка 141 К з 0.404 еВ до 0.480 еВ після тривалого ізотермічного затухання невідома. Для з'ясування механізму збільшення енергії в майбутньому проведемо спеціальні дослідження.

3. Висновки

Таким чином, при дослідженні широкого піка ТЛ 141 К встановлено, що він має складну структуру й утворений накладанням кількох близьких елементарних піків. Низькотемпературна компонента піка 141 К є суперпозицією двох чи більше піків, а високотемпературна компонента є елементарним піком ($T_{\rm max}$ = 145 K), який висвічується за лінійною кінетикою, на високотемпературному крилі якого знаходиться ще один малоінтенсивний пік ТЛ ($T_{\rm max} \sim 160$ K). Також визначено енергії термічної активації пасток, які створюють пік ТЛ 141 К, з урахуванням його структури. Відповідні пастки можна характеризувати трьома значеннями енергії активації – 0.48, 0.40 еВ (низъкотемпературні компоненти піка) та 0.32 еВ (високотемпературна).

Запропоновано метод аналізу складних піків ТЛ, який дозволяє встановити причину уширення піка, тобто встановити, чи це є елементарний пік, який висвічується за квадратичною кінетикою, чи він складається з кількох близько розміщених елементарних піків, які утворюють один спільний максимум.

1. Garlick G.F.J., Gibson A.F. // Proc. Phys. Soc., 1948.– Vol. 60. – P. 574. 2. Chen R. Kinetics of TL glow peaks // Thermolum. Dosim, 1984. – Vol. 1. – P. 49. 3. Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Process. – Oxford: Pergamon Press, 1981. – P. 147. 4. Podgorsak E.B., Moran P.R., Cameron J.R. Thermoluminescent behavior of LiF (TLD-1000 from 77 to 500 K // J. Appl. Phys., 1971. – Vol. 42.– P. 2761. 5. *Townsend P.D. Clark C.D., Levy P.W.* Thermoluminescence in lithium fluoride // Phys. Rev., 1966. – Vol. 155. – P. 909. 6. *Merz J.L., Pershan P.S.* // Phys. Rev., 1967. – Vol. 162. – P. 217. 7. *Cooke D.W.* The termoluminescence mechanism in LiF (TLD-100): extension of the Mayhugh–Christy model // J. Appl. Phys., 1978. – Vol. 49. – P. 4206. 8. *Cooke D.W., Rhodes J.F.* Thermoluminescence studies of LiF (TLD-100) in the temperature interval 10-300 K // J. Appl. Phys., 1981. – Vol. 52. – P. 4244. 9. *Jain V.K.* Thermoluminescent mechanism in LiF (TLD) from 90 to 300 K // J. Phys. D: Appl. Phys., 1986. – Vol. 19. – P. 1791. 10. *Jain V.K., Jahan M.S.* Thermal activation energies and peak temperatures in thermoluminescence of LiF (Mg? Ti) and CaF2^ Mn at low temperatures // Phys. Stat. Sol. (a)., 1987. – Vol. 102. – P. 725. 11. *Gumenjuk A.F., Kutovyi S.Yu.* Oscillator rule of the trap activation energies in NaCl crystals // Centr. Europ. Jour. of Physics., 2003.– Vol. 1. – P. 307.

Надійшла до редколегії 12.10.04

А.П. Маланіч, студ.

РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АВАРІЙНОГО РЕЖИМУ, ПОВ'ЯЗАНОГО З ВИКИДОМ ОРГАНУ РЕГУЛЮВАННЯ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ТА ЗАХИСТУ

Виконано розрахункові дослідження поведінки нейтронно-фізичних характеристик ВВЕР-1000 в аварійному режимі, пов'язаному зі швидким переміщенням регулюючого органу з початкового положення в кінцеве верхнє положення, яке супроводжується введенням в активну зону додатної реактивності. Обчислення проведені за допомогою коду RELAP5-3D, що використовує нодальний метод розрахунку 4-групових рівнянь дифузії із застосуванням тривимірної моделі активної зони.

Neutron-physical characteristic of WWER-1000 behavior in transient caused by control rod eject was studied. Calculations were made by code RELAP5-3D based on a nodal expansion method for solving four-group neutron diffusion equation with using of threedimensional reactor core model.

1. Вступ

Дослідження перехідних та аварійних режимів експлуатації ядерних установок має суттєве значення для забезпечення надійної та безпечної роботи АЕС. Для проведення аналізу порушень нормальних умов експлуатації та проектних аварій у межах поглибленого аналізу безпеки пілотних енергоблоків України (енергоблок № 1 Рівненської АЕС, енергоблок № 1 Південно-Української AEC та енергоблок № 5 Запорізьської AEC) був використаний теплогідравлічний код RELAP5/MOD3.2 [1], в якому для моделювання зміни потужності реакторної установки використовувались рівняння точкової кінетики реактора. Але точкове наближення не враховує локальні зміни просторових деформацій поля енерговиділення протягом часу аварійного процесу. Однією з таких аварій, результати чисельного моделювання якої наведено нижче, є викид органу регулювання системи керування та захисту.

Дослідження цього аварійного процесу виконано з використанням комп'ютерного коду RELAP5-3D, який знаходить все більше застосування для аналізу таких аварійних і перехідних процесів.

2. Модель нодальної кінетики реактора

Для визначення просторового розподілу густин потоків нейтронів код використовує нодальний метод розрахунку багатогрупового рівняння дифузії [2], яке має такий вигляд:

$$\vec{\nabla} \cdot D_g \vec{\nabla} \phi_g + \Sigma_{tg} \phi_g = \sum_{g'=1}^G \Sigma_{sgg'} \phi_{g'} + \frac{\chi_g}{k} \sum_{g'=1}^G \nu_g \cdot \Sigma_{fg'} \phi_g.$$

де D_g – коефіцієнт дифузії, ϕ_g – нейтронний потік, Σ_{tg} – повний макроскопічний переріз, $\Sigma_{sgg'}$ – переріз розсіяння з групи в групу, χ_g – спектр поділу нейтронів, k – коефі-

цієнт розмноження, v_g – середня кількість нейтронів на

один акт поділу, Σ_{fg} – макроскопічний переріз поділу.

Модель нодальної кінетики реактора використовує нейтронні перерізи як функцію, що залежить від температури теплоносія, густини теплоносія, концентрації борної кислоти та температури палива. Модель контрольних стрижнів дозволяє враховувати вплив початкового положення стрижнів та рух контрольних стрижнів підчас перехідного процесу. Система керування дозволяє керувати контрольними стрижнями за допомогою контрольних змінних.

3. Розрахункова модель

Для проведення аналізу використано модифіковану розрахункову модель ЗАТ "Енергодар Інженерінг Сервіс" енергоблоку № 5 Запорізької АЕС для коду RELAP5/MOD3.2 [3]. Реактор і внутрішньокорпусні пристрої (рис. 1) розроблені в наближенні розрахункового коду RELAP5-3D [4] та приєднані до патрубків трубопроводів моделі ЗАТ "ЕІС".

4. Початкові умови

Вихідна подія "Викид органу регулювання" є достатньо тяжкою проектною аварією, яка має деякі невизначеності при виборі початкових умов для отримання найнесприятливіших наслідків щодо прийнятих критеріїв прийнятності.

Вибір початкових умов аналізу ВП "Викид органу регулювання" виконаний для критерію прийнятності "максимальне значення температури палива". Підчас виконання розрахункового аналізу формулюються початкові умови, які ґрунтуються на застосуванні консервативного підходу. Тобто, за початкові умови обирають граничне значення (відхилення) параметрів стану систем та обладнання РУ, які призводять до гірших щодо виконання критерію прийнятності наслідків (табл. 1).



Рис. 1 Реактор та його нодалізаційна схема

Таблиця	1. Початкові	умови ВП	"Викид ОР СКЗ	" на номінальному	/ рівні потужності

N⁰	Параметр стану	Од. вим.	Регламентне значення	Розрахункове значення
1	Потужність реактора	МВт	3000 ± 120	3120
2	Максимальна потужність ТВЗ	МВт	27	25
3	Максимальний тепловий потік з поверхні ТВЕЛ	Вт/см	448	440
4	Тиск на виході з реактора	кгс/см ²	159±3	162
5	Температура теплоносія (т/н) на вході в реактор	°C	289.7+2	290.4
6	Температура т/н на виході з реактора	С°	320+4	323
7	Підігрів т/н у реакторі	°C	30.3±3	32.6
8	Максимальна температура зовнішньої поверхні оболонки ТВЕЛу	°C	350	342
9	Максимальна температура палива	°C	1800	1826
10	Витрата т/н через реактор	М ³ /Ч	84800 ⁺⁴⁰⁰⁰ ₋₄₈₀₀	80465
11	Рівень т/н у КТ	ММ	8770±300	9057
12	Тиск у парогенераторах	кгс/см ²	63±2	63.3

При проведенні аналізу використовувалась бібліотека нейтронних перерізів, розроблена МЦЯБ КНУ за допомогою методики університету Пенсільванії [5]. Ця бібліотека враховує залежність макроскопічних нейтронних перерізів від температури палива, густини теплоносія та концентра ції борної кислоти. На рис. 2 представлено радіальний розподіл відносної потужності ТВЗ, розрахований кодом RELAP5-3D за допомогою розробленої бібліотеки, та станційні дані, які отримані за допомогою ліцензованого програмного забезпечення Запорізьської АЕС.



Рис. 2. Картограма радіального розподілу відносної потужності для енергоблоку № 5 Запорізьської АЕС (початок 10-ї паливної кампанії)

5. Результати розрахункового дослідження

Розрахунковий аналіз даної проектної аварії виконаний на часовому інтервалі 20 с без врахування дій оперативного персоналу. Під час викиду органу керування (протягом 0.1 с за сценарієм), в активну зону вводиться додаткова реактивність, що призводить до зростання нейтронної потужності реактора (рис. 3). Максимум нейтронної потужності реактора досягається на 0.25 с і становить 124 % номінальної потужності.

Збільшення потужності реактора призводить до несуттєвого збільшення максимальної температури палива з 1826°С до 1835°С (рис. 4). Коли потужність досягла свого максимального значення, вона починає зменшуватися за рахунок зворотних зв'язків (рис. 3). Після формування сигналу АЗ та прийнятої затримки 0.4 с усі групи ОК СКЗ починають рухатися вниз, зменшуючи потужність реакторної установки до рівня залишкового енерговиділення (рис. 3).



Рис. 3. Відносна нейтронна потужність

Також, за допомогою коду можна простежити як змінюється радіальний та аксіальний розподіли по активній зоні. На рис. 5 і 7 наведено радіальний розподіл відносної потужності кожної касети до вихідної події та в момент пікової потужності. Як видно, унаслідок перерозподілу коефіцієнти нерівномірності енерговиділення збільшилися в локальній області, що призвело до збільшення потужностей відповідних ТВЗ (рис. 6 і 8).



Рис 4. Максимальна температура палива

Значення максимальних коефіцієнтів нерівномірностей у максимально енергонапружених ТВЗ наведено в табл. 2. У проекті поглибленого аналізу безпеки ці коефіцієнти були фіксовані (табл. 2).

Таблиця 2. Коефіцієнти нерівномірностей енерговиділення

	Радіальна нерівномірність					
	Касета № 85	Касета № 87				
Стаціонар	0.9880	1.2926				
Викид	1.5154	1.5208				
АПА (викид)	1.35					



Рис. 5. Радіальний розподіл відносної потужності (стаціонар)

20

15

10

5



Рис. 6. Розподіл потужностей ТВЗ у МВт (стаціонар)



Рис. 8. Розподіл потужностей ТВЗ у МВт (викид)



Рис. 9. Нерівномірність енерговиділення в ТВЗ № 85 за висотою

~ 24 **~**



Рис. 10. Нерівномірність енерговиділення в ТВЗ № 87 за висотою

Висновки

Виконані розрахункові дослідження аварійного режиму, пов'язаного з викидом органу регулювання, з використанням моделі нодальної кінетики активної зони

УДК 532

показують, що цей режим супроводжується введенням додатної реактивності, значення якої становить 0.05 %. При цьому від'ємний зворотний зв'язок за потужністю реактора стабілізує рівень потужності ще до спрацювання аварійного захисту реактора. Просторові деформації поля енерговиділення такі, що максимальне значення відносної потужності ТВЗ № 85 (рис. 9) у момент часу, коли потужність досягає пікового значення, збільшується на 15 % щодо початкового значення. Максимальна температура палива збільшується не суттєво за рахунок зміни аксіального профілю енерговиділення, а також дуже короткого інтервалу часу, протягом якого вводиться додатня реактивність.

1. Fletcher C.D., Schultz R.R. RELAP5/MOD3 Code Manual. User's Guide. NUREG/CR-5535. Vol. 2. 2. RELAP5-3D© Code Manual Volume I: Code Structure, System Models and Solution Methods, INEEL-EXT-98-00834, Revision 1.3 a, February 2001. 3. Проект углубленного анализа безопасности энергоблока № 5 ЗАЭС. Модификация расчетной модели ЯППУ для кода RELAP5/MOD3.2. Описание расчетной модели. 4. Kyiv National University. Final VVER-1000 Kozloduy Benchmark RELAP5-3D Best-Estimate Analysis Report. Ukraine VVER Special Transient Analysis Project. Coupled Code Model Development for VVER Reactors. – 2003. 5. Improved Cross Section Generation Methodology for Coupled Three-Dimensional Transient Simulations // J. Watson, MS Thesis, The Pennsylvania State University, 2001. Hagiňшлa go pegkonerii 12.10.04

> Л.Ю. Мацуй, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб., О.О. Самчук, студ., О.В. Журавков, пров. інж.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМІЧНО РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Наведено результати дослідження характеру деформації та руйнування зразків, одержаних методом холодного пресування з порошків різних типів: вихідний ТРГ, ТРГ екструдований.

In this paper results of research of character of deformation and destruction of the samples received by a method of cold pressing from powders of different types are resulted: initial TEG, TEG extruded.

Особливими характеристиками термічно розширеного графіту (ТРГ) є їх високопориста структура і добра здатність до пресування [1]. Добрі фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі ТРГ [2, 3, 4], дозволяють виготовляти з них перспективні конструкційні матеріали: ущільнюючі прокладки, вибухозахисті мембрани, звукоізоляційні матеріали. Але існують дві проблеми, розв'язання яких, сприяло би більш повному використанню цих матеріалів: по-перше, значення механічних характеристик мають великий розкид за величиною, що на нашу думку пов'язано з впливом методів приготування, структури ТРГ, умов та характеру його експлуатації при навантаженні; по-друге, відсутність адекватної моделі, яка б описувала механізм деформації та руйнування.

Метою даної роботи було дослідження впливу характеру компактуваня, типу модифікуючого металу, динаміки та напрямку навантаження на пружно-пластичні характеристики композиційних матеріалів на основі ТРГ.

Як вихідний матеріал для отримання компактованих зразків використовувався ТРГ, отриманий при термообробці природного окисненого H₂SO₄ графіту в печі висхідного потоку, яка описана в [5]. Щоб дослідити вплив компактуваня, частинки ТРГ було подрібнено до більш мілкого стану (екструдовано) інтенсивним перемелюванням порошку ТРГ.

Зразки на основі ТРГ отримано методом холодного пресування. Вони мали густину *р* ≈ 1,95 мг/мм³.

Дослідження механічних характеристик та механізмів руйнування матеріалів на основі ТРГ проводили на установці для вимірювання пружно-пластичних властивостей при стиску та розширенні "ИМАШ-20-78" на зразках прямокутної форми з довжиною 15 мм, шириною 3 мм і висотою 2.25 мм за кімнатної температури.

Відомо, що при пресуванні ТРГ формується анізотропна структура – властивості паралельно осі пресування (вісь С) та перпендикулярно їй (вісь А) відрізняються [6]. З ціллю виявити вплив характеру компактування, було проведено дослідження залежності навантаження о від деформації є зразків різного типу при стискуванні в різних напрямках.

Як показали дослідження (рис. 1, а), межа міцності при стискуванні вздовж осі А не залежить від характеру компактуваня ТРГ (табл. 1) і дорівнює, у середньому, (6.7 ± 1.8) мПа, але нахил пластичної частини графіку $\sigma(\epsilon)$ для ТРГ екструдованого є більш крутим на відміну від нахилу пластичної частини графіку $\sigma(\epsilon)$ для вихідного ТРГ. На відміну від осі А, межа міцності при стискування вздовж осі С (рис. 1, б) дуже залежить від характеру компактування ТРГ (вихідний ТРГ $\sigma_{\rm C}$ = 60 мПа, а екструдований $\sigma_{\rm C}$ = 33.4 мПа). Порівнюючи залежності $\sigma(\epsilon)$ для зразків одного типу при стискуванні вздовж різних осей, бачимо, що для даних зразків характерною є анізотропія значень межі міцності (для вихідного ТРГ значення межі міцності відрізняються майже на порядок).

Для спостереження характеру деформації матеріалу, що супроводжується перебудовою його макроструктури, проведено дослідження процесу руйнування за допомогою оптичного мікроскопа. Це дослідження для зразків, які стискались уздовж осі А (для зразків, що стискались уздовж осі С, було характерним крихке руйнування) показало (рис. 2), що зразок має шарувату структуру, з орієнтацією шарів перпендикулярно осі пресування. Видно, що в процесі руйнування формуються дві різні області зразка: "незбурена" (у середині) та "деформована" (на торцях). Отримано, що тип компактування по-різному впливає на процес руйнування зразка при стискуванні вздовж осі А. Зразки з вихідного ТРГ розплющилися за рахунок повороту шарів та частково розтріскалися, а зразки з ТРГ екструдованого розкололися від торця до середини, деформувавшись на торцях.



Фотографії різних зразків з вихідного ТРГ



Рис. 1. а) Залежність навантаження від деформації зразків з ТРГ вихідного та екструдованого при стискуванні вздовж осі А; б) залежність навантаження від деформації зразків з ТРГ вихідного та екструдованого при стискуванні вздовж осі С

Було проведено дослідження впливу умов навантаження на динаміку стискування (досліди з різними швидкостями стискування (табл. 1)). Отримано залежності навантаження від деформації для різних швидкостей. Як показали дослідження, криві для швидкостей більших 0.019 мм/с не мають характерної "пластичної" частини, а криві для менших швидкостей є подібними. Також видно, що величина межі міцності є однаковою для різних швидкостей стискування.

Таблиця 1. Значення межі міцності різних композиційних
матеріалів (КМ) на основі ТРГ при стискуванні вздовж осей А
та С (у дужках значення швидкості стискування)

Тип КМ	σ мм А , мПа	σ мм С , мПа
Вихідний ТРГ (0,009 мм/с)	5.6	-
Вихідний ТРГ (0,018 мм/с)	6.6	60
Вихідний ТРГ (0,036 мм/с)	5.8	-
Вихідний ТРГ (0,054 мм/с)	4.9	-
ТРГ екстр.	7.1	33.4

Фотографії різних зразків ТРГ екструдованого



Рис. 2. Характер руйнування зразків з ТРГ вихідного та екструдованого, стискування вздовж осі А

Висновки

Отримано залежності пружно-пластичних характеристик композиційних матеріалів на основі ТРГ у режимі стискування–розвантаження. Показано, що для досліджених зразків, отриманих методом холодного пресування, спостерігається значна анізотропія як величини межі міцності при стискуванні, так і характеру руйнування. Показано, що спосіб компактування не позначається на межі міцності при стискуванні вздовж осі А, але впливає на неї при стискувані вздовж осі С, а також – для напрямку осі А компактування змінює характер руйнування зразка. Величина межі міцності практично не залежить від швидкості навантаження, а збільшення швидкості стискування призводить до різкого зменшення області пластичної деформації.

1. Черниш І.Г., Коропов І.І., Приходько Г.П., Шай В.М. Фізико-хімічні властивості графіту і його з'єднань. – К., 1990. – 200 с. 2. Черниш І.Г., Семенцов Ю.І., Яцюк О.П. Вплив біінтеркалювання на властивості графіту // Тез. докл. II Всесоюз. шк. по фізике и химии рых-

УДК 536

лих и споистых кристаллических структур. – Х., 1988. – С. 112. 3. Мацуй Л.Ю., Харьков Є.І., Семенцов Ю.І., Черниш І.Г. Про зміну електронюї структури вуглецевих матеріалів у процесі формування кристалічної структури графіту // Тез. докл. II Всесоюз. шк. по фізике и химии рыхлих и споистых кристаллических структур. – Х., 1988. – С. 67. 4. Alfer S.A., Skoropanov A.S., Wecher A.A. et al. High temperature investigation of raw material for thermally exfoliated graphite (TEG) production and study of the thermophysical properties of TEG products // Thermochim. acta, 1985. – Vol. 88, N 2. – Р. 489–492. 5. Харьков Є.І., Лисов В.І., Мацуй Л.Ю. та ін. Пристрій для одержання терморозширеного графіту (Патент на винахід №99031822, 16.11.99). 6. Звіт за проектом №7089 ІНТЦ. 2002.

Надійшла до редколегії 08.10.04

С.М. Одинаєв, д-р фіз.-мат. наук, проф., Д.А. Хакдодов, асп.

ПРОСТОРОВО-ЧАСОВА ПОВЕДІНКА БІНАРНОГО ПОТОКУ ЧАСТИНОК У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Побудовано узагальнене рівняння Смолуховського для бінарного потоку структурних одиниць розчинів електролітів. Розв'язок знайденого рівняння дозволяє досліджувати термопружні властивості розчинів електролітів залежно від термодинамічних параметрів у широкому діапазоні зміни частот.

It is found general Smolukhovskyi equation for binar flow of structural units in electrolyte solutions. The solution of the equation allows investigation of thermal and mechanical properties of solutions as functions of thermodynamic parameters in a wide range of frequencies.

Нерівноважний стан рідин досліджують різними методами, зокрема, методом кінетичних рівнянь, за допомогою яких одержують рівняння узагальненої гідродинаміки. У цих рівняннях, коефіцієнти переносу визначаються мікроскопічно і можуть залежати від просторових і часових масштабів дії градієнтів гідродинамічних величин, а також враховують внески структурних і термічних реакційних процесів, що відбуваються в розчинах електролітів. Релаксаційні потоки, що входять у ці рівняння, складаються з кінетичних і потенційних частин, що безпосередньо визначаються за допомогою імпульсних моментів одночастинкової та двочастинкової функцій розподілу відповідно. Потенційна частина вектора потоку тепла виражається за допомогою бінарного потоку структурних одиниць розчину. Як відомо, розчини електролітів належать до змішаних іонно-молекулярних систем і вивчення їх термопружних властивостей представляє великий інтерес. Для дослідження термопружних властивостей необхідне знання просторово-часової поведінки бінарного потоку структурних одиниць розчину, що і є основною ціллю вивчення даної роботи.

Розглянемо однофазну, електрично-нейтральну, неоднорідну щодо властивостей систему із часток трьох сортів: позитивні й негативні іони сортів *i* та *j*, а також дипольні молекули розчинника *s*, які в загальному вигляді позначимо за допомогою індексів *a* і *b*. Числа, маси й діаметри структурних часток розчину позначимо через $N_{a^{*}} m_{a^{*}} d_{a}$ і N_{b}, m_{b}, d_{b} відповідно. Структурні одиниці розчину взаємодіють за допомогою потенціалу $\Phi_{ab}(|\vec{r}|,\Omega)$, що складається із суми міжіонних Φ_{ij} , іонно-молекулярних Φ_{is} і Φ_{js} , а також міжмолекулярних Φ_{ss} взаємодій. Нейтральне середовище розчинника створює опір іонам розчиненої речовини, що рухаються і приводить до їхньої гідратації.

Як початкове кінетичне рівняння для двочастинкової функції розподілу $f_{ab}(\vec{x}_a, \vec{x}_b, t)$ приймаємо рівняння (6) з роботи [1].

$$= \beta_{a} \frac{\partial}{\partial p_{a}^{\alpha}} + e_{b} \frac{\partial f_{ab}}{\partial p_{b}^{\alpha}} \bigg] E^{\alpha} - \hat{\Theta}_{ab} f_{ab} - \sum_{c} \int \left(\hat{\Theta}_{ac} + \hat{\Theta}_{bc} \right) f_{abc} (\vec{x}_{a}, \vec{x}_{b}, \vec{x}_{c}, t) d\vec{x}_{c} =$$

$$= \beta_{a} \frac{\partial}{\partial p_{a}^{\alpha}} \bigg[\frac{\tilde{p}_{a}^{\alpha}}{m_{a}} + kT \frac{\partial}{\partial p_{a}^{\alpha}} \bigg] f_{ab} + \beta_{b} \frac{\partial}{\partial p_{a}^{\alpha}} \bigg[\frac{\tilde{p}_{b}^{\alpha}}{m_{b}} + kT \frac{\partial}{\partial p_{b}^{\alpha}} \bigg] f_{ab}, \qquad (1)$$

де

 $\hat{L}_{12} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_a^{\alpha}}{m_a} \cdot \frac{\partial}{\partial q_1^{\alpha}} + \frac{p_b^{\alpha}}{m_b} \cdot \frac{\partial}{\partial q_2^{\alpha}}; \quad \vec{q}_1 = \vec{q}_a; \quad \vec{q}_2 = \vec{q}_b$ тощо; $\hat{\Theta}_{ab} = \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q_1^{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial p_a^{\alpha}} + \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q_2^{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial p_b^{\alpha}} -$ оператор взаємодії Уленбена, $e_a = z_a e, \quad e_b = z_b e, \quad e -$ елементарний заряд, $z_a, \quad z_b, \quad \beta_a, \quad \beta_b, \quad q_a, \quad q_b, \quad p_a, \quad p_b -$ валентність, коефіцієнт тертя, координати та імпульс частинок сортів *a* і *b*, відповідно,

і E^{α} – компоненти напруженості електричного поля.

Î

Рівняння (1) у такому представленні не є замкнутим, тому що підінтегральний вираз містить f_{abc} . Щоб замкнути рівняння для f_{ab} , приймаємо суперпозиційне наближення Кірквуда відносно тричастинкової функції розподілу $f_{abc}(\vec{x}_a, \vec{x}_b, \vec{x}_c, t)$, де f_{abc} виражається за через $f_a(\vec{x}_a, t)$ і $f_{ab}(\vec{x}_a, \vec{x}_b, t)$. Слід зазначити, що вихідне рівняння (1) повністю збігається з кінетичним рівнянням для f_{ab} , отриманим у [2], на основі якого досліджена стаціонарна електропровідність розчинів електролітів. Помноживши рівняння (1) на $\frac{\tilde{P}_a^{\alpha}}{m}$ та інтегруючи за всіма значеннями імпульсів \vec{p}_a і \vec{p}_b , а також використавши методом імпульсних моментів двочастинкової

$$\frac{j_{ab}^{\alpha}(a)}{\partial t} + \frac{1}{m_{a}} \cdot \frac{\partial}{\partial q_{1}^{\alpha}} (n_{ab}kT(\vec{q}_{1},t)) + \frac{1}{m} \sum_{b} \left[\frac{\partial K_{ab}^{\alpha\beta}}{\partial q_{2}^{\beta}} + \frac{\partial}{\partial q_{2}^{\beta}} (\vartheta_{a}^{2}J_{ab}^{\beta}(a) + \vartheta_{b}^{\beta}J_{ab}^{\alpha}(b)) \right] + \frac{n_{ab}}{m_{a}} \left[\frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q_{1}^{\alpha}} + \int \frac{\partial \Phi_{ac}}{\partial q_{1}^{\alpha}} \cdot \frac{n_{abc}(\vec{q}_{1},\vec{q}_{2},\vec{q}_{3},t)}{n_{ab}(\vec{q}_{1},\vec{q}_{2},t)} dq_{3}^{2} - e_{a}E^{\alpha}(\vec{q}_{1},t) \right] = -\frac{\beta_{a}}{m_{a}} J_{ab}^{\alpha}(a), \quad (2)$$

де

$$\begin{split} J^{\alpha}_{ab}(a) &= j^{\alpha}_{ab}(a) - n_{ab} \vartheta^{\alpha}(\vec{q}_{1},t); \quad n_{ab} = \int f_{ab} d\vec{p}_{a} d\vec{p}_{b}; \\ j^{\alpha}_{ab}(a) &= \int \frac{p^{\alpha}_{a}}{m_{a}} f_{ab}(\vec{x}_{a},\vec{x}_{b},t) d\vec{p}_{a} d\vec{p}_{b}; \\ n_{abc} &= \int f_{abc}(\vec{x}_{a},\vec{x}_{b},\vec{x}_{c},t) d\vec{p}_{a} d\vec{p}_{b} d\vec{p}_{c}; \end{split}$$

 $K_{ab}^{\alpha\beta}(a)$ – в'язка частина потоку імпульсу частинок сор-

ту a, k – стала Больцмана, $\vartheta^{\alpha}_{a}(\vec{q}_{1},t)$ – середня швидкість частинок сорту a.

З огляду на повільну зміну вищих моментів $f_{ab}(\vec{x}_a,\vec{x}_b,t)$ у просторі та часі, а також для розщеплення $f_{abc}(\vec{x}_a,\vec{x}_b,\vec{x}_c,t)$, приймаючи суперпозиційне наближення Кірквуда і розв'язуючи рівняння (2) методом послідовних наближень з урахуванням малого параметра

 $rac{m_a}{eta_a}$, вважаючи, що просторова неоднорідність розчину слабка для повного відносного бінарного потоку структурних одиниць розчину $J^{lpha}_{ab} = J^{lpha}_{ab}(a) + J^{lpha}_{ab}(b)$, одержимо:

функції розподілу, і їхні означення, що наведені в [3],

для бінарного потоку частинок сорту а маємо:

$$\frac{\partial J_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_1,\vec{\gamma},t)}{\partial t} + \omega_1 J_{ab}^{\alpha} + \omega_2 \hat{L} J_{ab}^{\alpha} = Q^{\alpha}(\vec{q}_1,\vec{r},t), \qquad (3)$$

$$\mathsf{de} \ \omega_1 = \frac{\beta_a}{m_a}; \qquad \omega_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{kT(\beta_a + \beta_b)}{\beta_a \beta_b d_{ab}^2}; \qquad \vec{r} = \frac{\vec{q}_2 - \vec{q}_1}{d_{ab}},$$

$$\begin{aligned} d_{ab} &= \frac{1}{2}(\vec{q}_a + \vec{q}_b) - \text{середній діаметр частинок розчину,} \\ \hat{L} &= \frac{\partial}{\partial r^{\alpha}} \left[\frac{\partial}{\partial r^{\alpha}} - \frac{\partial}{\partial r^{\alpha}} \ln n^0_{ab}(r) \right] - \text{оператор Смолуховського} \end{aligned}$$

$$Q^{\alpha}(\vec{q}_{1},\vec{r},t) = \omega_{1}J_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_{1},\vec{r},t)$$

$$\tilde{J}_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_{1},\vec{r},t) = \frac{kT}{\beta_{a}}n_{a}^{2}g_{ab}^{0}(r)\frac{r^{\alpha}r^{\beta}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\ln g_{ab}^{0}(r)}{\partial T_{0}}\right)_{p}\frac{\partial T_{(1)}}{\partial q_{1}^{\beta}} - \frac{kT}{\beta_{a}}n_{a}^{2}g_{ab}^{0}(r)\left(\frac{\partial\ln g_{ab}^{0}(r)}{\partial T}\right)_{p}\frac{\partial T_{(1)}}{\partial q_{1}^{\alpha}} + \frac{n_{ab}^{0}}{2d_{ab}}\left(\frac{e_{b}}{\beta_{b}} - \frac{e_{a}}{\beta_{a}}\right)\frac{\partial g_{ab}^{0}}{\partial r^{\alpha}}E^{\alpha}$$

 $n_{ab}^{0} = n_{0}^{2} g_{ab}^{0}(|\vec{r}|)$ – рівноважна бінарна густина, $g_{ab}^{0}(r)$ – радіальна функція розподілу, що описує рівноважну структуру розчину, $n_{0}, T_{0}, T_{(1)} = T(\vec{q}_{1}, t)$ – рівноважна та нерівноважна густини та температури розчину відповідно. При певному виборі моделі розчину, потенційну енергію міжчастинкової взаємодії $\Phi_{ab}(|\vec{r}|, a)$ і рівноважну радіальну функцію розподілу $g_{ab}^{0}(v)$, згідно з [4], вважаємо відомими.

Рівняння (3) є узагальненим рівнянням Смолуховського для бінарного потоку структурних одиниць розчинів електролітів. У роботах [3, 5] отримано аналогічне рівняння для однокомпонентних і магнітних рідин. Другий член лівої частини цього рівняння дає релаксацію $J_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_1,\vec{r},t)$ у просторі імпульсів, тобто обумовлений трансляційною релаксацією. Останній член лівої частини рівняння (3), обумовлений взаємодією часток розчину, є членом "зіткнення" типу Смолуховського для бінарного потоку в конфігураційному просторі пари часток. Наявність цього члена дає можливість дослідити процес перебудови структури розчину під дією термічної деформації та забезпечує врахування процесу структурної релаксації в термопружних властивостях розчинів електролітів.

Аналогічно до [3] загальне рішення рівняння (3) представимо у вигляді

$$J_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_{1},\vec{r},t) = \int_{0}^{1} dt_{1} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(r,r_{1},t-t_{1}) Q^{\alpha}(\vec{q}_{1},\vec{r}_{1},t_{1}) d\vec{r}_{1}, \quad (4)$$

де $\Theta(r, r_1, t-t_1)$ – фундаментальне рішення (функції Гріна) рівняння (3), що повністю описує просторовочасове поводження бінарного потоку $J_{ab}^{\alpha}(\vec{q}_1, \vec{r}, t)$ у конфігураційному просторі. Явний вид функції $\Theta(r, r_1, t-t_1)$ та її асимптотичне часове поводження наведено в [3], що виражається функціями Бесселя та Неймана, які визначаються за допомогою рівноважної радіальної функції розподілу $g_{ab}^{\alpha}(|\vec{r}|)$, а також приєднаними поліномами Лежандра. Вираз (4) дозволяє досліджувати термопружні властивості розчинів електролітів залежно від термодинамічних параметрів у широкому діапазоні зміни частот.

^{1.} Одинаев С., Додарбеков А. // Журн. Физ. Химии, 2003. – Т. 77, № 5. – С. 835–840. 2. Lessner G. // Physica, 1982. – 116А, №1-2. – Р. 273; 1983, 122А, №3, р44L. 3. Одинаев С.М., Адхамов А.А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. – Душанбе, 1998. – 230 с. 4. Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – К., 1980. – 312 с. 5. Одинаев С., Комилов К. // Докл. АН РТ, 2002. – Т. 45, № 9. – С.21–24. Надійшла до редколегії 12.10.04

А.П. Онанко, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ВКАЗІВНА ПОВЕРХНЯ ПРУЖНО-НЕПРУЖНОГО ТІЛА MN₁₅SI₂₆

Досліджувались температурні залежності внутрішнього тертя та модуля пружності Е (вказівна поверхня пружно-непружного тіла) термоелектричних напівпровідникових кристалів Мп₁₅Si₂6. Виявлено домінуючій максимум при Т_м ≈ 440 К, який можливо обумовлений перебудовою комплексів точкових структурних дефектів, що ініційована ультразвуковою деформацією.

Temperature dependencies of internal friction and elasticity modules E (indicatory surface of elasticity-unelasticity state) thermoelectric semiconductor crystals $Mn_{15}Si_{26}$ were explored. A dominating peak at $T_M \approx 440$ K exhibits. This effect can be explained by the ultrasound induced rearrangement of the complexes of point structural defects.

Вступ

Перспективним є використання фізичних ефектів, що виникають при термоелектричному перетворенні енергії в напівпровідниковому матеріалі Mn₁₅Si₂₆. Необхідно створювати умови для істотного покращення ефективності перетворення тепла на електрику.

Метод внутрішнього тертя (ВТ) інформативний при розв'язанні різних задач функціонального фізичного матеріалознавства, зокрема, за його допомогою вивчається вплив легуючих добавок на розчинність, розчинність у твердому стані, кінетика старіння сплавів і визначається енергія активації процесів релаксацій Н [1]. Особливо інформативний метод ВТ у комплексі з електричними, рентгенівськими та іншими методами металографії, оскільки такий комплексний підхід дозволяє одержувати надійні результати й однозначно їх тлумачити.

Критерій непружності формується таким чином [2]: непружна релаксація може бути викликана тільки тим дефектом структури, система симетрії якого нижче симетрії кристала. З урахуванням цього правила в порядку зниження симетрії розташовуються системи: кубічна, гексагонально-тригональна, тетрагональна, орторомбічна, моноклінна і триклінна. Це правило не визначає величину ефекту релаксації. Можливо, що ступінь релаксації може бути дуже мала, щоб її можна було виміряти за межами похибки експерименту.

Експеримент

Для вимірювання температурних залежностей ВТ і модуля пружності *E* кристалів Mn₁₅Si₂₆ після їх механічного різання і шліфування використовувалися методики згінних резонансних коливань на частоті ~ 3 кГц і чотирискладового п'єзоелектричного вібратора на частоті

~ 117 кГц при знакозмінній деформації ε ~ 10⁻⁶ у вакуумі не гірше 10⁻³ Па. Похибка вимірювання ВТ максимально дорівнювала 4 %, а вимірювання відносної зміни модуля пружності ΔE – не більш 0,1 %.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлено температурну залежність ВТ і модуля пружності E (вказівна поверхня пружнонепружного тіла) полікристалічного $Mn_{15}Si_{26}$ у початковому стані і на рис. 2 – після відпалу при 620 К протягом ~ 1800 с. Спостерігалася аномально висока величина фону ВТ Q_{ϕ}^{-1} ~ 2[·]10⁻² і гістерезис на температурній залежності модуля пружності E $Mn_{15}Si_{26}$.

Із впливом змінної ультразвукової деформації є пов'язаний вірогідно виявлений домінуючий максимум ВТ у $Mn_{15}Si_{26}$ за температури $T_{M} \approx 440$ К з енергією активації $H = 0.5 \pm 0.1$ еВ. Визначена постійна часу релаксації цього максимуму ВТ $\tau_0 \sim 7.5 \cdot 10^{-11}$ с, а також частотного фактора релаксації $f_0 \sim 1.3 \cdot 10^{10}$ Гц.

Релаксація модуля пружності $\Delta E/E$, що спостерігалась у цьому самому температурному інтервалі, свідчила про релаксаційний механізм процесу, пов'язаного, можливо, зі зміною кількості вакансій V у вакансійних комплексах.

Оскільки міжатомна взаємодія окрім модуля пружності E характеризується так само коефіцієнтом лінійного розширення α , то з метою його визначення проводилися дилатометричні вимірювання полікристалічного $Mn_{15}Si_{26}$.



Рис. 1. Температурна залежність ВТ і модуля пружності Е (вказівна поверхня пружно-непружного тіла) Мп₁₅Si₂₆ у початковому стані



Рис. 2. Температурна залежність ВТ і модуля пружності Е (вказівна поверхня пружно-непружного тіла) Мп₁₅Si₂₆ після відпалу при 620 К протягом ~ 1800 с

Коефіцієнт лінійного розширення α пов'язаний з модулем пружності *E* зворотною залежністю $E \sim k_B/2 \alpha V$, звідки випливає, що $\Delta E/E \sim \Delta \alpha / \alpha$. Отримано величину коефіцієнта лінійного розширення $\alpha \approx 8,310^{-6}$ град⁻¹. Значення величини коефіцієнта лінійного розширення α необхідно для врахування поправки на теплове розширення зразка при розрахунку абсолютної величини модуля пружності $E = E_0/(1 + \alpha T)$ за різних температур.

Для максимуму релаксації ВТ умова його існування записується у вигляді $\omega_{M} \tau_{0} \exp(H/k_{B}T_{M}) = 1$. Аналіз формули дає дещо принципово відмінні способи визначення енергії активації Н процесу релаксації, що обумовлює появу максимуму на температурній залежності ВТ. lз наведеного співвідношення випливає, шо $H = k_B T_{\mu} \ln(1/f_{\mu} \tau_0)$, підставивши $\tau_0 = 1/f_0 = h/k_B T_{\mu}$, одержимо формулу для визначення енергії активації максимуму ВТ: $H = k_B T_M \ln(k_B T_M / h f_M) + \Delta S$, де T_M і f_M – температура і частота максимуму відповідно. Ентропійний додаток ΔS лежить у межах похибки експерименту; точність оцінки Н залежить переважно від точності підтримки температури нагріву зразка (1-2 К) ~ (2-3 %). Використання для визначення Н температури максимуму ВТ T_{M} і частоти коливань зразка f_{M} не вимагає виконання спеціальних умов. Навіть у разі максимумів ВТ, що є сусідами, при накладенні процесів релаксації температурне положення Т, кожного максимуму легко вимірюється, а частота f_и задається експериментально.

Кожний максимум релаксації ВТ викликано двома суперечливими процесами: процесом наростання та спадання релаксації. Для першого процесу $Q^{-1} \sim \exp(H/k_BT)$, для другого – $Q^{-1} \sim \exp(-H/k_BT)$. Енергію активації H можна експериментально визначати за формою піка на температурній залежності ВТ, а також за кутом нахилу ВТ у координатах $\ln Q^{-1} - 1/T$. Ефективність визначення Hцим способом залежить від ступеня "чистоти" максимуму ВТ, тобто від наявності перешкод, що вносяться сусідніми максимумами, і передбачає вирахування фону ВТ ($Q_{\mu}^{-1} - Q_{\phi}^{-1}$). Необхідно зазначити, що для вказаного методу не обов'язково вимірювати частоту коливань зразка *f*.

При зміні частоти коливань від ω1 до ω2 максимум ВТ з енергією активації Н зміщується по шкалі температур на величину $\Delta T = T_2 - T_1$, де T_1 , T_2 – температурне положення максимуму ВТ для частот ω₁ і ω₂ відповідно. Умова існування максимуму релаксації ВТ набуває вигляду: $\omega_1 \tau_0 \exp(H/k_B T_1) = 1$, $\omega_2 \tau_0 \exp(H/k_B T_2) = 1$, звідси одержуємо $H = k_B \ln(\omega_2/\omega_1)/(1/T_1 - 1/T_2)$. Застосування цієї формули для оцінки зручно, коли порівняно невеликий частотний зсув викликає відчутний зсув піка ВТ по шкалі температур $\Delta T = T_2 - T_1$, тобто за невеликих значень Н. Для високотемпературних максимумів ВТ вказаний спосіб малоефективний через значні величини Н і експериментальну складність здійснення частотного зсуву $\Delta \omega$ в установках для вимірювання BT. Значний зсув по шкалі температур високотемпературних піків ВТ, що підвищує точність визначення *H*, може бути досягнутий при зміні частоти коливань f на порядок.

Простежуючи поведінку структурних дефектів з відомою структурою під дією одновісної пружної ультразвукової деформації, можна отримати важливі відомості про ступінь деформації внутрішніх зв'язків у гратці, спостерігати атомну переорієнтацію анізотропних структурних дефектів, сприяючи їх ідентифікації. Модельним об'єктом для вивчення поведінки дефектів може служити *А*-центр (асоціація вакансії з атомом кисню V–O) у Si. Цей дефект належить до некубічних центрів із симетрією С_{2v}, який характеризується виділеною в просторі віссю, що збігається з кристалографічним напрямком [100], а атом О зміщений у напрямку площини (100) від вакансії V [3].

^{1.} Онанко А.П., Подолян А.А., Островский И.В. Влияние ультразвуковой обработки на внутреннее трение в кремнии // Письма в ЖТФ – 2003. – Т. 29, вып. 15. – С.40–44. 2. Kravtsov M.V., Lyashenko O.V., Onanko A.P. Relaxation of defect structure in ultrasonic wave field and acoustic emission in LiF single crystals // Functional materials, 2004. – Vol. 11, № 2. – Р. 1–3. 3. Конозенко И.Д., Семенкок А.К., Хиерич В.И. Радиационные эффекты в кремнии. – К., 1974. – 200 с.

УДК 532.37

Б.А. Охріменко, д-р фіз.-мат. наук, проф., С.Є. Зеленський, канд. фіз.-мат. наук, доц.

НАСИЧЕННЯ ПОГЛИНАННЯ В РОЗЧИНАХ БАРВНИКІВ В УМОВАХ НЕОДНОРІДНОГО РОЗПОДІЛУ ГУСТИНИ ПОТУЖНОСТІ ПО ПЕРЕРІЗУ ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА

Досліджено вплив неоднорідності розподілу густини потужності лазерного випромінювання на насичення поглинання в розчинах барвника Родамин 6Ж. Зроблено висновок, що досліджуване насичення є нелінійним процесом зі змінним параметром нелінійності, що призводить до значного впливу неоднорідності просторового розподілу лазерної потужності на результати експериментів.

The effect of non-uniform cross-beam distribution of laser radiation on the peculiarities of saturated absorption is investigated in aqueous solutions of Rhodamine 6G dye. It is concluded that the saturation investigated is a non-linear process with variable parameter of non-linearity which causes significant effect of non-uniformity of laser power spatial distribution on the results of experiments.

Вступ

Розчини органічних барвників давно стали класичними об'єктами квантової електроніки, які яскраво демонструють різноманітні нелінійні явища при взаємодії з потужним лазерним випромінюванням [1]. Одним з найвідоміших нелінійних оптичних явищ у розчинах барвників є насичення поглинання (або просвітлення), яке проявляється на експерименті як зменшення поглинання молекулами барвника при великих потужностях збуджувального лазерного випромінювання. Явище насичення поглинання пов'язане зі збідненням населеності нижнього електронного стану молекул барвника, яке виникає, коли швидкість (темп) збудження перебільшує швидкість повздовжньої релаксації (релаксації населеностей) молекул, тобто $\sigma F \ge T_1^{-1}$, де σ – переріз поглинання на довжині хвилі лазерного випромінювання, F – поверхнева густина потоку фотонів лазерного випромінювання, T₁ – час повздовжньої релаксації молекул, який збіга-

ється з часом життя у збудженому стані, $T_1 = \tau$.

На прикладі водного розчину барвника Родамин 6Ж, розглянемо особливості насичення поглинання, пов'язані з неоднорідністю розподілу інтенсивності лазерного випромінювання по перерізу пучка. Ці особливості зумовлені обставиною, коли розглядуваний процес насичення є процесом зі змінним параметром нелінійності, аналогічно [2].

Методика експерименту

Вимірювання проводились за кімнатної температури на автоматизованому лазерному спектрометрі із застосуванням другої гармоніки ІАГ:Nd³⁺ лазера з модуляцією добротності (532 нм, 10 нс) без додаткового фокусування. Два фотоприймача контролювали енергію лазерних імпульсів до і після кювети з водним розчином барвника Родамин 6Ж. Перед фотоприймачем, який реєстрував випромінювання, що пройшло крізь кювету з розчином, була встановлена діафрагма зі змінним діаметром. Для моделювання лазерного пучка з гауссовим і рівномірним розподілами інтенсивності по перерізу пучка, вимірювання проводились при двох значеннях діаметра діафрагми: 1) більшим, ніж діаметр пучка (Гауссів розподіл) і 2) утричі меншим за діаметр пучка).

Результати експерименту та їх обговорення

Розглянемо проходження потужного імпульсного лазерного випромінювання через розчин молекул органічного барвника. Для опису взаємодії молекул барвника з лазерним випромінюванням застосуємо спрощену дворівневу схему без урахування вимушених переходів 2→1 під дією лазерного випромінювання. Позначимо

*n*₁, *n*₂ – населеності, відповідно, основного й першого збудженого станів молекул барвника, т – час загасання люмінесценції. У стаціонарному наближенні з рівнянь балансу населеностей можна отримати

$$i_1 = N \left(1 + \sigma \tau F \right)^{-1}, \tag{1}$$

де N – концентрація молекул. Введемо безрозмірну інтенсивність лазерного випромінювання $\Phi = \sigma \tau F$.

Зміну інтенсивності лазерного світла при проходженні шару поглинальної речовини товщиною dz представимо у відомому вигляді нелінійного рівняння переносу [3]

$$d\Phi = -\sigma N\Phi (1+\Phi)^{-1} dz$$

розв'язок якого представимо в неявному вигляді $\Phi_d + \ln \Phi_d = \Phi_0 + \ln \Phi_0 + \ln T_0$,

(2)

де Φ_d – інтенсивність лазерного випромінювання на виході з кювети (z = d); $\Phi_0 = \Phi(z = 0)$ – інтенсивність лазерного випромінювання на вході в кювету, T_0 – малосигнальне пропускання, $T_0 = \exp(-\sigma Nd)$.

Згідно з методологією, розвинутою в роботах [3–5], для подальшого аналізу нелінійних властивостей розглядуваного процесу насичення введемо безрозмірний показник нелінійності для лазерного випромінювання, яке пройшло крізь кювету з барвником

$$\gamma_{\rm F} = \left(\mathrm{d}\Phi_d \,/ \Phi_d \right) \left(\mathrm{d}F_0 / F_0 \right)^{-1}. \tag{3}$$

Шляхом нескладних перетворень з (2) отримаємо

$$\gamma_{\mathrm{F}}\left(\Phi_{0}\right) = \left(1 + \Phi_{0}\right) \left(1 + \Phi_{d}\left(\Phi_{0}\right)\right)^{-1},\tag{4}$$

де Φ_d знаходять з (2) для даного Φ_0 .

Результати розрахунків наведено на рис. 1, криві 1 і 3. Видно, що залежність $\gamma_F(\Phi_0)$ представляє собою плавну криву з максимумом, причому положення максимуму не збігається з $\Phi_0 = 1$. Отже, розглядуване насичення поглинання є процесом зі змінним параметром нелінійності. Ця обставина дозволяє припустити, аналогічно [2, 6], що неоднорідність розподілу інтенсивності лазерного випромінювання по перерізу реального пучка може призвести до виникнення додаткових похибок у вимірюваннях. Для перевірки цього припущення доцільно проаналізувати характерні особливості, яких набуває процес насичення поглинання у випадку неоднорідного розподілу інтенсивності по перерізу лазерного пучка.



Рис. 1. Розрахункові залежності $T(\Phi_0)$ (криві 1, 2)

і $\gamma_F(\Phi_0)$ (криві 3, 4) для рівномірного (1, 3) і гауссового (2, 4) розподілів інтенсивності по перерізу пучка

Розглянемо лазерний пучок з гауссовим розподілом інтенсивності по перерізу

$$F(r,z) = F_0(z) \exp\left(-r^2/\Delta^2\right),$$

де r – відстань від осі пучка, Δ – радіус пучка. Щоб проаналізувати проходження такого пучка через поглинальне середовище з урахуванням ефекту насичення, скористаємось рівнянням (2) і проведемо чисельне інтегрування по перерізу пучка. Результати розрахунків наведено на рис. 1, криві 2 і 4. Як видно з рис. 1, у випадку гауссового розподілу інтенсивності по перерізу пучка, зростання пропускання (просвітлення) відбувається при більших значеннях Φ_0 , ніж у випадку пучка з однорідним розподілом інтенсивності по перерізу. Якщо користуватись залежністю $T(\Phi_0)$ для знаходження параметрів молекул στ, які визначають насичення поглинання, то похибка, пов'язана з нехтуванням неоднорідності розподілу, може сягнути 100 % (відповідний зсув графіків на рис. 1 становить $\Delta(\lg \Phi_0) = 0.3$). Крім того, з рис. 1 видно, що у випадку гауссового розподілу (крива 4 на рис. 1) максимум величини $\gamma_{\rm F}(\Phi_0)$ спостерігається при значенні Φ_0 , майже в 1,7 рази більшому, ніж у випадку однорідного розподілу (крива 3).

Оскільки параметр нелінійності може бути розрахований і виміряний незалежно від обраних одиниць вимірювання інтенсивності лазерного випромінювання, експериментальну перевірку передбачуваних закономірностей насичення було проведено саме для γ_F . Результати вимірювань наведено на рис. 2. Незважаючи на те, що нелінійність відгуку досліджуваного об'єкту на неконтрольовані варіації інтенсивності лазерного випромінювання призводить до істотних похибок при вимірюваннях пара



метра γ_F ($\Delta \gamma \approx \pm 0.15$), наведені результати підтверджують основні закономірності поведінки параметра нелінійності, передбачені попередніми розрахунками. Експериментальна залежність $\gamma_F(F_0)$ має чітко виражений максимум в обох випадках, як для великого діаметра діафрагми, так і для малого. При цьому в області малих F_0 параметр нелінійності, розрахований за результатами вимірювань із закритою діафрагмою, перебільшує відповідні величини для випадку відкритої діафрагми, а в області великих F_0 – навпаки.



Рис. 2. Експериментальна залежність $\gamma_{
m F}(F_0)$, для розчину барвника Родамин 6Ж. 1 – однорідний розподіл, 2 – Гауссів розподіл

Висновки

Таким чином, для лазерного випромінювання, яке пройшло крізь кювету з розчином органічного барвника в умовах насичення поглинання, параметр нелінійності залежить від інтенсивності лазерного випромінювання, тобто насичення поглинання є процесом зі змінним параметром нелінійності. Ця обставина зумовлює істотний вплив неоднорідності розподілу густини потужності лазерного випромінювання по перерізу пучка на експериментальні результати, що може призвести до значних похибок при вимірюваннях.

1. Тихонов Е.А., Шпак М.Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. – К., 1979. – 384 с. 2. Zelensky S.E. Non-uniformity of cross-beam laser power distribution as a source of errors in non-linear spectroscopy // Semicond. Phys.,Quant. Electron. and Optoelectron., 2003. – Vol. 6. – Р. 378–381. 3. *Клышко Д.Н.* Физические основы квантовой электроники. – М., 1986. – 296 с. 4. Zelensky S.E. Laser-induced heat radiation in borate glass // J. Phys.: Condens. Matter, 1998. – Vol. 10. – Р. 7267–7272. 5. Zelensky S.E. Laser-induced heat radiation of suspended particles: a method for temperature estimation // J. Opt. A: Риге Арр.Орt., 1999. – Vol. 1. – Р. 454–458. 6. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А. О погрешностях люминесцентного пазерного анализа, вызванных нарушением приближения заданного поля // УФЖ, 1992. – Т. 37, № 7. – С. 994–998. Надійшла до редколегії 12.10.04

УДК 532

В.І. Попенко, студ., М.С. Соскін, чл.-кор. НАН, проф, Л.В. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ОПТИЧНИЙ КОНВЕРТОР ЛАЗЕРНИХ МОД

Зроблено розділення ерміт-гауссової моди HG₀₁ на дві моди Лагерра – Гаусса LG₀^{±1} з різними топологічними індексами за допомогою інтерферометра Маха – Цендера. Реалізовано перетворення гауссової моди на ерміт-гауссову моду за допомогою планарного хвилеводу. Користуючись циліндричною лінзою, визначено топологічний заряд кожної з лагерр-гауссових мод. Даний оптичний конвертор дозволяє швидко перетворювати ерміт-гауссові моди HG₀₁ на моди Лагерра – Гаусса LG₀^{±1}. Розроблений метод є одним з прикладів створення оптичних вихорів.

The division of Hermite–Gauss laser mode HG_{01} into two the Laguerre-Gauss laser modes LG_0^{+1} and LG_0^{-1} by means of Mach– Zehnder interferometer is considered. The conversion of Laguerre–Gauss laser mode into Hermite–Gauss laser mode using planar waveguide is realised. Using cylindrical lens a sign character of topological charge of Laguerre–Gauss laser mode is determined. This optical converter of laser mode permits enough fast conversing Hermite-Gauss laser mode itnto Laguerre–Gauss laser mode.

Оптичний конвертор на базі інтерферометра Маха – Цендера. Роділення ерміт-гауссової моди

Для аналізу роботи конвертора розглянемо схему, в якій можливо провести поділ ерміт-гауссової моди HG_{01} на дві моди Лагерра – Гаусса $LG_0^{\pm 1}$ з різними топологічними індексами. Зв'язок між цими модами досить зрозумілий і випливає із простого співвідношення [1]

$$E_{HG}\cos\phi\exp\left(-\frac{\rho^2}{w_0^2}\right) + E_{HG}\sin\phi\exp\left(-\frac{\rho^2}{w_0^2} + i\frac{\pi}{2}\right) =$$

$$= E_{LG}\exp\left(-\frac{\rho^2}{w_0^2} + i\varphi\right).$$
(1)

Так само додавання двох мод Лагерра – Гаусса $LG_0^{\pm 1}$ з однаковими амплітудами і протилежними знаками зарядів приводить до утворення моди, подібної HG_{01} моді, орієнтація якої визначається фазами складових [1]. Зміна відносної фази між складовими приводить до повороту сумарного розподілу поля, тобто повороту картини інтерференції. Такий поворот можна реалізувати за рахунок використання призми Дове, з чого випливає, що геометричний поворот картини рівносильний зміні відносної різниці фаз складових. Поворот зображення на кут α відповідає фазовому зсуву $\pm \alpha/2$, відповідно, для лагерр-гауссових компонент з протилежними значеннями топологічного заряду [2].

Схему роботи конвертора зображено на рис. 1. Додавання двох рівних за амплітудою мод, що розрізняються за знаком топологічного заряду LG, формує ермітгауссову моду HG_{01} . У даному випадку ерміт-гауссову моду було реалізовано за допомогою планарного хвилеводу [4, 5]. Планарний хвилевод складається з двох призм та тонкого шару рідини між ними (рис. 1). Показник заломлення рідини має бути менше, ніж показник заломлення матеріалу, з якого виготовлені призми. Товщина шару між призмами дорівнює кільком довжинам хвиль. При відбитті хвилі від даного хвилеводу можна розрізнити у відбитій хвилі вузький діапазон кутів з рівним нахилом у площині падіння, як видно з рисунку.

Планарний хвилевод

Отриманий пучок направляється в конвертор. В одне з плечей інтерферометра внесено призму Дове, що повертає *HG*₀₁ моду на 90°. Інтерференція пучків на вихідному дільнику приводить до формування LG мод на виході інтерферометра, причому в одному з каналів (залежно від типу налагодження інтерферометра) виділяється мода LG_0^{+1} , а в іншому каналі LG_0^{-1} мода. При цьому відбувається конверсія ерміт-гауссової моди в моди Лагерра – Гаусса.



Рис. 1. Схема планарного хвилеводу

Схема оптичного конвертора

Після отримання лагер-гаусових мод в обох плечах інтерферометра, необхідно встановити який у них топологічний заряд. Для цього використаємо циліндричну лінзу.

Розглянемо, яким чином буде спотворюватись зображення моди Лагерра – Гаусса після проходження через циліндричну лінзу. На рис. 3, а зображено моду Лагерра – Гаусса, отримана за допомогою конвертора, на рис. 3, б – зображення цієї моди на циліндричній лінзі. На рис. 4. а–г – зображено спотворення моди циліндричною лінзою, отриманою одним з каналів інтерферометра, а на рис. 5. а–г – іншим каналом інтерферометра. Знімки були зроблені ССD-камерою на різних відстанях від лінзи (f = 40 мм) 30 мм, 40 мм, 60 мм та 100 мм.

Зображення моди Лагерра – Гаусса в одному з каналів інтерферометра



Рис. 2. Схема синтезу ерміт-гауссової моди та поділи її на складові за допомогою призми Дове в одному з плечей інтерферометра

Таким чином, визначення модуля топологічного заряду зводиться до підрахунку темних ліній на розподілі інтенсивності вихрового пучка. Рис. 3 і 4 наочно демонструють розподіли інтенсивностей для оптичних вихорів на деякій відстані після циліндричної лінзи, із яких можна дійти висновку про величину топологічного заряду. При скануванні поля вздовж осі z за напрямком повороту розподілу інтенсивності визначено знак вихору, тобто вихор із зарядом m = 1повертався проти годинникової стрілки, що свідчить про додатний заряд. Для випадку на рис. 4. - вихор від'ємного заряду. Експрес-методикою, яку використано в експерименті, швидко та однозначно визначається топологічний заряд оптичного вихору, і завдяки їй можна показати, що використаний конвертор перетворює моду Ерміта – Гаусса на дві моди Лагерра – Гаусса з протилежними знаками топологічного заряду вихору.

Експериментально продемонстровано й підтверджено перетворення ерміт-гауссової моди HG_{01} на дві моди Лагерра – Гаусса $LG_0^{\pm 1}$ з топологічними індексами різного знака. Запропоновано та використано також оригінальну схему оптичного конвертора мод, а саме, інтерферометр, в одному з каналів якого міститься призма Дове. Використані найновіші методики аналізу сингулярних оптичних пучків дозволили отримати ермітгауссову моду HG_{01} за допомогою планарного хвилеводу , а також однозначно визначити топологічний заряд кожної з лагерр-гауссових мод за допомогою циліндричної лінзи. Розроблений метод є одним із прикладів створення оптичних вихорів з високою інтенсивністю та необхідним знаком топологічного заряду.



Рис. 3. Зображення моди Лагерра – Гаусса до циліндричної лінзи, на циліндричній лінзі



Рис. 4. Спотворення моди Лагерра – Гаусса циліндричною лінзою, отримане одним з каналів інтерферометра на відстанях а) 30 мм; б) 40 мм; в) 60 мм; г)100 мм



Рис. 5. Спотворення моди Лагерра – Гаусса циліндричною лінзою, отримане іншим каналом інтерферометра на відстанях: а) 30 мм; б) 40 мм; в) 60мм; г) 100 мм

1. Nye J.F. and Berry M.V. Dislocations in wave trains // Proc. Roy. Soc. Lond., 1974. – A 336 – P. 165–190. 2. Nye J.F. Polarization effects in the diffraction of electromagnetic waves: the role of disclinations // Proc. R. Soc. Lond., 1983. – A. 387. – P. 105–132. 3. Wright F.J. Wavefront dislocations and their analysis using catastrophe theory // Structural Stability in Physics: Springer-Verlag, Berlin / W.Guttinger and H.Eikemeier, 1979.

УДК 539.2:539.12.04

4. Nye J.F. Natural focusing and fine structure of light: caustics and wave dislocations. – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1999. – 328 p.5. Nye J.F. Lines of circular polarization in electromagnetic wave fields // Proc. R. Soc. Lond., 1983. – A. 389. – P. 279–290.

Надійшла до редколегії 15.10.04

П.О. Селищев, д-р фіз.-мат. наук, проф., В.В. Москаленко, студ.

ВПЛИВ ДОМІШКИ НА СТАЦІОНАРНІ РЕЖИМИ ПОВЗУЧОСТІ ОПРОМІНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ

Теоретично розглянуто вплив домішки на стаціонарні режими повзучості опромінених матеріалів у рамках моделі ковзання дислокацій, що лімітоване їх переповзанням. Ураховано, що ковзальна дислокація здатна захоплювати точкові дефекти та їх малі скупчення, а атоми домішки можуть утворювати комплекси атом домішки – вакансія.

Показано, що залежно від умов опромінення та властивостей опромінених матеріалів існують один або два стійкі режими стаціонарної повзучості.

Within the framework of the dislocation climb-glide model a theoretical approach to impurity on the stationary creep's states of materials under irradiation. It takes into account that glide dislocation can capture point defects and their small clusters and also impurity can make up impurity-vacancy.

It is shown that depending on conditions of the irradiation and characteristic irradiated material exists or one, or two inconvertible states of the stationary creep.

Вивчення динаміки повзучості залежно від властивостей зразка і, головним чином, від умов опромінення залишається досить актуальним, оскільки більша частина деформації навантажених матеріалів під опроміненням, накопичується на перехідній стадії повзучості [1], а повзучість є однією з головних причин, що обмежують ресурс конструкційних матеріалів, які перебувають під навантаженням і опроміненням.

Особливий інтерес представляє аналіз впливу на повзучість опромінених матеріалів наявність атомів домішки, оскільки вони завжди присутні в реальному матеріалі.

Динаміка розвитку повзучості матеріалів, що опромінюються, практично не вивчена, що насамперед зв'язано зі значними експериментальними труднощами. Але навіть фрагментарні дослідження дозволили встановити, що з прагненням до стаціонарного режиму величина деформації зразка може змінюватися немонотонно, спостерігаються злами (різкі стрибки похідної) дозової залежності повзучості, характерні локальні особливості залежності швидкості повзучості від параметрів опромінення та властивостей матеріалу [2–5].

Динаміку перехідної повзучості чистих кристалів вивчено в [6], де встановлено, що залежно від умов опромінення й стану навантаженого зразка під опроміненням можуть встановлюватися різні режими повзучості. Кількість якісно різних режимів, тобто динаміка повзучості, визначається кількістю, значенням і стійкістю тих із них, які є стаціонарними. Тому в даній роботі досліджено вплив домішки на стаціонарні режими повзучості, на їх кількість і стійкість.

Постановка задачі та основні рівняння

Задача розв'язувалась у рамках моделі повзучості "ковзання-переповзання". Припускалося, що повзучість забезпечується ковзанням дислокацій. На шляху ковзаючої дислокації трапляються перешкоди – стопори, які заважають їх подальшому ковзанню. Стопорами можуть бути різні недосконалості кристалічної структури: домішки, дислокації лісу тощо. Стопор дислокації переповзає шляхом поглинання точкових дефектів: вакансій і міжвузлових атомів, завдяки чому переходить у нові площини ковзання й ковзають до зупинки на новому стопорі. Потім процес повторюється. Час переповзання стопора набагато більший за час ковзання, а відстань між стопорами набагато більша за розмір стопора. Тому швидкість повзучості лімітована часом переповзання стопора. Враховано, що ковзаючи дислокація здатна захоплювати вакансії. Задача розв'язувалась в умовах, за яких захоплення міжвузлових атомів дислокацією малоймовірне, а термічними вакансіями й процесом рекомбінації можна знехтувати.

Важливо те, що немає значення чи переповзає дислокація шляхом поглинання надлишкових вакансій, чи міжвузлових атомів, тому швидкість подолання стопора і, відповідно, швидкість повзучості пропорційна модулю різниці потоків міжвузлових атомів і вакансій.

Зміна швидкості повзучості зразка, концентрація точкових дефектів і комплексів визначатимемо з рівнянь:

$$\dot{\varepsilon} = v \left| \left(J_i - J_v \right) \right| \tag{1}$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K - \beta_i C_i - \gamma_{itv} C_i C_{tv}^+$$
(2)

$$\frac{dC_{\nu}}{dt} = K - \beta_{\nu}C_{\nu} - \nu\mu C_{\nu} \left| \alpha_{i}C_{i} - \alpha_{\nu}C_{\nu} \right| - C^{+}$$
(3)

$$-\gamma_{vtv} \left(C_{tv} - C_{tv}^{+} \right) C_{v} + \frac{C_{tv}^{+}}{\tau_{tv}}$$

$$\frac{dC_{tv}^{+}}{dt} = \gamma_{vtv} (C_{tv} - C_{tv}^{+}) C_{v} - \gamma_{itv} C_{tv}^{+} C_{i} - \frac{C_{tv}^{+}}{\tau_{tv}}$$
(4)

де C_{tv} – повна концентрація пасток, C^+_{tv} – пастки, які захопили вакансії, γ_{itv} пропорційна D_i , а $\gamma_{vtv} - D_v$. τ_{tv} – характерний час життя комплексу щодо термічного розпаду. K – швидкість створення дефектів зовнішнім опроміненням, $J_i = \alpha_i C_i$ і $J_v = \alpha_v C_v$ – густина потоків міжвузлових атомів і вакансій (їх концентрації C_i і C_v), на дислокації з вектором Бюргерса, паралельним прикладеному навантаженню (їх густина – $\rho_d/3$, вважається, що в середньому одна третина дислокацій має вектор Бюргерса, паралельний прикладеному навантаженню, ρ_d – загальна густина дислокацій у кристалі, фактор переважного поглинання ними міжвузлових атомів – z_d). $\alpha_i = z_d \rho_d D_i/3$, $\alpha_v = \rho_d D_v/3$. $D_i = D^0_i \exp(-E^i_m/kT)$ і $D_v = D^0_v \exp(-E^v_m/kT)$ – коефіцієнти дифузії міжвузлових

атомів і вакансій, E_m^i і E_m^v – відповідні енергії міграції, T – температура зразка, k – постійна Больцмана. $\beta_i = (z_d \rho_d + \sum z_k \rho_k) D_i$, $\beta_v = (\rho_d + \sum \rho_k) D_v$. Параметри ρ_k і z_k – густина і фактори переваги інших, недислокованих стоків. Коефіцієнт v і μ є функцією прикладеного навантаження і властивостей матеріалу.

Вважалось, що основна роль домішки полягає у зв'язуванні вільних вакансій у малорухомі комплекси. Введемо безрозмірні змінні й параметри для стаціонарного випадку, тоді систему (1) – (4) перепишемо у вигляді:

$$0 = 1 - x - Ax \left| 1 + y - \alpha x \right| - \beta x (1 - z) + \chi z , \qquad (5)$$

$$0 = -y - \phi z(y+1)$$
, (6)

$$0 = x(1-z) - \eta z(y+1) - \sigma z , \qquad (7)$$

 $\text{de } y = \frac{C_i}{C_i^0} - 1, \ x = \frac{C_v}{C_v^0}, \ z = \frac{C_{tv}}{C_{tv}}, \ \tau = \beta_v t, \ C_i^0 = K/\beta_i - \frac{C_i}{C_v}$

стаціонарне значення концентрації міжвузлових атомів, $C_v^0 = K/\beta_v$.

$$\alpha = \frac{\alpha_{\nu}\beta_{i}}{\alpha_{i}\beta_{\nu}} = \frac{\left(z_{d}\rho_{d} + \sum z_{k}\rho_{k}\right)}{3z_{d}\left(\rho_{d} + \sum \rho_{k}\right)},$$

$$A = \frac{\nu\mu\alpha_{i}K}{\beta_{i}\beta_{\nu}} = \frac{\nu\mu Kz_{d}\rho_{d}}{3D_{\nu}\left(z_{d}\rho_{d} + \sum z_{k}\rho_{k}\right)\left(\rho_{d} + \sum \rho_{k}\right)},$$

$$\beta = \frac{\gamma_{\nu\nu}C_{\nu\nu}}{\beta_{\nu}} = \frac{C_{\nu\nu}R_{\nu\nu}}{\rho_{\nu}}, \qquad \chi = \frac{C_{\nu\nu}}{K\tau_{\nu\nu}},$$

$$\phi = \frac{\gamma_{it\nu}C_{t\nu}}{\beta_{i}} = \frac{R_{it\nu}C_{\nu\nu}}{\rho_{i}}, \quad \eta = \frac{\gamma_{it\nu}\beta_{\nu}}{\gamma_{\nu\nu}\beta_{i}} = \frac{R_{it\nu}\rho_{\nu}}{R_{\nu\nu}\rho_{i}},$$

$$\sigma = \frac{\beta_{\nu}}{K\tau_{\nu\nu}\gamma_{\nu\nu}}$$

Стаціонарні розв'язки системи рівнянь Виразимо *z* із (7) і підставимо в (6), маємо:

$$-y - \phi \frac{x(y+1)}{\eta(y+1) + \sigma + x} = 0.$$
 (8)

Підставивши z у (5) і віднявши від нього (8), отримаємо:

$$1 - x - Ax \left| 1 + y - \alpha x \right| + y = 0.$$
 (9)

Стаціонарні розв'язки визначаються перетином кривих (8) і (9). Для різних значень параметрів α і A (які обрано за керуючі параметри) вони показані на рис. 1. Крива (9) не залежить від наявності домішки і збігається з відповідною кривою для чистого кристала. Крива (8) залежить від концентрації пасток. Вона є гілкою гіперболи, яка монотонно прямує з точки x = 0, y = 0 до від'ємної горизонтальної асимптоти при $x \rightarrow \infty$. За відсутності домішки вона трансформується на пряму y = 0. Крива (9) залежно від α і A має якісно різний вигляд (див. рис. 1), тим самим розбиваючи простір параметрів α і Aна відповідні області, утворюючи діаграму станів (рис. 2). За відсутності домішки вона переходить в діаграму станів, отриману в [6].

Розглянемо, як відбувається зміна системи (8) – (9) при зміні параметрів задачі α – *A*. В області I (точка *a* на рис. 2) з перетину кривих (8) і (9) отримаємо один стаціонарний розв'язок (точка *a* на рис. 1, а), який має топологічний тип – стійкий "вузол". Для чистого матеріалу стаціонарний стан знаходився у точці *a*' на рис. 1, а, тобто присутність домішки зміщує стаціонарний розв'язок в область менших концентрацій вакансій і міжвузлових атомів. У даному випадку режим стаціонарної повзучості відбуватиметься за міжвузловим механізмом, тобто на дислокації домінуватиме потік міжвузлових атомів.

При переході в область II на кривій 1 (точка δ на рис. 2) з'являється друга стаціонарна точка (точка δ на рис. 1, б), яка є нестійкою і в області II розпадається на дві: стійкий "вузол" і нестійке "сідло". Стаціонарний розв'язок, що зберігся при переході з області I (точка *a* на рис. 1, б), зміщується в область більших концентрацій вакансій і менших концентрацій міжвузлових атомів у порівнянні з його положенням в області I. Для матеріалу з домішкою (точка *a* на рис. 1, б) даний стаціонарний стан має концентрацію вакансій таку саму, як і для чистого матеріалу.

В області II (точка *в* на рис. 2) маємо три стаціонарні точки: стійкі "вузли" (точки *a*, *б* на рис. 1, в) і нестійке "сідло" (точка *в* на рис. 1, в).

Присутність домішки в матеріалі приводить до зміщення стаціонарних розв'язків у бік менших концентрацій вакансій і міжвузлових атомів. Виняток становить стаціонарний розв'язок, якому відповідає точка δ на рис. 1, в. У випадку чистого матеріалу концентрація вакансій менша, але концентрація міжвузлових атомів більша (точка δ' на рис. 1, в). В області II можуть реалізовуватися два режими стаціонарної повзучості, один з них проходить за міжвузловим механізмом (точка δ на рис. 1, в), інший – за вакансійним (точка a на рис. 1, в). При переході з області I зберігається режим повзучості, що відповідає міжвузловому.

3 просуванням в область II перший стаціонарний розв'язок (точка б на рис. 1, в) зростає, а другий (точка а на рис. 1, в) – зменшується. На межі поділу областей II і III (точка г на рис. 2) вони зіллються в стаціонарну точку, що має топологічний тип "сідло" (точка б на рис. 1, в). Відповідний режим стаціонарної повзучості за міжвузловим механізмом вже реалізовуватись не може. він змінюється на нестаціонарний, унаслідок чого система переходить у стійкий стан, що відповідає точці а на рис. 1, г (повзучість за вакансійним механізмом). Слід зазначити, що за відсутності домішки даний випадок відповідає трьом стаціонарним точкам (точки а', б', б" на рис. 1, г), тобто крива 2 на рис. 2 для кристалів з домішкою лежить вище, ніж відповідна крива для чистих матеріалів. Зауважимо, що прямі 1, 3 на рис. 2 не змінюють свого положення.

В області III (точка ∂ на рис. 1, д) нестійкий розв'язок зникає і залишається єдина стаціонарна точка (точка *a* на рис. 1, д), що має топологічний тип стійкий "вузол". Їй відповідає режим стаціонарної повзучості за вакансійним механізмом.

При переході з області III в область I крива 3 (точка *е* на рис. 2) при зміні керуючих параметрів стаціонарний розв'язок зсувається в область меншої концентрації вакансій і міжвузлових атомів (точка *е* на рис. 1, е). Швидкість стаціонарної повзучості дорівнює при цьому нулю: потоки на дислокацію вакансій і міжвузлових атомів скомпенсовані.

Підсумомовуючи можна сказати, що наявність домішки, яка здатна зв'язувати вакансії таутворювати вакансійні комплекси, не приводить до якісних змін стаціонарних режимів повзучості опромінених матеріалів, змінюються лише кількісні значення критичних величин керуючих параметрів і стаціонарні значення концентрації точкових дефектів та швидкості повзучості. Всі якісні ефекти (злам, перегин, гістерезис, провал швидкості повзучості) властиві повзучості в опромінених матеріалах, мають місце як в чистих, так і домішкових кристалах.



Рис. 1 Стаціонарні значення концентрацій вакансій і міжвузлових атомів для різних областей діаграми станів системи (5) – (7)



 $A_{\kappa\nu} = (\sigma - (1+\eta) + \sqrt{(\sigma + 1 + \eta)^2 + 4\sigma\phi})/2\sigma$

1. Карасев В.С. Деформация аустенитной стали ОХ18Н10Т при циклическом действии нейтронного облучения // ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ, 1981. – Вып. 5(19). – С. 84. 2. Schule W., Hausen H. Neutron irradiation creep in stainless steel alloys // J. Nucl. Mater., 1994. – Vol. 212–215. – Р. 388. 3. Toloczko M.B., Garner F.A., Eiholzer C.R. Irradiation creep and swelling of the US fusion heats of HT9 and 9Cr-1Mo to 208 dpa at ~ 400°C // J. Nucl. Mater., 1994. – Vol. 212–215. – Р. 604. 4. Карасев В.С., Тоц-кий А.Ю. Смена механизма переходной ползучести металлах под облучением // ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ, 1990. – Вып. 1(52). – С. 37. 5. Карасев В.С., Тоцкий А.Ю., Ожигов Л.С. Влияние примеси на переходную радиационную ползучесть никеля // ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ, 1994. – Вып. 1(61). – С. 3. 6. Селищев П.А., Москаленко В.В., Сервинский И.А. Особенности развития ползучести облучаемых материалов // Материаловедение, 2004. – № 4. – С. 16–31.

Надійшла до редколегії 22.06.04

УДК 621.378.335.8

В.В. Стукаленко, інж., Г.Л. Конончук, канд. фіз.-мат. наук, доц.

СТАБІЛІЗАЦІЯ ЧАСТОТИ ВИПРОМІНЮВАННЯ ГАЗОВОГО ЛАЗЕРА З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОВНІШНОГО ЕТАЛОНА

У системах стабілізації випромінювання газових лазерів доцільніше використовувати зовнішні еталони. При застосуванні інтерферометра Фабрі — Перо чутливість системи стабілізації, яка базується на стробовому методі утворення сигналу від'ємного зворотного зв'язку, можна покращити в кілька разів, раціональним вибором параметрів стробів.

It is expedient to apply an external etalon within a stabilization system of the gas laser radiation. It is possible to improve the sensitivity of the stabilization system, that is using the Fabry-Perot interferometer and that is grounded on the strobe method forming of a negative feedback signal, if the characteristic of the strobes is rationally selected.

При реалізації методів стабілізації з використанням внутрішніх параметрів лазера апріорі вважається, що існує однозначний зв'язок між характеристиками випромінювання (інтенсивністю, частотою міжмодового биття) і частотою генерації лазера. Зокрема, вважалась дуже перспективною ідея керування частотою лазера з квазіізотропним резонатором на основі аналізу інтенсивностей ортогональних мод [1–4]; перевірка її в умовах застосування в серійній апаратурі не виправдала цих сподівань [5], хоча з огляду на простоту виконання все ще продовжують публікуватися роботи, в яких автори намагаються використати цю ідею [6].

Як показали наші дослідження [7-8], незначна зміна температури, зовнішнього магнітного поля ведуть до порушення вищевказаного зв'язку. Тому в системах стабілізації випромінювання лазера доцільно використовувати зовнішні еталони: інтерферометр, поглинальну комірку тощо [9–11]. Одним із способів стабілізації частоти є прив'язка частоти лазера до смуги пропускання зовнішнього інтерферометра, що дозволяє звести температурний дрейф частоти лазера до дрейфу інтерферометра. У роботах [10, 11] як зовнішній еталон застосовано скануючий інтерферометр Фабрі – Перо (ІФП) і організовано систему від'ємного зворотного зв'язку (ВЗЗ) з використанням стробового методу. Сигнал відмінності частот лазера і моди ІФП змінює оптичну довжину резонатора шляхом тепловиділення в елементах конструкції резонатора. Така система дозволяє досить просто керувати частотою в межах контуру підсилення, інерційність зворотного зв'язку, зумовлену низькою швидкістю теплопередачі від нагрівача до елементів резонатора, можна подолати, якщо зв'язок між тепловиділяючими елементами та конструктивними елементами резонатора відбувається через радіаційний контакт [11]. Як тепловиділяючий елемент ВЗЗ слугували лампи розжарення у спеціально підібраному режимі роботи.

Для стабілізації довжини резонатора та положення моди в контурі підсилення за рахунок зовнішнього підігріву корпуса лазера був використаний пристрій термостабілізації [10]. Пристрій термостабілізації складається з двох основних частин. Перша частина пристрою служить для отримання двох сталих напруг, які характеризують положення лінії на контурі підсилення. Інша частина пристрою призначена для терморегулювання системи. На вході розташовано компаратор для порівняння значення напруги у двох каналах. Пилкоподібна напруга подається одночасно на скануючий ІФП і на блок компараторів, який у заданій фазі розгортки формує два щільні послідовні строб-імпульси (рис. 1). Залежно від співвідношення сигналів на своїх входах компаратор-2 запускає (або не запускає) одновібратор, імпульс якого через потужний підсилювач керує тепловиділенням у корпусі резонатора. Теплове видовження резонатора призводить до зміни частоти генерації, тому положення лінії генерації перестає збігатися з жодним із стробів, на входах компаратора-2 відсутні будь-які сигнали, при цьому схема тепловиділення вимикається. Після періоду стимульованого розширення резонатора починається скорочення його завдяки охолодженню, результатом цього є рух моди у спектрі на екрані у зворотному напрямку - аж до моменту, коли положення моди та стробів знову будуть збігатися. Коли строби розташовані симетрично відносно спектральної лінії, напруги в каналах А і Б рівні, при зміщенні лінії відбувається і зміна напруг А та Б, і система стабілізації намагається повернути лінію назад у симетричне положення відносно стробів. Як тільки мода перетне середню лінію, спрацьовує компаратор-2 і процес повторюється як описано вище. Амплітуда розхитування частоти визначається інтенсивністю теплообміну та величиною перегріву корпуса резонатора відносно рівноважного стану. Саме ж положення стробів можна змінювати вздовж осі частот (або фази пилкоподібної напруги) і тим самим через систему зворотного зв'язку примусити генерувати лазер на будь-якій з дозволених частот у межах контуру підсилення.



Рис. 1. Функція розподілу інтенсивності випромінювання, яке пройшло через ІФП (суцільна крива), строби, відстань між якими 2*d* (штрих); *d* = 0 (суцільна лінія); *t* – ширина строба; 2γ – напівширина лінії

На наш погляд, оскільки контур лінії інтенсивності, сформованої ІФП, має майже плоску вершину, не раціонально конструювати строби впритул один до одного, як це запропоновано в роботі [10]. Дійсно, у цьому випадку при зміщенні частоти генерації різницевий сигнал у каналах мало змінюється, оскільки лінія поділу стробів рухається в області майже незмінної амплітуди. Сигнал керування формується як різниця двох великих сигналів, кожен з яких має деяку неінформативну добавку. Тобто, при однаковому різницевому сигналі збільшуються шуми мультиплікативного характеру, які підвищують поріг чутливості системи автоматичної підстройки частоти. Мультиплікативний шум визначається дробовими шумами (шуми Шотткі), залежно від типу приймача може змінюватися в широких межах і значно перевищувати адитивний шум, який у цьому разі можна не враховувати. Для оптимізації відношення сигнал/шум варто було б у кожному стробі (рис. 1) вирізати область сплощеної вершини лінії, тобто, утворити шпарину між стробами. Розмір шпарини 2*d* як і величина самих стробів *t* може бути розрахована для конкретного інтерферометра з врахуванням його апаратної функції. Для підтвердження вищенаведеного розглянемо приклад таких розрахунків.

Вважатимемо, що розподіл інтенсивності в інтерференційній картині, утвореній ІФП, описується формулою Ейрі [12]:

$$I(\phi) = \frac{I_0(1-r)^2}{(1-r)^2 + 4r\sin^2\frac{\phi}{2}},$$
(1)

де $I(\phi)$, I_0 – інтенсивності світла, що пройшло через ІФП, та падаючого світла відповідно; r – коефіцієнт відбивання дзеркал, ϕ – різниця фаз сусідніх інтерферуючих променів, $\phi = 4 \pi n h_N / c$, n – показник заломлення, h – товщина ІФП, ν – частота випромінювання (на рис. 1 наведено лише один *k*-й максимум). Повна ширина лінії на половині висоти визначається з очевидного рівняння, позначимо її 2 γ . Надалі використовуємо безрозмірні частотні інтервали, нормуючим множником для яких служить γ .

Величина сигналу в кожному з каналів реєстрації визначається інтегралом від інтенсивності світла в межах відповідного строба, тобто, положенням стробів Aта B відносно лінії розподілу інтенсивності в інтерференційній картині, утвореній ІФП. Строби мають однакову ширину t; при нульовому різницевому сигналі вони розміщуються симетрично відносно центра лінії; розмір шпарини між стробами позначимо 2d. Зміщення стробів т відносно їхнього симетричного положення відбувається внаслідок зміни частоти генерації лазера під впливом зовнішніх чи внутрішніх чинників. Сумарну інтенсивність у межах кожного строба $F_1(\tau, d, t), F_2(\tau, d, t)$ визначаємо як інтеграл:

$$F_{1}(\tau,d,t) = \int_{(d+\tau)\gamma}^{(d+\tau+t)\gamma} I(\phi) \, d\phi,$$

$$F_{2}(\tau,d,t) = \int_{(-d+\tau)\gamma}^{(-d+\tau)\gamma} I(\phi) \, d\phi.$$
(2)

Вхідним сигналом керування для системи ВЗЗ є різниця між сигналами стробів

$$F(\tau, d, t) = F_1(\tau, d, t) - F_2(\tau, d, t).$$
(3)

За різних ширин стробів t та різних шпарин між ними 2d залежно від зміщення т залежність різницевого сигналу $F(\tau, d, t)$ має специфічний хід та максимум, положення якого залежить від величин t та d. Існує оптимальне співвідношення між шириною строба t і його розташуванням відносно центра лінії інтенсивності d, при якому забезпечується максимальна чутливість системи ВЗЗ. Тому має сенс розглянути залежність різницевого сигналу в каналах від величини шпарини d. Виберемо зміщення між центром лінії розподілу інтенсивності і стробами, яке виникає в результаті зміни частоти випромінювання лазера, рівним, наприклад, τ = 0,03 γ; для ІФП з коефіцієнтом відбивання дзеркал 0,99, областю вільної дисперсії 6 ГГц, цьому τ відповідає значення приблизно 0,3 МГц. Якщо нормувати ці залежності на величину сигналу при d = 0, то виявляється, що існує критичне значення $d_{\kappa p}$, при перевищенні якого співвідношення між вказаними сигналами стає меншим за 1, а

тому використовувати значення $d > d_{\kappa p} \varepsilon$ недоцільним. Разом з тим чутливість системи зростає, якщо вибрати величину шпарини в межах $d_{\kappa p} > d > 0$. Величина різницевого сигналу $f(\tau, d, t)$ нормована на величину мультиплікативного шуму. Останній визначаємо за формулою $F_{u} = \varepsilon (F_1(\tau, d, t) + F_2(\tau, d, t))$, тобто, це є відношення сигнал/шум:

$$f(\tau, d, t) = F(\tau, d, t) / F_{u},$$
(4)

коефіцієнт є залежно від вибору приймача може змінюватися в широкому діапазоні, приймемо його рівним 10⁻³.



Рис. 2 Залежність відношення величини сигналів при певному *d* до величини сигналу при *d* = 0 від величини шпарини при τ = 0,01 γ та різних ширинах стробів *t*: *t* = 0,2 γ (кр.1); 0,5 γ (2); 1 γ (3); 1,5 γ (4)

Розрахунки показали, що, починаючи з певних значень d, відгук системи ВЗЗ більший для менших ширин строба (а значить, для меншого значення мультиплікативного шуму). Залежність величини сигналів $f(\tau, d, t)$ нормованої на величину сигналів $f(\tau, 0, t)$ має максимум, що спостерігається при розташуванні центрів стробів в області максимальної крутизни лінії (рис. 2), причому, "сплощена" вершина лінії має бути виключена. Зрозуміло, що при цьому величина зміщення краю строба відносно центра лінії залежить від ширини строба (див. максимуми на відповідних кривих рис. 2, де наведено розрахунок для $\tau = 0,01\gamma$). Аналогічні залежності для зміщень $\tau = 0,03\gamma$ та $\tau = 0,1\gamma$ при рівних ширинах стробів практично збігаються з такими для $\tau = 0,01\gamma$.

Отже, використовуючи запропонований алгоритм розрахунку, можна, враховуючи параметри конкретної установки, розрахувати оптимальну ширину стробів та розміщення їх відносно центра лінії з метою поліпшення співвідношення сигнал/шум та досягнення максимальної чутливості системи, а отже й точності вимірювання зміщення частоти генерації лазера.

1. Власов А.Н., Перебякин В.А., Поляков С.Ю., Привалов В.Е. Долговременная стабильность и воспроизводимость частоты Не-Ne лазера с внутренними зеркалами // Квантовая электроника, 1986. -T.13, № 2. -C. 320-325. 2. Ciddor C., Duffy K.. Two-mode frequencystabilised He-Ne (633 nm) lasers: studies of short- and long-term stability // J. Phys. E, Sci. Instrum., 1983. - Vol. 16, № 12. - P. 1223-1227. 3. Yokoyama Shuko, Araki Tsutomu, Suzuki Norichito. Intermode beat stabilized laser with frequency pulling // Appl. Opt., 1994. – Vol. 33, № 3. – P. 358–363. 4. *Yoshiko T.* Frequency Stabilization of Internal– Mirror He–Ne (λ = 633 nm) Lasers Using the Polarization properties // Japanese Journal of Applied Physics, 1980. – Vol. 19, N 11. - Р. 2181–2185. 5. Власов А.Н., Привалов В.Е. Воспроизводимость частоты терморегулированного Не-Ne-лазера при различных критериях начального прогрева // Приборы и системы управления, 1999. -№ 10. - C. 40-42. 6. Wysocki G., Abramski K.. Frequency stabilisation of twin orthogonal mode He-Ne laser // Optica Applicata, 2002. - Vol. 32, N 1-2. - Р. 207-213. 7. Конончук Г.Л., Стукаленко В.В. Вплив температури активного середовища на міжмодові інтервали газового лазера // Наукові записки НаУКМА, фіз.–мат. науки, 2002, № 1. – С. 83–90. 8. Копопсник G.L., Stukalenko V.V. Destabilizing factors in operation of short-cavity He-Ne laser // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.-2003. – Vol. 6, N 3. – Р. 365–369. 9. Гольдорт В.Г., Гончаров А.Н., Ом А.Э., Скворцов М.Н. Система стабилизации частоты лазера по склону полосы пропускания внешнего интерферометра // ПТЭ, 1989. – № 1.–С. 187–191. 10. Конончук Г.Л., Хоменко I.Є, Фа

УДК 532

рина Д.С. Свіп–лазер // Вісн. Київ. ун-ту. Серія фіз.-мат. науки, 1998, № 2. – С. 408–411. 11. *Конончук Г.Л., Стукаленко В.В., Фарина Д.С., Шинкар В.В.* Стабілізація частоти випромінювання лазера зовнішнім ІФП // Вісн. Київ. ун-ту. Серія фіз.-мат. науки, 1998. – № 4. – С. 268– 272. 12. *Королев Ф.А.* Теоретическая оптика. – М., 1966. – С. 415. **Надійшла до редколегії 12.10.04**

> О.М. Васильєв, канд. фіз.-мат. наук, доц., О.В. Чалий, д-р фіз.-мат. наук, проф.

УСУНЕННЯ СИНГУЛЯРНОСТЕЙ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СУМІШІ

Розглянуто проблему усунення сингулярностей у виразах для парних кореляційних функцій багатокомпонентної рідкої системи, що мають місце в рамках наближення Орнштейна – Церніке. Проаналізовано кілька підходів, які можуть використовуватися для вирішення даної проблеми.

In this paper problem is considered of elimination of singularities in expressions for pair correlation functions that appear within the Ornstein-Zernike approximation for multi-component liquid system. Several approaches are analyzed that can be used for solving this problem.

Вступ

Вирішення ряду проблем у статистичній теорії рідин пов'язане з розрахунком парних кореляційних функцій (КФ) [1]. Дуже часто з практичної точки зору вистачає асимптотичних наближень для КФ, які можуть бути отримані, якщо в рамках теорії Ландау врахувати доданок, що описує взаємодію флуктуацій, тобто використавши наближення Орнштейна – Церніке (ОЦ) [2–4]. Такі асимптотичні вирази визначають, як відомо, кореляцію на великих відстанях, у той час як для опису кореляцій на малих відстанях вони використовуватись не можуть, оскільки містять сингулярність у нулі [3, 5].

У роботі [3] запропоновано метод для усунення таких сингулярностей. Як вихідну було прийнято теорію ОЦ, а КФ визначались для однокомпонентної просторово необмеженої рідкої системи. Головна ідея методу полягала в тому, щоб звести інтегральне рівняння ОЦ до диференціального, потім, використовуючи короткодіючий характер прямої кореляційної функції (ПКФ), знайти асимптотичний вираз для КФ, після чого уточнити цей вираз за допомогою вихідного, інтегрального рівняння. Отриманий таким чином результат застосовний лише в околі критичного стану, оскільки таке припущення є суттєвим при його отриманні [3].

У ряді робіт цей метод отримав свій подальший розвиток [5–7]. Зокрема, було запропоновано використовувати при розв'язанні диференціального рівняння ОЦ як нульове наближення для ПКФ дельта-функцію Дірка [5, 7]. Крім того, метод було розширено на просторово обмежені системи різної геометрії [6, 7] а також бінарні рідкі системи, у тому числі і просторово обмежені [7]. При цьому широко застосовувались методи, розвинені в [8, 9] для просторово обмежених та бінарних систем. Такий підхід має ті переваги, що: по-перше, дозволяє отримати адекватний фізичний результат, а, по-друге, цей результат можна отримати без припущень про близькість системи до критичного стану.

У даній роботі розглядається проблема усунення сингулярностей КФ у випадку багатокомпонентної просторово необмеженої системи. Зокрема, вивчається питання про підстави для застосування як нульове наближення для ПКФ дельта-функцій. Крім того, згадана вище ітераційна процедура застосовується для отримання КФ багатокомпонентної системи, а результати порівнюються з іншими, отриманими в рамках альтернативних підходів до даної проблеми.

Вихідна модель

Розглянемо просторово необмежену рідку систему, що складається з *N* компонентів. КФ такої системи будемо шукати із системи інтегральних рівнянь ОЦ, а саме:

$$g_{ij}(r) = f_{ij}(r) + \sum_{k=1}^{N} \left\langle \rho_k \right\rangle \int f_{ik}(r_1) g_{kj}(\left| \vec{r} - \vec{r}_1 \right|) d\vec{r}_1 , \qquad (1)$$

де $g_{ij}(r)$ є КФ, що визначає кореляцію флуктуацій густини для компонент *i* та *j*, $f_{ij}(r)$ – відповідно ПКФ для тих самих компонент, $\langle \rho_k \rangle$ – середня густина компонента *k*, і всі індекси змінюються в межах від 1 до *N*. У цьому рівнянні зручно виконати нормування КФ і ПКФ на густину відповідно до співвідношень [7]:

$$g_{ij}(r) \rightarrow \frac{g_{ij}(r)}{\sqrt{\langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle}},$$
 (2)

$$f_{ij}(r) \rightarrow \frac{f_{ij}(r)}{\sqrt{\langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle}},$$
 (3)

після чого, використовуючи короткодіючий характер ПКФ, інтегральне рівняння (1) зводиться до диференціального, яке може бути записане в матричному вигляді так [7, 10]:

$$\Delta \hat{g}(r) - \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})\hat{g}(r) = -\hat{B}^{-1}\hat{f}(r).$$
(4)

Окрім матриць КФ $\hat{g}(r)$ і ПКФ $\hat{f}(r)$ використано матриці парних просторових моментів, які, для збереження симетрії вихідного інтегрального рівняння, мають комутувати між собою [7, 10]:

$$\hat{A} = \int \hat{f}(r) d\vec{r} , \qquad (5)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{3!} \int \hat{f}(r) r^2 d\vec{r}$$
 (6)

Одиничну матрицю рангу N позначено через \hat{E} . Якщо в рівнянні (4) перейти до представлення Фур'є, отримаємо для матриці КФ:

$$\hat{g}(q) = \left[\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})\right]^{-1} \hat{B}^{-1}\hat{f}(q).$$
(7)

Зрозуміло, що для визначення матриці $\hat{g}(q)$ необхідно знати матрицю $\hat{f}(q)$. Однак для початку як допоміжну задачу розглянемо таку, коли в правій частині рівнянні (4) замість $\hat{f}(r)$ стоїть дельта-функція (точніше, $\hat{E}\delta(r)$). Відповідний розв'язок позначимо як $\hat{G}(r)$, тобто за означенням покладаємо

$$\Delta \hat{G}(r) - \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})\hat{G}(r) = -\hat{B}^{-1}\delta(r) .$$
(8)

Тоді матриця $\hat{g}(r)$ пов'язана з $\hat{G}(r)$ у такий спосіб:

$$\hat{g}(r) = \int \hat{f}(r_1) \hat{G}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) d\vec{r}_1$$
, (9)

і відповідно

$$\hat{g}(q) = \hat{f}(q)\hat{G}(q).$$
(10)

Таким чином, $\hat{G}(r)$ є аналогом функції Гріна, що використовувалась, зокрема, у [8] при аналізі просторово обмеженої однокомпонентної системи. Отже, маємо

$$\hat{G}(q) = \left[\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})\right]^{-1} \hat{B}^{-1}.$$
 (11)

Ця матриця допускає представлення у вигляді [10]

$$\hat{G}(q) = \hat{B}^{-1} \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{S}_k}{q^2 + q_k^2}, \qquad (12)$$

де q_k^2 є власними числами матриці $\hat{B}^{-1}(\hat{E}-\hat{A})$. Матриці спектрального розкладу \hat{S}_k визначаються рівностями [10]

$$\hat{S}_{k} = \prod_{\substack{i=1,\\j\neq k}}^{N} \frac{\hat{E}q_{i}^{2} - \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A})}{q_{i}^{2} - q_{k}^{2}} \,.$$
(13)

З іншого боку, при отриманні диференціального рівняння використовувалось наближення перших двох парних просторових моментів ПКФ. У представленні Фур'є це наближення виглядає як [4]

$$\hat{f}(q) \quad \hat{A} - \hat{B}q^2 \,. \tag{14}$$

Тоді матриця $\hat{g}(q)$ може бути записана у вигляді:

$$\hat{g}(q) = -\hat{E} + \hat{B}^{-1} \sum_{k=1}^{N} \frac{(\hat{A} + \hat{B}q_k^2)\hat{S}_k}{q^2 + q_k^2} \,. \tag{15}$$

Перший доданок, тобто матриця $-\hat{E}$, після оберненого перетворення Фур'є призведе до появи дельта-функції, якою можна знехтувати, не обмежуючи при цьому фізичного змісту проблеми, оскільки ця сингулярність не впливає на наявність особливості у виразах для КФ. Другий доданок відрізняється від функціональної залежності $\hat{G}(q)$ лише матрицею-множником, тому якісно аналіз можна проводити, якщо взяти ПКФ у нульовому наближенні пропорційними дельта-функції. Отже, за таких обставин вважаємо

$$\hat{g}(q) = \hat{A}\hat{B}^{-1}\sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{S}_{k}}{q^{2} + q_{k}^{2}}.$$
(16)

Після оберненого перетворення Фур'є маємо

$$\hat{g}(r) = \hat{A}\hat{B}^{-1}\sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{S}_k \exp(-q_k r)}{4\pi r} \,. \tag{17}$$

Неважко збагнути, при *r* = 0 отримані вирази мають особливість. Така сама ситуація має місце і в випадку однокомпонентної чи бінарної рідини [3, 7]. Як уже зазначалось, для вирішення проблеми було запропоновано уточнити цей результат за допомогою інтегрального рівняння ОЦ [3, 5, 7].

Ітераційна процедура

Застосування описаної у вступі процедури до багатокомпонентної рідини дозволяє знайти перше наближення для КФ у вигляді

$$\hat{g}^{(1)}(r) = \hat{B}^{-1} \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{S}_k \left(\exp(-q_k r) - \exp(-\tilde{q}_k r) \right)}{4\pi r}, \quad (18)$$

де \tilde{q}_k^2 є власними числами матриці \hat{B}^{-1} . Елементарний аналіз показує, що такі вирази в нулі особливості не мають. Зокрема,

$$\hat{g}^{(1)}(r=0) = \hat{B}^{-1} \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{S}_k \left(\tilde{q}_k - q_k\right)}{4\pi} \,. \tag{19}$$

З фізичної точки зору вирази (18) є більш адекватними в порівнянні з (17). Однак це не єдиний спосіб усунення особливостей у виразах для КФ.

Врахування вищих моментів розкладу

З математичної точки зору проблема пов'язана з розбіжністю інтегралів від виразів, що визначаються співвідношенням (16), при оберненому перетворенні Фур'є на нескінченості при значенні r = 0. За великих значень q доданки в (16) мають асимптоти q^{-2} . Показника степеня 2 у знаменнику замало для забезпечення збіжності відповідного інтегралу. Тому природно виникає питання, чи не можна в якийсь спосіб уточнити наближення для КФ, щоб фур'є-образи КФ у нескінченості мали більш сильні асимптоти.

Найпростіший шлях полягає в тому, щоб врахувати при розкладі КФ у ряд Тейлора наступні ненульові доданки, після другого. Зокрема, при використанні наближення чотирьох моментів при розкладі в ряд Тейлора (тобто нульового, другого та четвертого, а непарні після інтегрування обертаються на нуль [3,4]) і наближення для ПКФ $\hat{f}(r) = \hat{A}\delta(r)$ як пробну функцію, отримаємо

$$\hat{g}(q) = \hat{B}^{-1}\hat{A}\left(\hat{E}q^2 + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) - \hat{B}^{-1}\hat{C}q^4\right)^{-1},$$
 (20)

де введено позначення для просторового моменту

$$\hat{C} = \frac{1}{5!} \int \hat{f}(r) r^4 d\vec{r} .$$
(21)

Тоді, оскільки

$$\left(\hat{E}q^{2} + \hat{B}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) - \hat{B}^{-1}\hat{C}q^{4}\right) = \hat{B}^{-1}\hat{C}\left(\hat{E}q^{2} - \hat{\gamma}_{1}\right)\left(\hat{\gamma}_{2} - \hat{E}q^{2}\right),$$
(22)

де використано матриці

$$\hat{\gamma}_{\alpha} = \frac{1}{2}\hat{C}^{-1}\hat{B} - (-1)^{\alpha}\hat{U}, \qquad (23)$$

 $\alpha = 1, 2$, а матриця \hat{U} задовольняє співвідношення

$$\hat{U}^2 = \hat{C}^{-1}(\hat{E} - \hat{A}) + \frac{1}{4}\hat{C}^{-2}\hat{B}^2, \qquad (24)$$

можемо представити фур'є-образ матриці КФ у вигляді

$$g(q) = -\hat{C}^{-1}\hat{A}\prod_{\alpha=1}^{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{\hat{S}_{k(\alpha)}}{q^{2}-q_{k(\alpha)}^{2}},$$
(25)

де матриці

$$\hat{S}_{k(\alpha)} = \prod_{\substack{i=1,\\i\neq k}}^{N} \frac{\hat{E}q_{i(\alpha)}^2 - \hat{\gamma}_{\alpha}}{q_{i(\alpha)}^2 - q_{k(\alpha)}^2}$$
(26)

є матрицями спектрального розкладу, а $q_{k(\alpha)}^2$ є власними числами матриці $\hat{\gamma}_{\alpha}$ ($\alpha = 1, 2$). У такому представленні КФ є лінійними комбінаціями доданків виду $\left((q^2 - q_{k(2)}^2)^{-1} - (q^2 - q_{k(1)}^2)^{-1}\right)$. Неважко показати, що після оберненого перетворення Фур'є такі вирази на нулі особливості не матимуть. Крім того, цілком природно припустити, що власні числа $q_{k(\alpha)}^2$ можуть мати різні знаки, що призведе до появи осциляторних доданків у виразах для КФ [4]. Такі осциляції описують молекулярну структуру КФ [4], що не завжди є прийнятним щодо статистичного аналізу.

Обмеження інтегралів

Інший ефективний метод полягає в обмеженні інтегралів при знаходженні КФ [11, 12]. Зокрема, при виконанні оберненого перетворення Фур'є верхня межа в відповідному інтегралі вибирається скінченною (хоча і великою). У цьому разі КФ будуть формуватись у вигляді лінійної комбінації доданків такого вигляду:

$$g(r) = \frac{1}{R} \int_{0}^{dR} \frac{k \sin(k)}{k^2 + R^2} dk , \qquad (27)$$

де використано нормовану на радіус кореляції $R_C = k^{-1}$ (k^2 – одне з власних чисел з набору $\left\{q_i^2, i=1..N\right\}$) відстань $R = r/R_C$, а параметр a визначає відношення радіуса кореляції до відстані, яка відповідає просторовому хвильовому вектору на верхній границі інтегралу і визначається розмірами частинок. Тобто, параметр a визначає, у скільки разів радіус кореляції більший за розмір частинки.





Вираз (27) можна досліджувати за допомогою методів асимптотичного аналізу, однак для отримання якісного результату достатньо обмежитись чисельними розрахунками. Вони показують, що при досить великому значенні параметра *а* (порядку 100) вираз (27) майже збігається з виразом для КФ, отриманим у першому розділі (рис. 1).

Якщо зменшувати параметр *a*, то в КФ з'являться флуктуації, що можна інтерпретувати як ефект скінченого розміру частинок, аналогічний до того, що має місце при врахуванні вищих доданків розкладу КФ в інтегральному рівнянні.

Висновки

Вище було коротко розглянуто підходи, що використовуються в теорії рідин у рамках теорії ОЦ для усунення особливостей у виразах для КФ. Порівнюючи їх, можна узагальнити, що врахування наступних, після другого, доданків при розкладі КФ у ряд Тейлора та обмеження інтегралів при розрахунку КФ зводять процедуру усунення сингулярностей до врахування скінченності розмірів частинок, з яких складається суміш. Це не завжди може бути прийнятним, особливо при дослідженні критичного тану речовини, коли єдиним характерним розміром системи вважається радіус кореляції [12, 13]. З іншого боку, при дослідженні критичних явищ у просторово обмежених системах розмір частинок може бути важливим фактором, що суттєво впливає на особливості критичних аномалій. Це стосується, у першу чергу, систем низьких розмірностей, наприклад таких, що складаються з кількох молекулярних прошарків.

Вирази, отримані в рамках ітераційної процедури, мають більш простий аналітичний вигляд, що особливо суттєво проявляється у випадку багатокомпонентної системи. Тому застосування цього методу, можна очікувати, є перспективним при вивченні систем такого класу.

```
1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. - М., 1978. - 395 с. 2. Ла-
ндау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М., 1976. - 593 с.
3. Мюнстер А. Теория флуктуаций: Термодинамика необратимых про-
цессов / Под. ред. Д.Н.Зубарева. - М., 1962. - С. 36. 4. Зубарев Д.Н.
Неравновесная статистическая термодинамика. - М., 1971. - 416 с.
5. Васильєв О.М., Чалий О.В. Кореляційні властивості просторово об-
межених в наближенні Мюнстера // УФЖ, 1998. - Т. 5. - С. 572.
6. Chalyi A.V., Vasil'ev A.N. Correlation properties, critical parameters and
critical light scattering in finite-size systems // J. Mol. Phys., 2000. - Vol. 84.
- P. 203. 7. Chalyi A.V. et al. Critical behavior of contined systems // Cond.
Mat. Phys. 2000. - Vol. 3. - P. 335. 8. Chalyi A.V., Chernenko L.M. Phase
transition in finite-size systems and synaptic transmission: Dynamical
Phenomena at Interfaces. Surfaces and Membranes. - NY. - 1993. - P.
457. 9. Chalyi A.V. Critical phenomena in finite-size systems // J. of Mol.
Liquids, 1993. - Vol. 58. - Р. 179. 10. Васильев А.Н. Парные корреляции
в многокомпонентной анизотропной жидкости // ТМФ, 2003. - Т. 135. -
С. 315. 11. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы
квантовой теории поля в статистической физике. – М., 1998. – 514 с. 12.
Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых
переходов. - М., 1982. - 382 с. 13. Анисимов М.А. Критические явления
в жидкостях и жидких кристаллах. - М., 1987. - 272 с.
```

Надійшла до редколегії 12.10.04

УДК 539.9

А.О. Косогор, студ., В.М. Князький, асп., В.А. Львов, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ДЕФОРМАЦІЇ НАДПРУЖНИХ МАРТЕНСИТІВ У РАМКАХ ТЕОРІЇ ЛАНДАУ

У рамках теорії Ландау з двокомпонентним параметром порядку вивчено надпружність аксіально стиснених мартенситів. З'ясовано, що характерна деформація індукованого механічним напруженням мартенситного перетворення та коефіцієнти пружності аустенітної й мартенситної фаз залежать від температури внаслідок пом'якшення пружного модуля зсуву в температурному інтервалі мартенситного перетворення. Показано, що деформація індукованого механічним напруженням мартенситного перетворення та коефіцієнт пружності мартенситу зменшуються, а пружний коефіцієнт аустеніту – збільшується зі зростанням температури сплаву. За допомогою експериментальної температурної залежності модуля зсуву сплаву Ni-Mn-Ga знайдено притаманні йому температурні залежності деформації мартенситного перетворення та пружних коефіцієнтів обох фаз.

A superelasticity of the axially compressed martensites has been studied in the framework of Landau theory with the twocomponent order parameter. A characteristic deformation of the stress-induced martensitic transformation and the stiffness coefficients of austenitic and martensitic phases are shown to be temperature-*dependent* due to the softening of the shear elastic modulus in the temperature interval of martensitic transformation. It has been shown, that the deformation of the stress-induced martensitic transformation and the stiffness coefficient of martensitic transformation. It has been shown, that the deformation of the stress-induced martensitic transformation and the stiffness coefficient of martensitic transformation strain and the stiffness coefficients are found for the *Ni-Mn-Ga* alloy using the experimental temperature dependence of the elastic modulus that is inherent to this alloy.

1. Вступ

Низці металевих сплавів притаманне структурне перетворення мартенситного типу, що виглядає як спонтанна деформація їх кристалічної гратки при охолодженні до температур, нижчих за температуру мартенситного перетворення. Це перетворення відбувається в певному інтервалі температур $T_{mf} < T < T_{ms}$, оскільки воно є фа

зовим переходом першого роду з аустенітної (зазвичай, кубічної) фази до мартенситної фази з більш низькою симетрією. Значній кількості бінарних мартенситних сплавів (таких як Cu–Al, Zn–Al, Ti–Ni та ін.), а також низці потрійних сплавних систем (наприклад, Cu–Al–Ni, Ti–Ni– Fe та Ni–Mn–Ga) притаманна надпружність, тобто, значна деформація під впливом відносно невеликого механічного навантаження, прикладеного до зразка, що перебуває в аустенітній фазі, за температури $T > T_{ms}$ [1] (див., також, оглядову статтю [2] та посилання в ній). Фізична причина надпружності сплавів полягає в їх аустенітно-мартенситному перетворенні під впливом одноосьового механічного навантаження. Таке перетворення називають прямим мартенситним перетворенням.

Надпружна поведінка сплавів вивчається в експериментах з одноосьового стискання або розтягнення зразка й характеризується серіями кривих на площині змінних напруження - деформація, знятих за різних температури. Типову значень серію пружнодеформаційних петель схематично показано на рис. 1 (експериментальні результати, одержані в ході циклів механічного навантаження – розвантаження сплаву Ni51.2Mn31.1Ga17.7, наведені в роботі [3]). Формальними параметрами, що характеризують надпружну поведінку сплаву, є деформація ε_M і коефіцієнти нахилів S_a та S_m початкового та кінцевого сегментів кривої навантаження. Оскільки в системі Ni-Mn-Ga відбувається мартенситне перетворення кубічної гратки на тетрагональну, характерна деформація мартенситного перетворення Ем дорівнює за порядком величини відношенню
 $(c-a_0)/a_0$, де a_0 - параметр кубічної ґратки (параметри тетрагональної гратки позначатимемо a і c).

раннах $\sigma = S_{a}\varepsilon$ $\sigma = S_{a}\varepsilon$ $\sigma = S_{m}\varepsilon$ ε_{M} Деформація

Рис. 1. Графічне зображення основних характеристик явища надпружності та деформаційних петель, знятих за температур *T*₁ < *T*₂ < *T*₃

Тепловиділення при мартенситному перетворенні перелічених вище надпружних сплавів є дуже малим (порядку 1-10 Дж/г). З огляду на малість тепловиділення та наявність підгрупового зв'язку між кристалографічними групами аустенітної та мартенситної фаз, властивості таких сплавів описують у рамках теорії фазових переходів Ландау, застосування якої дозволило побудувати фазові діаграми мартенситних перетворень на площині напруження - температура [4], [5]. Ці фазові діаграми складаються з ліній лабільності різних термодинамічних станів і застосовні до будьякого напруженого сплаву, якому притаманне кубічнотетрагональне мартенситне перетворення (додаткові пояснення надані в [4, 5]). Водночас, параметри, що характеризують надпружну поведінку мартенситів у рамках теорії Ландау, досі не досліджувалися, а визначалися графічно з експериментальних надпружних петель (як проілюстровано на рис. 1).

Мета даної роботи полягає в дослідженні за допомогою теорії Ландау температурної поведінки деформації мартенситного перетворення ε_M та коефіцієнтів пружності S_a і S_m кристалічної гратки в аустенітному і мартенситному станах відповідно.

2. Фероеластична модель мартенситного перетворення

Загальновідомо, що спільної згоди стосовно фізичної природи параметра порядку мартенситного перетворення не досягнуто. На цей час найбільш продуктивною стала фероеластична модель мартенситного перетво-

(7)

рення, в якій провідну роль відіграють лінійні комбінації складових тензора пружної деформації є_{іі}, що з них складається багатокомпонентний параметр порядку.

Кубічно-тетрагональне перетворення описують двокомпонентним параметром порядку, який традиційно позначають (и2, и3). За наявності механічних напружень о_{*ik*} модельний вираз для потенціалу Гіббса кубічної гратки має вигляд

$$G = c_2(T)(u_2^2 + u_3^2)/2 + a_4 u_3(u_3^2 - 3u_2^2)/3 + b_4(u_2^2 + u_3^2)^2/4 - (\sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3)/6,$$
(1)

де

$$u_{2} = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad u_{3} = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}$$

$$\sigma_{2} = \sqrt{3}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}), \quad \sigma_{3} = 2\sigma_{zz} - \sigma_{yy} - \sigma_{xx}, \quad (2)$$

 $c_2(T) = C'(T)/3$, C' – зсувний пружній модуль, що

критично залежить від температури, a_4 і b_4 – лінійні комбінації модулів третього та четвертого порядків, які вважають незалежними від температури.

Рівноважні значення пружних деформацій визначаються умовами

$$\partial G / \partial u_{2,3} = 0 \tag{3}$$

і, з огляду на температурну залежність модуля зсуву, виявляються функціями як температури, так і механічного напруження. Взаємозалежність деформацій, напружень і температури зразка є визначальною рисою мартенситних перетворень у сплавах Cu–Al, Zn–Al, Cu– Al-Ni, Ti-Ni-Fe, Ni-Mn-Ga та ін., тому ці перетворення називають термопружними і застосовують для їх теоретичного опису фероеластичну модель.

За відсутності механічного навантаження $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. Тоді з рівнянь (1), (3) випливає, що у випадку тетрагональної комірки з головною віссю z, паралельною до напрямку прикладення навантаження [001], значення лінійних комбінацій тензора деформацій дорівнюють

 $u_3 = u_0, \ u_2 = 0$,

де

$$u_0 = -(a_4 / 2b_4)[1 + \sqrt{1 - c_2(T) / c_t}].$$
 (5)

(4)

Тетрагональну гратку, що характеризується деформаціями (4), називають *z*-варіантом мартенситу.

Температури початку та завершення мартенситного перетворення задовольняють рівності $c_2(T_{ms}) = c_t$ і $c_2(T_{mf}) = 0$, відповідно; параметр c_t визначений як $c_t \equiv a_4^2 / 4b_4$. Враховуючи, що $u_0 \equiv 2(c/a-1)$, можна дістати вирази для лінійних комбінацій модулів пружності третього та четвертого порядків [6]

$$a_{4} = \frac{2}{3} \cdot \frac{C'(T_{ms})}{1 - c(T_{mf}) / a(T_{mf})},$$

$$b_{4} = \frac{1}{3} \cdot \frac{C'(T_{ms})}{\left[1 - c(T_{mf}) / a(T_{mf})\right]^{2}},$$
 (6)

що дозволяють знайти величини a_4 та b_4 за експериментальними значеннями параметрів гратки та модуля зсуву.

3. Температурна залежність деформації

мартенситного перетворення та коефіцієнтів пружності сплаву Ni-Mn-Ga

3.1. Механічне навантаження зразка вздовж [001] Коли стискаюча зовнішня сила прикладена до монокристалічного зразка вздовж кристалографічного напрямку [001] || z, то можна вважати, що лише σ_{zz} не дорівнює нулю [7] і лінійні комбінації тензора напруження дорівнюють $\sigma_2=0$, $\sigma_3=2\sigma_{zz}$. Оскільки для квазістехіометричних сплавів системи Ni-Mn-Ga справджується нерівність c/a < 1, стискаюче напруження викликає перетворення початкової (аустенітної) фази на zваріант мартенситу. У роботі [4] показано, що це перетворення відбувається в інтервалі напружень

де

$$\sigma_{\min}^{dl}(\theta) = -\frac{4}{27} (1 - \sqrt{1 - 3\theta/4})^2 (1 + 2\sqrt{1 - 3\theta/4}),$$

$$\sigma_{\max}^{dl}(\theta) = -\frac{4}{27} (1 + \sqrt{1 - 3\theta/4})^2 (1 - 2\sqrt{1 - 3\theta/4}).$$

Нерівності (7) обмежують область існування змішаного аустенітно-мартенситного стану на площині безрозмірних змінних

$$\sigma_{zz}^{dl} = \sigma_{zz} a_4 / 12c_t^2, \ \theta = c_2(T)/c_t.$$
(8)

Шляхом мінімізації потенціалу Гіббса знайдемо коефіцієнти пружності аустенітної та мартенситної фаз, що лінійно пов'язують пружну частину загальної деформації з прикладеним напруженням, тобто, означаються рівностями $\sigma = S_a \varepsilon$ в аустенітній та $\sigma = S_m \varepsilon$ у мартенситній фазах. Процедура мінімізації є дуже простою, оскільки з міркувань симетрії очевидно, що значення и2 дорівнює нулю як в аустенітній, так і мартенситній фазах, а отже, ці фази відрізняються лише значенням $-u_3 \equiv u = -3\varepsilon_{zz} \equiv 3\varepsilon > 0$. У такому разі умова (3) набуває вигляду

$$\partial G / \partial u = -c_2(T)u + a_4u^2 - b_4u^3 + \sigma/3 = 0,$$
 (9)

де $-\sigma_3 = -2\sigma_{zz} \equiv 2\sigma > 0$.

Розглянемо спочатку аустенітну фазу. У ній деформації мають суто пружній характер і в області напружень $2\sigma \ll 3u_0^2 a_4$ описуються рівняннями

$$u \approx \sigma [1 + \Delta(\sigma)] / 3c_2(T) , \qquad (10)$$
$$\Delta(\sigma) = \sigma [a_4 - b_4 \sigma / 3c_2(T)] / 3c_2^2(T) ,$$

яке в лінійному за напруженням наближенні зводиться до закону Гука $\sigma = S_a \varepsilon$ з коефіцієнтом пружності

$$S_a(T) = 9c_2(T) = 3C'(T)$$
. (11)

Вираз (11) одержано з урахуванням нерівності C' << C₁₁ + 2C₁₂, справедливої поблизу температури мартенситного перетворення.

Покажемо, що, наприклад, для сплаву Ni_{51,2}Mn_{31,1}Ga_{17,7} поправка сягає величини 0.2, коли напруження дорівнює "актуальному" (див. рис. 1) значенню 100 МПа.

Поблизу точки закінчення прямого мартенситного перетворення (ϵ_f, σ_f) розв'язок рівняння (9) можна представити у вигляді суми основних значень u^f, σ^f

та малих поправок $\sigma', u' = \tilde{S}_m^{-1} \sigma'$:

$$u = u^f + \tilde{S}_m^{-1} \sigma', \quad \sigma = \sigma^f + \sigma', \tag{12}$$

де

 $\sigma^f = -(12c_t^2 / a_4)\sigma_{\min}^{dl}.$ (13)

Поклавши
$$\sigma = 0$$
 з рівняння (9) знаходимо, що

$$\sigma^{f} = \Im[c_{2}(T)u^{f} - a_{4}(u^{f})^{2} + b_{4}(u^{f})^{3}].$$
(14)

(22)

(23)

Співвідношення (7), (13) та (14) визначають величину *u^f*. Враховуючи поправку σ' та вираз (14), дістаємо вираз

$$\tilde{S}_m = 3 \left[-a_4 u^f + 2b_4 (u^f)^2 + \frac{\sigma^f}{3u^f} \right].$$
 (15)

Як зазначалося вище, для досліджуваних сплавів виконується нерівність $C' << C_{11} + 2C_{12}$, яка обумовлює співвідношення $u' \approx 3\varepsilon$ та $u^f \approx 3\varepsilon^f$. Тоді з (15) випливає результат

$$S_m = 27 \left[-a_4 \varepsilon^f + 6b_4 (\varepsilon^f)^2 + \frac{\sigma^f}{9\varepsilon^f} \right].$$
(16)

Оскільки величини ε^f і σ^f залежать від температури, то коефіцієнт пружної жорсткості мартенситу S_m теж є функцією температури. Отже, величина деформації, що супроводжує мартенситне перетворення в механічно навантаженому зразку, має вигляд

$$\varepsilon_M(T) = \varepsilon_f(T) - S_m^{-1}(T)\sigma^f(T).$$
(17)

Рівняння (11), (16) та (17) дозволяють провести комп'ютерний розрахунок параметрів, що характеризують надпружну поведінку мартенситу, аксіально навантаженого в напрямку [001].

3.2. Механічне навантаження зразка вздовж [110]

При стисненні в напрямку [110] кубічна гратка монокристалу Ni–Mn–Ga перетворюється на суміш пружно деформованих *x*- та *y*-варіантів мартенситу, а *z*-варіант не виникає, оскільки c/a < 1. Відмінними від нуля компонентами тензора напруження є $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{xy} = -\sigma/2$ [7], де $\sigma > 0$ – абсолютна величина сили стискання, прикладеної до одиниці площі поверхні зразка. У цьому випадку $T = T_{mf}$, $\sigma_3 = \sigma$. Як показано в [4], замість першої із змінних (8) зручно ввести в розгляд безрозмірну величину $\sigma_{min}^{dl} = \sigma_{min}/24c^2$. (18)

$$\sigma_{110}^{dl} = \sigma a_4 / 24c_t^2 .$$
 (18)

Згідно з роботою [4] інтервал напружень, в якому відбувається мартенситне перетворення, задають нерівності

 $\tilde{\sigma}_{\min}^{dl}(\theta) < \sigma_{110}^{dl} < \tilde{\sigma}_{\max}^{dl}(\theta), \qquad (19)$

де

$$\tilde{\sigma}_{\min}^{dl}(\theta) = \theta - 1,$$

$$\tilde{\sigma}_{\max}^{dl}(\theta) = 24[1 - (\theta/8) - \sqrt{1 - \theta/4}].$$
(20)

Процедура визначення коефіцієнтів пружності при стисканні в напрямку [110] не відрізняється по суті від описаної в попередньому розділі, але формально ускладнена тим, що тепер обидві лінійні комбінації u_2 та u_3 не дорівнюють нулю. Умови екстремуму $\partial G / \partial u_2 = \partial G / \partial u_3 = 0$ можуть бути представлені у вигляді

$$\partial G / \partial u_3 = c_2(T)u_3 + a_4(u_3^2 - u_2^2)$$

$$+ b_4 u_3(u_3^2 + u_2^2) - \sigma / 6 = 0,$$

$$\partial G / \partial u_2 = c_2(T) - 2a_4 u_3$$

$$+ b_4(u_2^2 + u_2^2) = 0.$$
(21)

Як було показано в попередньому розділі, зв'язок між деформацією та напруженням, суворо кажучи, є нелінійним, але для знаходження коефіцієнтів пружності цю нелінійність можна не розглядати. Крім того, задача спрощується з огляду на нерівність $C' << C_{11} + 2C_{12}$, унаслідок якої суму діагональних складових тензора деформації можна вважати рівною нулю (оцінка показує, що $\varepsilon/\mathrm{Sp}\,\varepsilon \approx 9(C_{11} + 2C_{12})/C' >> 1$). У такому разі

$$S_a(T) = 12C'(T) = 36c_2(T)$$
.

Поблизу точки закінчення прямого мартенситного перетворення розв'язок рівняння (21) можна представити у вигляді, подібному до (12), а саме:

$$u_2 = u_2^f + u_2^r$$
, $u_3 = u_3^f + u_3^r$,
 $\sigma = \sigma^f + \sigma^r$,

де, згідно з (18), (20)

$$\sigma^f = (24c_t^2 / a_4)\sigma_{\max}^{dl}.$$
 (24)

Величини u_2^f та u_3^f пов'язані між собою співвідно-шенням

$$(u_2^f)^2 = (2a_4u_3^f - c_2(T))/b_4 - (u_3^f)^2$$
, (25)

де u_3^f є розв'язком рівняння

$$\sigma^f = 6(4a_4(u_3^f)^2 - 8c_tu_3^f + a_4c_2(T)/b_4).$$
 (26)

Це рівняння виходить із системи (21) у нульовому за добавками u_2 , u_3 , σ наближенні, якщо замість σ підставити до неї величину (24).

Коефіцієнт пружності мартенситу, означається рівністю $\sigma = S_m \varepsilon$, де $\varepsilon \equiv -(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$. Зваживши на малість величини Sp ε_{ik} , легко впевнитися, що $\varepsilon = u_3/6$. Підстановкою виразів (23) до системи рівнянь (21) і їх наступною лінеаризацією за добавками u_2 , u_3 , σ та з врахуванням виразів (25) та (26), дістаємо формулу для коефіцієнта пружності мартенситу

$$S_m = 288(a_4 u_3^f - c_t), \qquad (27)$$

який є функцією температури, з огляду на температурну залежність величини *u^f*, яка, у свою чергу, випливає із залежності пружного модуля зсуву *C* '(*T*).

Величина деформації ε_M , що супроводжує мартенситне перетворення в механічно навантаженому зразку, виражається рівнянням (17) з коефіцієнтом (27). Отже, ця величина також є функцією температури.

Важливо, що за теорією Ландау температурна залежність експериментально вимірюваних величин обумовлена фундаментальним ефектом пом'якшення модуля пружності С' у температурному інтервалі мартенситного перетворення, а модулі вищих порядків вважаються сталими. Більш того, постулюється, що складові тензора деформацій є справжнім параметром порядку мартенситного перетворення. Отже, теорія Ландау описує вплив температури на явище надпружності в максимально економний спосіб. Покажемо, що незважаючи на це, висновки теорії узгоджуються (принаймні, на якісному рівні) з наявними експериментальними даними.

4. Комп'ютерні обчислення

Вираз (6) дозволяє обчислити значення параметрів a_4 і b_4 . Температурна залежність модуля пружності C'(T), що входить у рівняння (1), була виміряна для сплаву Ni-Mn-Ga з $T_{ms} = 443$ К [3]. Для такого сплаву відомі також параметри гратки a = 0.6 і c = 0.54. Отже, розклад Ландау (1) є повністю визначеною функцією.

Для зручності розрахунків апроксимуємо експериментальну температурну залежність модуля пружності рівнянням

$$T(C') = 423.2359 - 2.47245C' + 1.49093C'^{2}$$

-0.25438C'^{3} + 0.01858C'^{4}, (28)

що забезпечує добре узгодження з експериментальними точками в потрібному діапазоні температур $T > T_{ms}$ (рис. 2).

Підставлення експериментальних значень параметрів гратки та модуля пружності в (6) дає значення $a_4 = 53.89$ ГПа та $b_4 = 269.4$ ГПа.

Температурні залежності пружних коефіцієнтів, побудовані з використанням формул (11), (16) та апроксимованого модуля пружності для випадку механічного навантаження вздовж [001], представлені на рис. З. Коефіцієнт пружності аустеніту зростає при віддаленні від точки початку мартенситного перетворення T_{ms} , що пов'язано зі стабілізацією аустенітної фази, а коефіцієнт пружності мартенситу зменшується через посилення нестабільності мартенситної фази.



Рис. 2 Експериментальна (кільця) та апроксимована формулою (26) (лінія) температурні залежності модуля пружності сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7} з температурою початку МП 443 К



Рис. 3 Температурні залежності коефіцієнтів пружності аустеніту (S_a) та мартенситу (S_m), розраховані для сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7}, механічно навантаженого вздовж [001]

Знайдена функція $S_m(T)$ уможливлює розрахунок найбільш важливої з погляду експериментальних досліджень та практичних застосувань величини деформації мартенситного перетворення $\varepsilon_M(T)$ (рис. 4).

Розрахована величина показує явну тенденцію до зменшення характерної деформації індукованого зовнішньою силою мартенситного перетворення при зростанні температури. Ця тенденція спостерігалася експериментально при дослідженні ефекту надпружності в різних системах сплавів (див., наприклад, [3], [8]) і інтерпретувалася як неможливість здійснення на практиці повного перетворення аустеніту на мартенсит шляхом прикладення зовнішньої сили. Проведені розрахунки ставлять таку інтерпретацію під сумнів. Вони показують, що зменшення деформації пов'язане зі зміною положення мінімумів потенціалу Гіббса при зміні температури системи. Ця зміна обумовлена, насамперед, відомим ефектом пом'якшення пружного модуля в околі температури фероеластичного фазового переходу.



Рис. 4. Залежність величини деформації МП від температури, розрахована для сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7}, механічно навантаженого вздовж [001]

Звернемося до випадку, коли зовнішня сила прикладена до експериментального зразка вздовж кристалографічного напрямку [110]. Температурні залежності пружних коефіцієнтів, побудовані з використанням формул (22), (27) та апроксимованого модуля пружності, показані на рис. 5. Як і в попередньому випадку, коефіцієнт пружності аустеніту при віддаленні від температури початку мартенситного перетворення зростає, а коефіцієнт пружності мартенситу – зменшується.



Рис. 5 Температурні залежності коефіцієнтів пружності аустеніту та мартенситу, розраховані для сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7}, механічно навантаженого вздовж [110]

Величина деформації мартенситного перетворення $\varepsilon_M(T)$ (рис. 6), розрахована для випадку механічного навантаження вздовж [110] зменшується при зростанні температури.





5. Висновки

З огляду на загальний характер теорії Ландау, проведене для сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7} теоретичне дослідження параметрів деформації надпружних мартенситів дозволяє зробити висновки, справедливі також і для інших термопружних мартенситів.

1. Величина деформації, індукованої одноосьовим механічним навантаженням у ході мартенситного перетворення істотно відрізняється від спонтанної деформа-

УДК 539.18

ції, яка виникає при охолодженні сплаву до температур, нижчих за температур мартенситного перетворення.

 Величина деформації мартенситного перетворення, виміряна при навантаженні зразка вздовж напрямку [001], приблизно в чотири рази перевищує деформацію, що вимірюється при навантаженні вздовж [110].

 Коефіцієнт пружності аустенітної фази зростає при віддаленні температури сплаву від температури мартенситного перетворення, що віддзеркалює поступову стабілізацію цієї фази.

4. Коефіцієнт пружності індукованої напруженням мартенситної фази зменшується при підвищенні температури сплаву, з огляду на віддалення від температурного інтервалу стабільності цієї фази.

Зроблені висновки узгоджуються з результатами експериментів [3], проведених нещодавно для сплаву Ni_{51.2}Mn_{31.1}Ga_{17.7}.

1. Chang L.C. and Read T.A. Trans AIME. – 1951. – Vol. 191. –P. 47–55. 2. Delaey L. Diffusionless transformations, in Phase Transformations in Materials / Ed. by G.Kostorz (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1991) P. 339–404. 3. Chernenko V.A., L'vov V.A. // J. Pons and E.Cesari American Institute of Physics, 2003. – Vol. 93. – P. 2394–2399. 4. Gomonaj E.V., L'vov V.A. Martensitic phase transition with twocomponent order parameter in a stressed cubic crystal // Phase Transitions, 1994. – Vol. 47. – P. 9–21. 5. L'vov V.A., Chernenko V.A., Cesari E. and Pons J. Thermodynamics of thermoelastic transformations: Experiment and theory // Recent Res. Devel. Mat. Sci. Eng., ISBN: 81-7995-057-X, 2002. – Vol. 1. – P. 673–733. 6. Kniazkyi V.M., L'vov V.A. Landau theory describing the superelasticity of martensitic alloys, in press. 7. Ландау Л.Д., Лифшиц E.M. Теория упругости. – M.: Hayka, 1987. – C. 58–59. 8. Otsuka K. and Wayman, C.M. Shape memory materials / Ed. by K.Otsuka and C.M.Wayman, Cambridge University Press, 1998. –P. 27–36.

Надійшла до редколегії 12.10.04

В.П. Кошеленко, наук. співроб.

МОДИФІКОВАНА СТАТИСТИЧНА МОДЕЛЬ АТОМНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

На основі поправки до способу підрахунку кількості станів у фазовому просторі шляхом послідовного виключення "власної" енергії електронів і введення граничних умов на межі застосовності квазікласичного наближення в кулонівському потенціалі модифікована статистична модель атома Томаса–Фермі–Дірака. Отримано рівняння для потенціалу електронів в атомі (іоні). У модифікованій моделі електронна густина дорівнює нулю на межі та скінченна на ядрі. Від'ємний іон стійкий. Ефективність модифікації демонструється добрим збігом повної енергії, яка розрахована для ряду атомів з їх повною енергією Хартрі–Фока.

On the basis of the amendment to a way of calculation of number of conditions in phase space, consecutive exception of "own" energy electrons and the task of boundary conditions for border of applicability quasiclassic approach in Koulon potential modifies statistical model of atom of Thomas–Fermi–Dirac. The equation for potential electrons in atom (ion) is received. In the modified model the electronic density addresses in zero on border and is final on a nuclear. The negative ion is steady. Efficiency of updating is shown good concurrence of the full energy calculated for of some atoms from them Hartry–Fock full energy.

Вступ

Атом у статистичній моделі Томаса – Фермі – Дірака (ТДФ) будується на описі електронів в атомі як газу вільних Фермі-частинок при нульовій температурі. Взаємодія електронів один з одним враховується введенням потенціалу, який узгоджений з електронною густиною рівнянням Пуассона. Обмінна поправка при цьому обчислюється з використанням плоских хвиль як хвильових функцій одноелектронних станів [1, 2].

Не описуючи осциляцій у просторовому розподілі електронної густини, модель все ж дозволяє отримати добре наближення до самоузгодженого потенціалу, що випливає з порівняння хвильових функцій і власних значень енергії одноелектронних станів, які розраховані методом Хартрі – Фока (ХФ), з результатами, отриманими при використанні в рівнянні Шредінгера моделі ТДФ [3]. Відмінності відносно невеликі, оскільки потенціал слабкочутливий до деталей просторового розподілу електронної густини внаслідок суттєво нелокального зв'язку з нею.

Повільний спад радіальної густини заряду поблизу ядра в моделі ТДФ (~ $r^{1/2}$ замість ~ r^2 за ХФ) веде до

нескінченно великого поля електронної хмари в центрі атома ($E_e \sim r^{-1/2}$ замість $\sim r$). Це завищує ступінь екранування поля ядра, унаслідок чого, власні значення енергії одноелектронних станів, які розраховані з використанням у рівнянні Шредінгера потенціалу ТДФ, є заниженими (за модулем) на 1-2 % у порівнянні з розрахованими за методом ХФ [2, 3]. Повна енергія атома в моделі ТДФ завищена на 20–30 % [4, 5]. Електронна густина на межі атома завищена, відмінна від нуля та однакова для всіх атомів та іонів.

Вважається за можливе покращити результати, що одержують при використанні атомного потенціалу статистичної моделі, шляхом уточнення самої моделі ще до введення квантових поправок, які розглянуті, наприклад, у роботах [4–6].

Модель та рівняння для потенціалу електронної хмари в атомі (іоні)

Будемо виходити з того, що електронам в атомі, які мають від'ємну повну енергію, більше відповідає уявлення про газ фермі-частинок, які квазівільно рухаються в обмеженій області простору. У такій системі не існує станів з імпульсом $\hbar k_m = 0$, у той час як вільним електронам у

моделі ТДФ доступні стани з імпульсом $\hbar k_m = 0$.

Оскільки кількість станів у фазовому просторі визначається у квазікласичному наближенні як і кількість типів власних коливань електромагнітного поля [7], використаємо поправку, введену в [8, 9] для підрахунку кількості станів поля у сферичному резонаторі з ідеально відбиваючими стінками. Тоді,

$$N = \int \rho(r) dv = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int_{k_m}^{k_F} 4\pi k^2 \left[1 - \left(\frac{k_m}{k}\right)^2 \right] dk dv .$$
 (1)

Звідси зв'язок між імпульсом Фермі $\hbar k_F$ та електронною густиною $\rho(r)$:

$$3\pi^{2}\rho = \left(k_{F}^{3} - k_{m}^{3}\right) - 3k_{m}^{2}\left(k_{F} - k_{m}\right).$$
 (2)

Повну енергію атома виразимо через "густину" кінетичної E_{kd} і потенціальної E_{pd} енергій з врахуванням обмінної поправки E_{ad} :

$$E = \int \left[E_{kd} + E_{pd} + E_{od} \right] dv , \qquad (3)$$

$$E_{kd} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k_m}^{k_F} \frac{h^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 \left[1 - \left(\frac{k_m}{k}\right)^2 \right] dk , \qquad (4)$$

$$E_{pd} = -e^2 \frac{z}{r} \rho(r) - e^2 \frac{\sigma_e}{2} V_e(r) \rho(r), \qquad (5)$$

$$E_{od} = e^2 \frac{\sigma_{oc}}{2} V_o(r) \rho(r) , \qquad (6)$$

де $eV_e(r) = -e \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv'$ – потенціал N електронів з

просторовим розподілом густини заряду $e \rho(r)$, а $e V_o$ ефективний обмінний потенціал.

Статистичне представлення обмінного потенціалу не забезпечує автоматичного виключення густини "власної" електростатичної енергії електронів, як у гамільтоніані ХФ, куди відповідний оператор входить з протилежними знаками в енергію взаємодії електронів один з одним та фоківське обмінне доповнення до неї. Тому середня "власна" енергія електронів

$$E_{S} = \frac{e^{2}N}{2} \int \frac{\rho_{e}\left(\vec{r}\right)\rho_{e}\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} dv dv',$$

 $(
ho_e =
ho / N)$ у якійсь мірі виключається з (5) і (6) в явному вигляді введенням фактору σ_{ee} та σ_{oe} ($\sigma_{ee} = \left[1 - N^{-1}\right]$ фактор Фермі – Амальді [1]).

Оцінимо σ_{oe} виходячи з того, що обмінна енергія представляється сумою обмінних енергій двох груп електронів, у кожну з яких входять електрони з однаковими спінами. Для вільних електронів повна (включаючи власну) обмінна енергія E_{op} [1, 10]

$$E_{op} = -e\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \left[\rho^{4/3}\left(1\right) + \rho^{4/3}\left(2\right)\right] dv, \tag{7}$$

де $\rho(1)$ та $\rho(2)$ електронні густини першої й другої груп. Вважаючи, що в групах $N_1 = \eta_1 N$ та $N_2 = \eta_2 N$ електронів, відповідно, для однорідної в об'ємі $(4/3)\pi r_0^3$ густини електронного газу отримаємо

$$E_{op} = -e\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{N}{r_0} N^{1/3} \left[\eta_1^{4/3} + \eta_2^{4/3}\right].$$

Власна енергія електронів у тому самому наближенні:

$$E_{S} = e^{2} \frac{3}{5} \frac{N}{r_{0}} \cong -N^{-1/3} \left[\eta_{1}^{4/3} + \eta_{2}^{4/3} \right]^{-1} E_{op} \,.$$

Обмінна енергія за винятком "власної" $E_o = E_{op} - E_S = \sigma_{oe} E_{op}$, де

$$\sigma_{oe} = 1 - N^{-1/3} \left[\eta_1^{4/3} + \eta_2^{4/3} \right]^{-1}; \quad \eta_1 + \eta_2 = 1$$

Ефективний обмінний потенціал $eV_o(r)$, який входить у (6), отримується усередненням ефективного обмінного потенціалу $eV_{ok}(r)$ [2] для електрона з імпульсом $\hbar k$ за всіма електронами з імпульсами від $\hbar k_m$ до $\hbar k_F$.

$$V_{0}(r) = \left(\int_{k_{m}}^{k_{F}} V_{ok}(r) d^{3}\vec{k} \right) / \left(\int_{k_{m}}^{k_{F}} d^{3}\vec{k} \right).$$
(8)

При цьому V_{ok} вводиться аналогічно тому, як це зроблено в [2, 4], з тією відмінністю, що при виведенні виразу для V_{ok} інтегрування за імпульсами проводиться не від $\hbar k_m = 0$, а від $\hbar k_m \neq 0$ до $\hbar k_F$. Крім того, у малій обмінній поправці припустима заміна фактора $\left[1 - (k_m / k)^2\right]$, який фігурував у (1) і (2), середнім у просторі імпульсів значенням

$$\begin{split} &(\gamma) = \left(\int_{k_m}^{k_F} k^2 \left[1 - \left(k_m / k\right)^2\right] dk\right) / \left(\int_{k_m}^{k_F} k^2 dk\right) = 1 - \frac{3\gamma^2}{1 + \gamma + \gamma^2} \,. \\ &\text{ Todi } V_{ok} = \frac{2}{\pi} k_F \quad (\gamma) F_k \left(\eta, \gamma\right), \\ &F_k \left(\eta, \gamma\right) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} - \frac{\gamma}{2} + \frac{\eta^2 - \gamma^2}{4\eta} \ln \frac{\eta + \gamma}{\eta - \gamma}; \\ &\gamma = \frac{k_m}{k_F}; \quad \eta = \frac{k}{k_F} \\ &\text{ Усереднення (8) дає} \\ &V_o \left(r\right) = \frac{3}{2\pi} k_F \left(r\right) F_k \left[\gamma(r)\right], \end{split}$$

де

$$F(\gamma) = \frac{(\gamma)}{1 - \gamma^{3}} \left[1 - \gamma - \gamma^{3} + \gamma^{4} + \frac{(1 - \gamma^{2})^{2}}{2} \ln \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right].$$
 (9)

При $k_m = 0$, тобто в моделі ТДФ, $eV_o(r)$ збігається з ефективним обмінним потенціалом, запропонованим Слетером як статистичний еквівалент фоківського доповнення до рівнянь Хартрі. Слабка залежність фактору $F[\gamma(r)]$ від r в області, де зосереджена більша частина електронів атома, дозволяє в інтегралі $\int E_{od}(r) dv$, який входить у (6), замінити функцію $F(\gamma)$ її значенням у точці $\gamma = \gamma_S = \frac{k_m}{k_{FS}}$. При цьому ефективне середнє значення імпульсу Фермі k_{FS} знайдемо з (2), замінивши ρ на ρ_S . Значення ефективної середньої густини ρ_S можна оцінити з врахуванням того, що половина електронів в атомі (N/2) у моделі Томаса – Фермі зосереджена у сфері радіуса [7]:

$$R_{ef} = -\frac{3}{2}a_0 \frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{7/3}} \frac{N^{2/3}}{Z}; a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$
 — борівський

радіус.

Тоді ,
$$\rho_S = \frac{N}{2} \frac{3}{4\pi R_{ef}^3} = \frac{128}{81\pi^3 a_0^3} \frac{Z^3}{N}$$
. З (2) знайдемо γ_S :

$$E = \int dv \left\{ \frac{a_0 e^2}{2\pi^2} \left[\frac{k_F^5}{5} - \frac{k_m^2 k_F^3}{3} + \frac{2}{15} k_m^5 \right] - \frac{Z e^2}{r} \rho + \frac{\sigma_e e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dv' - \frac{3\sigma_o e^2}{4\pi} k_F \rho \right\}; \ \sigma_0 = \sigma_0$$

Варіюючи енергію за густиною ρ з врахуванням (2) та додаткової умови $N = \int \rho dv$, отримаємо зв'язок імпульсу Фермі $\hbar k_F$ з потенціалом електронної хмари $V_e(r)$, який забезпечує екстремум функціонала (10):

$$\tilde{k}_F^3 - \tilde{k}_F^2 \frac{2}{\pi} Q + 2\tilde{k}_F \tilde{V}(r) + \tilde{k}_m P(\tilde{V}) = 0, \qquad (11)$$

$$k_F = a_0 k_F; \quad k_m = a_0 k_m; \quad Q = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 n_m}{\pi};$$
$$P = 2\tilde{V} + \frac{3\sigma_0 \tilde{k}_m}{\pi}; \quad \tilde{V} = -\left[\frac{Z}{r} + \sigma_e V_e(r)\right] a_0 + \lambda - \frac{\sigma_0 \tilde{k}_m}{\pi}.$$

Невизначений множник Лагранжа λ знайдемо з вимоги обернення на нуль електронної густини на межі атома (іона) $\rho(r_0) = 0$. Із (2) випливає $\tilde{k}_F(r_0) = \tilde{k}_m$, а з (11)

$$\lambda = a_0 \left[\frac{Z}{r_0} + \sigma_e V_e(r_0) \right] - \frac{\tilde{k}_m^2}{2} + \frac{3\sigma_0}{4\pi} \tilde{k}_m$$

Рівняння для сферично симетричного потенціалу $V_e\left(r
ight)$ випливає з рівняння Пуассона

$$\frac{1}{r}\frac{d^{2}(rV_{e})}{dr^{2}} = 4\pi\rho,$$
 (12)

в якому електронна густина виражається через потенціал $\tilde{V}(r)$ розв'язком рівняння (11) з врахуванням (2). З усіх дійсних розв'язків кубічного рівняння (11) обираємо розв'я-

зок, який забезпечує неперервність
$$\rho \lfloor V(r) \rfloor$$
 і $\frac{dr}{dr}$
 $\tilde{k}_F = \frac{2Q}{3\pi} + \sqrt{2\Psi}K(\Psi)$, (13)
 $\Psi = \frac{2}{3\pi^2}Q^2 - \tilde{V}(r)$

Враховуючи (2) та вводячи безрозмірні змінні

$$X = \frac{r}{ba_0}; \ \Phi = \frac{r\Psi}{a_0 Z}; \ \Phi_e = \frac{rV_e}{Z}; \ b = 2^{-7/3} Z^{-1/3} (3\pi)^{2/3}, (14)$$

де eZ – заряд ядра, перепишемо (12) у вигляді

$$\frac{1}{X}\frac{d^{2}\Phi_{e}}{dX^{2}} = \Im(X) - \Im(X_{0}), \qquad (15)$$
$$\Im(X) = f^{3}(X) - 3f^{2}(X_{0})f(X); \quad f(X) = \beta + \sqrt{\frac{\Phi}{X}}K(X),$$

$$\begin{split} \frac{k_m}{k_{FS}} &= \gamma_S = \frac{1}{2f_1}; \quad f_1 = \begin{cases} ch \frac{\varphi_1}{3} & \text{при} \quad q_1 > 1\\ \cos \frac{\varphi_1}{3} & 0 \le q_1 \le 1\\ \cos \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi_1}{3}\right) & q_1 \le 0 \end{cases} \\ q_1 &= \frac{3\pi^2}{3k_m^3} \rho_S - 1; \quad \begin{array}{c} \varphi_1 &= \operatorname{arch} |q_1| & \operatorname{при} \quad |q_1| \ge 1\\ \varphi_1 &= \operatorname{arcos} |q_1| & |q_1| < 1 \end{cases} \end{split}$$

Із врахуванням наведеного вище, повна енергія електронів в атомі

Тут:

$$g = -\frac{3}{2\pi} (\sigma_0 + \pi \tilde{k}_m) \frac{\alpha \frac{\Phi(X)}{X} - d}{\left(\alpha \frac{\Phi(X)}{X}\right)^{3/2}}; \quad \varphi = \arccos|g|;$$

$$\alpha = \frac{Z}{b}; \quad \beta = \beta_0 \left(\sigma_0 - \frac{\pi \tilde{k}_m}{2}\right); \quad \beta_0 = (6\pi Z)^{-2/3};$$

$$\Phi(X) = 1 + \sigma_e \Phi_e(X) + \left[\frac{\Phi(X_0)}{X_0} - \frac{Z - N + 1}{ZX_0}\right] X;$$

$$d = \frac{\frac{2}{9\pi^2} Q^3 + \frac{\tilde{k}_m}{\pi} Q^2 + \frac{9}{4} \tilde{k}_m^2 \left(Q + \frac{\pi \tilde{k}_m}{2}\right)}{Q + \frac{3}{2} \pi \tilde{k}_m}; \quad Q = \sigma_0 \left(1 - \frac{\tilde{k}_m}{\pi}\right)$$

причому, як випливає з (14), (13) та (11):

$$\frac{\Phi(X_0)}{X_0} = \frac{1}{\alpha} \left| \frac{2\sigma_0^2}{3\pi^2} + \frac{2}{3}\tilde{k}_m^2 - \frac{5\sigma_0}{12\pi}\tilde{k}_m \right|.$$

Мінімальний імпульс $\hbar k_m$ визначається розмірами

(r₀) статистичного атома (ioнa) і вважається рівним мінімальному імпульсу електрона у сферично симетричній прямокутній потенційній ямі

$$k_m = \frac{\pi}{r_0}$$
, або $\tilde{k_m} = \frac{\pi}{bX_0} = \frac{\pi}{r_0} a_0$

Формулюючи граничні умови до рівняння (15), варто мати на увазі, що порушення критерію можливості застосовування квазікласичного підходу поблизу ядра та на межі атома веде до суттєво різних наслідків. Якщо відносна похибка у визначенні електронної густини нескінченна як поблизу ядра, так і на межі статистичного атома, то абсолютна похибка нескінченна в першому та мала в другому випадках. Тому, вважається доцільним відмовитись від прямого використання (15) в області ($r \le r_i$), де не можна застосовувати квазікласичне наближення, сформулювавши граничну умову на "межі" r_i [7] застосовності квазікласичного підходу в кулонівському потенціалі

$$r_i = \frac{a_0}{Z}$$
або $X_i = \frac{1}{bZ} = 8\beta_0$

При цьому електронну густину поблизу ядра $(r < r_i)$ екстраполюємо рядом Тейлора з області довіри до квазікласики $(r \ge r_i)$. Для забезпечення скінченності й неперервності ρ та $d\rho/dr$ в усій області локалізації електронної хмари $(0 \le r \le r_0)$ достатньо обмежитись двома членами розкладу. Таким чином, при $X \le X_i$

Підстановкою (16) у (17) отримаємо умову, за якої

$$-\frac{dV_e}{dX}\Big|_{X=0} = E_e(0) = 0,$$

 $\Phi_{e}(X_{i}) - \Phi_{e}'(X_{i})X_{i} + \frac{5}{12}\Phi_{e}''(X_{i})X_{i}^{2} - \frac{1}{12}\Phi_{e}'''(X_{i})X_{i}^{3} = 0.$ (18)

Дві інші умови виражають вимоги неперервності поля й потенціалу на межі атома (іона)

$$\Phi_{e}(X_{0}) = -\frac{N}{Z}; \quad \Phi_{e}'(X_{0}) = 0.$$
(19)

Таким чином, розв'язок задачі про атомний потенціал у запропонованому варіанті статистичної моделі зводиться до знаходження такого радіуса X_0 атома (іона) при якому $\Phi_e(X)$, задовольняючи рівняння (15) в області $X_i \leq X \leq X_0$, набуде на її межах (X_i, X_0) значення, які задані співвідношеннями (18), (19).

Закінчення

Оскільки розв'язок $(\tilde{k}_F(r) \ge \tilde{k}_m)$ рівняння (11), що забезпечує неперервність $\rho(r) \ge \rho(r_0) = 0$, можливий лише для $\tilde{k}_m \ge \frac{9\sigma_0}{8\pi}$, максимальний радіус від'ємного іона, при прийнятому вище \tilde{k}_m , обмежений умовою $\frac{r_0}{a_0} \le \frac{8\pi^2}{9\sigma_0}$. Останнє обмежує заряд [-(N-Z)] від'єм-

ного іона. При надлишковому заряді $(N-Z) \approx 1e$ вільний іон можна вважати стійким. Наведемо зв'язок деяких характеристик статистичного атома з розв'язками Φ_e рівняння (15). Сумарний потенціал ядра та електронів:

$$V(r)\frac{a_0}{e} = \alpha \left[\frac{1}{X} + \frac{\Phi_e}{X}\right]; \quad \Phi_e(X) < 0$$

В області $0 \le X \le X_i$ з врахуванням (17) та (18) $\Phi_{-}(X) = A_i X + A_2 X^3 + A_3 X^4$, де

$$A_{1} = \Phi_{e}'(X_{i}) - \frac{2}{3} \Phi_{e}''(X_{i}) X_{i} + \frac{1}{6} \Phi_{e}'''(X_{i}) X_{i}^{2},$$

$$A_{2} = \frac{1}{3} \left[\frac{\Phi_{e}''(X_{i})}{X_{i}} - \frac{1}{2} \Phi_{e}'''(X_{i}) \right],$$

$$A_{3} = \frac{1}{12} \left[\frac{\Phi_{e}'''(X_{i})}{X_{i}} - \frac{\Phi_{e}''(X_{i})}{X_{i}^{2}} \right].$$
(20)

Радіальна електронна густина ρ_R та густина ρ:

$$\rho(X) = \rho(X_i) + \rho'(X_i)(X - X_i).$$

Така ж процедура щодо потенціалу електронної хмари

$$a_0 V_e(r) = \alpha \frac{\Phi_e(X)}{X}$$
(16)

при врахуванні вищевисунутих вимог до густини заряду, змушує враховувати чотири члени розкладу. Тому в області $0 \le X \le X_i$

$$(X_i)(X - X_i)^2 + \frac{1}{6}V_e^{m}(X_i)(X - X_i)^3.$$
 (17)

$$a_{0}\rho_{R} = a_{0}4\pi r^{2}\rho(r) = \alpha X \Phi_{e}''(X) = \alpha [\Im(X) - \Im(X_{0})]X^{2};$$
$$a_{0}^{3}\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{Z}{h^{3}} \frac{\Phi_{e}''}{X}$$

Імпульс Фермі:

$$\hbar k_F(r) = \frac{\hbar}{a_0} \sqrt{2\alpha} f(X)$$

В області $0 \le X \le X_i$ з врахуванням (20): $a_0 \rho_R = \alpha [6A_2 + 12A_3X] X^2;$

$$\tilde{k}_{F} \cong \sqrt{2\alpha} \left[6A_{2} + 12A_{3}X \right]^{1/3} + \frac{\tilde{k}_{m}^{2}}{\sqrt{2\alpha}} \left[6A_{2} + 12A_{3}X \right]^{-1/3},$$

$$a_{o}^{3}\rho = \frac{\alpha}{4\pi b^{2}} \frac{1}{X} \Phi_{e}''(X) = \frac{\alpha}{4\pi b^{2}} \left[6A_{2} + 12A_{3}X \right].$$

Повна енергія атома (в атомних одиницях $\frac{e^2}{a_0}$):

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

де

$$E_{1} = \frac{3}{5} E_{0} \int_{0}^{X_{0}} X^{2} \left[f^{5}(X) - \frac{5}{3} f^{2}(X_{0}) f^{3}(X) + \frac{2}{3} f^{5}(X_{0}) \right] dX$$

- кінетична енергія; $\left(E_{0} = \frac{Z^{2}}{b} = \alpha Z \right)$;

 $E_2 = -E_0 \int_0^{X_0} X \Big[\Im(X) - \Im(X_0) \Big] dX$ – потенціальна енергія взаємодії електронів з ядром;

$$E_3 = -\frac{\sigma_e}{2} E_0 \int_0^{X_0} \Phi_e(X) \Big[\Im(X) - \Im(X_0) \Big] X dX - \text{потенціаль-}$$

на енергія взаємодії електронів один з одним;

$$E_4 = -\frac{4\sigma_0}{4}\beta_0 E_0 \int_0^{X_0} f(X) \left[\Im(X) - \Im(X_0)\right] X^2 dX - o6$$

мінна енергія.

Ефективність запропонованої модифікації статистичної моделі атома ілюструється порівнянням розрахованих нами значень повної енергії E з енергією Хартрі – Фока $E_{X\Phi}$ [10, 11] ряду атомів (табл. 1.). Там же наведені знайдені при цьому радіуси атомів (в атомних одиницях r_0/a_0).

Таблиця 1						
Атом	В	C	0	F	Ne	Na
$E_{X\Phi}$	24,5	37,65	74,76	99,35	128,5	161,84
Ε	23,38	36,59	73,74	98,12	126,66	159,51
r_0/a_0	4,78	4,925	5,049	5,105	5,147	5,180
Атом	S	Cl	Ar	K	Sc	Cr
$E_{X\Phi}$	397,82		526,82	599,18	759,74	1043,18
Ε	394,02	459,71	523,07	595,64	757,47	1042,6
r_0/a_0	5,312	15,69	5,36	5,373	5,41	5,45

Варто відмітити досить непогане наближення Е до

 $E_{\chi\phi}$ навіть для легких атомів, а також те, що іон Cl^-

розрахований для надлишкового заряду 0,99е може вважатись стійким. Результати розрахунку повної енергії атомів разом з більш реалістичним ходом радіальної електронної густини й потенціалу на межі атома та в ядерній області дозволяє сподіватись відносно простими способами отримувати не тільки добре нульове наближення до ХФ – хвильовим функціям, але й задовільні результати розрахунку інших характеристик атома, які залежать від поведінки системи електронів у середньому.

Автор виражає глибоку подяку <u>М.У.Білому</u>, В.І.Сугакову, Б.А.Охріменку та С.Г.Недільку за корисні

УДК 631.95:543.423

обговорення роботи, а також А.С.Янчуку за допомогу в проведенні розрахунків.

1. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применение. – М.: Иностранная лит-ра, 1965. 2. Бете Г. Квантовая механика. – М.: Мир, 1965. 3. Latter R. / Phys. Rev. – Vol. 99, 1955. – Р. 519. 4. Компанеец А.С., Лавоовский Е.С. / ЖЭТФ, 1956. – Vol. 31. – Р. 427. 5. Киржниц Д.А. / ЖЭТФ, 1957. – № 32. – С. 114. 6. Веселов М.Г., Лабозовский Л.Н. Теория атома: строение электронных оболочек. – М.: Наука, 1963. 7. Ландау Л.Д., Лифииц Е.М. Квантовая механика. – М.: Мир, 1963. 8. Batles H.P., Клеиbuhl F.K. / Helvetica Physica Acta, 1970, № 43. – Р. 505. 9. Колоколов А.А., Скроцкий Г.В. / Оптика и спектроскопия, 1974. – № 36. – С. 217. 10. Слатер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М.: Мир, 1978. 11. Зиебан К., Нордлинг К. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. Надійшла до редколегії 12.10.04

В.В. Пророк, ст. наук. співроб., Л.Ю, Мельниченко ст. наук. співроб., І.А. Шайкевич, д-р фіз.-мат. наук[?], проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ВМІСТОМ ¹³⁷Cs ТА К У РОСЛИНІ ТА ҐРУНТОВОМУ РОЗЧИНІ

Швидкопроростаючі рослини різних видів вирощувалися одночасно (змішаний висів) за природних умов на дослідних ділянках у зоні відчуження Чорнобильської АЕС. Виміряно вміст ¹³⁷Cs і К та у відповідних ґрунтових розчинах. Результати досліджень вказують на недоцільність розглядання К як аналога ¹³⁷Cs відносно їх переходу до рослин. Накопичення ¹³⁷Cs рослиною на даному полі істотно залежить від часу.

Different fast-ripening plants were grown simultaneously at the same lands at natural conditions at Chornobyl Exclusion Zone, mixed together. Content of ¹³⁷Cs and K in the plants and in the corresponding soil solutions were measured. Results of investigations show that K is a poor analog of ¹³⁷Cs in respect of transition from soil to plant. Plant's ¹³⁷Cs uptake depends strongly on time.

Вступ

Проблема надходження ¹³⁷Сs до рослин вивчається вже майже півсторіччя, але особливо актуальною стала після Чорнобильської аварії. Останнім часом виконано дуже багато досліджень щодо цього питання [1, 2]. Коротко зупинимося на деяких останніх публікаціях. Усі дослідники згодні з тим, що надходження ¹³⁷Сs до рослини визначається параметрами відповідного ґрунтового розчину, але більшість дослідників вимірюють не безпосередньо параметри ґрунтового розчину, а параметри ґрунту, оскільки прямі вимірювання параметрів ґрунтового розчину значно складніші. На жаль, розрахунок параметрів ґрунтового розчину на основі виміряних параметрів ґрунту часто дає ненадійні результати.

Багато дослідників розглядають К як аналог ¹³⁷Cs [1, 2]. У роботі [3] стверджується, що органічна речовина є найістотнішим фактором, що впливає на надходження ¹³⁷Cs до рослини. У роботі [4] показано, що більша частина радіонуклідів у ґрунтових розчинах асоційована з різними молекулярними фракціями органічної речовини. Ці дослідники стверджують, що асоціація радіонуклідів з молекулами ґрунтового розчину є дуже важливим фактором для надходження радіонуклідів з ґрунту до рослини. Автори [5] стверджують, що надходження ¹³⁷Cs до рослини детермінується трьома факторами: рН ґрунтового розчину, ємністю поглинання катіонів і вміс-

том органічної речовини. Автори роботи [6] стверджу-

ють, що надходження ¹³⁷Cs до рослини детермінується концентрацією К у ґрунтовому розчині. Вони наводять математичну формулу, що, на їх думку, описує надходження ¹³⁷Cs до рослини залежно від концентрації К у ґрунтовому розчині. Автори роботи [7], стверджують, що накопичення ¹³⁷Cs приблизно пропорційне концентрації розчиненого ¹³⁷Cs у ґрунті, а коефіцієнт переходу ¹³⁷Cs ґрунтовий розчин – рослина приблизно пропорційний вологості ґрунту. Жоден із вказаних підходів щодо передбачення переходу ¹³⁷Cs до рослини не є зага-

до передоачення переходу СS до рослини не є загальноприйнятим, тому дослідження цього питання продовжуються.

Мета роботи – дослідження зв'язку між вмістом ¹³⁷Сs та K у рослині та ґрунтовому розчині.

Методика експерименту

Дослідження проводилися в 2002–2003 рр. за польових умов на трьох дослідних ділянках, що розташовані в Брагінському районі Гомельської області (Бєларусь):

 ділянка А – дерново-підзолистий середньоопідзолений глеюватий піщаний ґрунт, що розвивається на воднольодовикових пісках, забруднення 137Сs становить 980 кБк/м²;

• ділянка В – торф'яно-болотний низинного типу ґрунт, що розвивається на торфах середньої товщини з осоки, очерету та деревини, що добре розклалися, забруднення ¹³⁷Cs становить 13 000 кБк/м²;

• ділянка С – дерново-підзолистий середньоопідзолений з ознаками тимчасового надмірного зволоження супіщаний ґрунт, що розвивається на водно-льодовикових супісках, забруднення ¹³⁷Cs становить 620 кБк/м².

Висівалися скороспілі культури, що максимально відрізняються за властивостями одна від одної. Це редис (raphanus sativus), салат (lactuca sativa), крес-салат (lepidium sativum). Їх сіяли на дослідних ділянках упереміш. Корені цих рослин були в ґрунті поряд. Висів рослин було зроблено кілька разів протягом сезону. Крім культурних рослин, відбирались також зразки дикорослих трав на цих самих ділянках. Це були пирій повзучий (elytrigia repens), тимофіївка (phleum pratense), гірчак (polygonum hydropiper), кропива (urticaceae dioica), суріпка (barbarea vulgaris), березка польова (convolvulus arvensis), чистець болотний (stachys palustris). Рослини відбиралися до стадії їх цвітіння. Як правило, відбирали цілу рослину, але інколи частину рослини (листя або корені). При кожному відборі зразків на кожній дослідній ділянці відбиралися всі рослини, окрім паростків. Ці паростки продовжували рости далі. Маса відібраних зразків кожного виду рослин становила, як правило, 5-500 г. Потім ці рослини висушувалися.

Одночасно на всіх дослідних ділянках відбиралися проби ґрунту. Кожного разу з кожної ділянки бралося по 5 проб ґрунту за допомогою пробовідбірника діаметром 5 см та глибиною 20 см. Усі відібрані в один день з однієї й тієї самої ділянки проби змішувалися. Із ґрунту екстрагувався ґрунтовий розчин за допомогою центрифуги РС-6. Доцентрове прискорення при цьому дорівнювало 3000 g.

3 деяких зразків ґрунту ґрунтовий розчин видобувався зразу, а в деякі зразки ґрунту додавали воду, потім цей ґрунт оброблявся на ротаторі протягом однієї години, а вже потім з нього екстрагувався ґрунтовий розчин. Можна описати концентрацію ¹³⁷Сs у ґрунтовому розчині A_1 як: $A_1 = A_s/K_d^{ex}$, де A_s – концентрація конденсованого обмінного ¹³⁷Cs у ґрунті, K_d^{ex} – коефіцієнт розподілу обмінного ¹³⁷Сѕ для цього ґрунту [8]. Оцінки показують, що для досліджуваних ґрунтів доливання води змінює кон-центрацію ¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині не більше, ніж на 5 %, якщо вологість ґрунту не перевищує вологості насиченого вологою ґрунту. Для оцінки зміни концентрації використовувались експериментальні дані з концентрації

¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині, дані за вологістю ґрунту, за вмістом ¹³⁷Cs у ґрунті та літературні дані за вмістом обмінного ¹³⁷Cs у Чорнобильських ґрунтах [9].

Центрифугований розчин фільтрувався спочатку крізь скляний фільтр Whatman GF/A, а потім крізь

фільтр ТУ 6-09-1678-86. Вимірювання вмісту ¹³⁷Cs і К у рослинах та відповідних ґрунтових розчинах та вологість ґрунту виконувалося на момент відбору зразків. Вологість ґрунту h на момент відбору зразків визначалася як відношення маси води до маси сухого ґрунту в даному зразку. Вміст ¹³⁷Cs у зразках вимірювався за допомогою гамаспектрометра "ORTEC". Вміст К у зразках вимірювався за допомогою оптичного емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою "Spectro".

Методику приготування проб для вимірювання хімічного складу зразків за допомогою оптичного емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою та методику самих вимірювань описано в [10]. Похибка вимірювань вмісту ¹³⁷Сѕ для більшості зразків становила 5-10 %, вмісту калію – 0,5 %.

Експериментальні результати

та їх обговорення

Досліджуючи швидкорослі рослини, дійшли висновку: можна вважати, що протягом часу їх росту параметри ґрунтового розчину змінювалася не дуже суттєво.

На рис. 1 наведено величину (¹³⁷Cs/K)_p/(¹³⁷Cs/K)_{ss} для досліджуваних ділянок різних дат відбору зразків для деяких рослин, де (¹³⁷Cs/K)_р – відношення вмісту ¹³⁷Cs до вмісту К у рослині, (¹³⁷Cs/K)_{ss} – відношення вмісту ¹³⁷Cs до вмісту К у відповідному ґрунтовому розчині. Із рис. 1 видно, що для досліджуваних ділянок та рослин вказана величина змінюється в діапазоні, що перевищує два математичні порядки. Тому не можна погодитись з твердженням, що К є аналогом ¹³⁷Cs щодо їх переходу до рослин.

На рис. 2 наведено вміст ¹³⁷Cs у висушених рослинах різних дат відбору зразків, що виросли на ділянці В. Подивимося на величину накопичення ¹³⁷Cs у рослинах. Бачимо, що для досліджуваних рослин, що відібрані одночасно на одній ділянці, різниця у вмісті ¹³⁷Сs незначна.



Phleum pratense(A)

- Polygonum hydropiper(B)

Рис. 1. Величина (¹³⁷Cs/K)_{//}(¹³⁷Cs/K)_{ss} для досліджуваних ділянок різних дат відбору зразків для деяких рослин



Рис. 2. Вміст ¹³⁷Cs у висушених рослинах різних дат відбору зразків, що виросли на ділянці В

Із результатів інколи неможливо встановити закономірність, яка рослина накопичує ¹³⁷Cs більше, а яка менше. Для кожної експериментальної ділянки для всіх відібраних у один день рослин різниця в накопиченні ¹³⁷Cs у рослині в абсолютній більшості випадків відрізнялася від середнього значення на цю дату відбору для цієї ділянки не більше, ніж у два рази. У більшості випадків для кожної дослідної ділянки різниця у вмісті ¹³⁷Cs між двома рослинами одного виду, але відібраних у різний час, більша, ніж між двома відібраними одночасно різними рослинами. Інколи ця різниця була в 10 разів і навіть більшою. Ця картина спостерігається для всіх дат відбору зразків, а також для всіх інших дослідних ділянок. Не можна пояснити цю різницю нерівномірним розподілом ¹³⁷Cs у ґрунті, оскільки таке велике відхилення внаслідок цієї нерівномірності у вмісті ¹³⁷Cs для рослин одного виду, що відібрані на тій самій ділянці, має малу ймовірність, а таке відхилення вмісту ¹³⁷Cs одночасно для рослин усіх видів, що були відібрані в цей день на цій ділянці, є подією практично неймовірною, тому що згідно з теорією ймовірностей ймовірність того, що одночасно відбудуться кілька подій, дорівнює добутку ймовірності кожної з цих подій. Тому треба шукати інші причини різного накопичення ¹³⁷Cs рослинами на даному полі для різних дат відбору рослин.



Рис. 3. Вміст ¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині для різних дат відбору зразків ґрунту з ділянки В

На рис. З наведено вміст ¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині для різних дат відбору зразків ґрунту з ділянки *В*. Як бачимо, вміст ¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині суттєво змінюється протягом сезону. Схожі залежності отримано також і для інших досліджуваних ділянок. Розрахунок вмісту ¹³⁷Cs у ґрунтовому розчині є доволі непростою

задачею, зважаючи на дуже складний хімічний склад ґрунтів, різні погодні умови кожного року, а також на життєдіяльність живих організмів, які можуть бути різними в кожному конкретному випадку.

Висновки

Калій є дуже слабким аналогом ¹³⁷Cs щодо надходження до рослин. Накопичення ¹³⁷Cs рослиною суттєво залежить від часу. Тому неможливо визначати величину цього накопичення шляхом усереднення даних для рослин цього виду, що відібрані на даній ділянці в різний час.

 Frissel M.J. et al. // J. Environ. Radioact., 2002, Vol. 58/ – P. 113–128.
 Ehlken S., Kirchner G. // J. Environ. Radioact., 2002. – Vol. 58. – P. 97– 112. 3. Johanson K.J., Dolgilevich M.I., Vasenkov G.I. // Bulletin of the

УДК 535.32: 546.26

Адгісиlture Science, March 1997. – Р. 52–54. 4. *Адаркіпа G.I. et al. //* II Obninsk symposium on radioecology, 27–31 Мау 1996. – Р. 73–74. 5. *Пристер Б.С., Бизольд Г., Девиль-Коевлин В. //* Радиационная биология. Радиоэкология, 2003. – Т. 43, № 6. – С. 688–696. 6. *Erik Smolders, Karen van den Brande, Roel Merckx. //* Environ. Sci. Technol., 1997. – Vol. 31. – Р. 3432–3438. 7. Пророк В.В., Масон К.Ф.В, Тімофеев С.Ф. та ін. // Віск. Київ. ун-ту, 2004. – № 3. – С. 407–416. 8. *Коноплев А.В., Коноплев а И.В. //* Радиационная биология. Радиоэкология, 1999. – Т. 39, № 4. С.455–461. 9. *Агеец В.Ю. //* Изв. Акад. Аграрных наук Респ. Беларусь, 2002. – № 1. – С.61–65. 10. *Пророк В.В., Масон К.Ф.В, Тімофеев С.Ф.* та ін. // Вісн. Київ. ун-ту, 2003. – № 1. – С. 399–405.

Надійшла до редколегії 12.10.04

Л.В. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., В.С. Стащук, д-р фіз.-мат. наук, проф., В.А. Одарич, канд. фіз.-мат. наук, доц., Я.В. Філіпов, студ.

ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ МАСИВНИХ МІДНИХ ДЗЕРКАЛ

На основі виміряних у широкому інтервалі кутів падіння φ = 40-85⁰ еліпсометричних параметрів (зсуву фаз Δ та азимута відновленої поляризації ψ) досліджено оптичні властивості мідних дзеркал алмазного мікроточіння, отриманих за різних умов методами вакуумного напилення або гальванічного осадження. Вивчено вплив окисного шару та шорсткості поверхні на еліпсометричні параметри Δ і ψ і отримані на їх основі оптичні характеристики: показники заломлення n і поглинання æ та коефіцієнт відбивання R. Досліджено вплив шорсткості та порушеного шару на оптичні властивості міді.

The optical properties of flawless bulk copper specimens have been examined basing on ellipsometry measurements of Δ (phase shift) and ψ (azimuth of restored polarization) in wide range of angle of light incidence $\phi = 40-85^{\circ}$. Specimens were prepared by diamond microturning of copper substrate, vacuum sputtering and galvanic deposition. Influence of surface oxide layer and surface roughness on ellipsometry parameters Δ , ψ and calculated main optical parameters (refraction n, extinction $\tilde{\omega}$ and reflection R indexes) was determined. Influences of disrupted layer on optical properties of copper mirrors were analysed.

Експериментальне дослідження еліпсометричних параметрів мідних дзеркал

Основою для мідних дзеркал була керамічна підкладка, виготовлена шляхом спікання та пресування порошку карбіду кремнію. Робоча поверхня кераміки оброблялась шляхом шліфування алмазним абразивом та очищенням в ультразвуковій ванні, а потім в атмосфері тліючого розряду і, нарешті, іонним пучком. Робочий шар міді товщиною 0,25-0,30 мм наносився методом вакуумного напилювання або гальванічного осадження в електролітичній ванні. Вакуумне осадження проводилось шляхом розігрівання матеріалу пучком високоенергетичних електронів, а гальванічне осадження здійснювалося у спеціальних ваннах із сірчанокислим електролітом, який містив сіль металу, що наносився (Cu). Застосовувалися різні режими осадження шляхом зміни катодного струму перемішуванням електроліту в ультразвукових ваннах. Крім того, деякі зразки відпалювались протягом 6 год у високому вакуумі при 300°° С та 500° С. Після нанесення шару міді формувалася відбивна поверхня шляхом алмазного мікроточіння. Було обрано найоптимальніші його режими, у тому числі глибина різання - 5 мкм та подача різця - 5 та 10 мкм/об.

Спектри оптичних сталих: показників заломлення $n(\lambda)$ та поглинання $\mathfrak{x}(\lambda)$, формуються в результаті електронних переходів у речовині, причому, форма спектрів залежить від деталей взаємодії електронів з недосконалостями структури речовини, поверхні тощо [1–3]. Зокрема, порушення структури поверхні, наведені її обробкою, як правило, призводять до пониження величин деяких оптичних сталих у максимумах кривих, до уширення максимумів, а в деяких випадках і до їх зникнення.

Еліпсометричні функції для всіх зразків і обох довжин хвиль мають типовий вигляд (рис. 1). Зокрема, величина соз∆ плавно змінюється від від'ємних значень до додатних, змінюючи знак при головному куті Ф. Відношення коефіцієнтів відбивання також змінюється плавно, досягаючи мінімальної величини tgψ (еліптичність) поблизу головного кута. Величини головного кута та еліптичності залежать від довжини хвилі зондуючого світлового випромінювання і дещо змінюються від зразка до зразка. За зміною кутових залежностях еліпсометричних функцій $\cos\Delta(\phi)$ та $tg\psi(\phi)$ не можна зробити висновки про характер порушень структури металу поблизу поверхні дзеркал. Але певну інформацію про стан відбивної поверхні можна дістати з порівняння експериментальних кривих з теоретичними, обчисленими на основі певних моделей [4].



Рис. 1. Залежності різниці фаз Δ(1,2) та відношення коефіцієнтів відбивання tgψ (3,4) від кута падіння φ для двох довжин хвиль λ =404,7 нм (1,3) та 578,9 нм (2,4)

Детальний аналіз отриманих результатів засвідчив, що більш чутливою до стану поверхні є величина головного кута Ф. У результаті систематизації експериментальних даних для зразків, отриманих за різних умов, встановлено, що головний кут Ф, як найбільш чутлива до стану поверхневого шару величина, змінюється в досить широких межах $\Phi = 64^{\circ}53'-68^{\circ}12'$ ($\lambda = 404,7$ нм) і $\Phi = 68^{\circ}20' - 70^{\circ}41'$ ($\lambda = 578.9$ нм). З аналізу результатів експерименту випливає, що чутливість виміряних величин Φ і $tg\psi_0$ до стану поверхні більша для довжини хвилі короткохвильової області спектра $\lambda = 404,7$ нм, ніж для довгохвильової λ = 578,9 нм. Це зумовлено розсіянням світла на неоднорідностях поверхні, яке більш суттєве для менших довжин хвиль. Оскільки кореляція величини Ф для обох довжин хвиль однакова, то в подальшому має сенс досліджувати поверхню лише на довжині хвилі $\lambda = 404,7$ нм. Високою однорідністю по всій поверхні характеризуються зразки, отримані при застосуванні електронно-променевої технології та перемішуванні електроліту за допомогою ультразвуку. Відпалювання зразків також сприяє покращенню якості оптичних поверхонь.

Кутові залежності оптичних констант свідчать про те, що поверхня дзеркал не е дзеркально гладкою, а в її приповерхневому шарі є порушення. При цьому порушення найбільшою мірою спотворюють форму еліпсометричних кривих при кутах падіння ф, більших за головний. Такими порушеннями можуть бути мікрошорсткості поверхні, а також окисні шари.

Одним із шляхів з'ясування природи шорсткості може бути обчислення внеску мікрошорсткостей та окисних шарів у виміряні еліпсометричні параметри Δ і ψ [3, 4]. У випадку правильно вибраної моделі з урахуванням внеску неоднорідностей кутові залежності оптичних сталих $n(\varphi)$ і $x(\varphi)$ можуть бути усуненими.

Величини, що характеризують стан поляризації відбитого світла, чутливі не тільки до технологічних факторів, що супроводжують процес алмазного мікроточіння мідних дзеркал, а й до способу нанесення шару та відпалу дзеркал. Вимірюючи головний кут Φ та еліптичність tg ψ_0 , можна судити про якість відбивної поверхні дзеркала та вибрати найоптимальніші режими обробки.

Інтерпретація результатів вимірювань

еліпсометричних параметрів

У даній роботі використано модель, що включає напівнескінченну металеву підкладку, покриту діелектричним шаром з шорсткою межею поділу. Ця модель, як нам здається, найбільш близька до реальної для досліджуваних дзеркал. Для обчислення впливу шорсткості на еліпсометричні функції одношарової системи було використано наближенням Кірхгофа [5], згідно з яким шорстка межа поділу моделюється набором плоских поверхонь, нахил яких відносно середньої лінії поверхні змінюється випадковим чином з середньоквадратичним відхиленням α . Величина цих поверхонь вважається більшою, за довжину хвилі λ світлового випромінювання.

У результаті аналізу отриманих даних для мідних дзеркал встановлено взаємозв'язок між якістю поверхні (її шорсткістю, товщиною окисного шару, товщиною порушеного шару) та характером залежності оптичних характеристик від кута падіння ф. Частину результатів для зразків Сu, отриманих різними методами, для довжини хвилі $\lambda = 404,7$ нм наведено на рис. 2. Кожна експериментальна точка означає пару величин – головний кут Φ та еліптичність tg ψ_0 , виміряних для одного зразка. Видно, що більшість експериментальних точок знаходиться біля суцільної AO та пунктирної CC'ліній, перша з яких відповідає розрахованій кривій в одношаровій моделі з врахуванням лише шару окисла, а лінія OB –

розрахованій кривій для напівнескінченного середовища з врахуванням лише шорсткості поверхні, а цифри біля цих ліній відповідають різним товщинам окисла *d* та різним параметрам шорсткості α.



Рис. 2. Величини головного кута Ф та еліптичності tgψ₀ мідних дзеркал, отриманих променевою технологією (x), після високотемпературного відпалу (+), отриманих гальванічним осадженням за різних режимівсадження та точіння (0) у зіставленні з результатами розрахунків у двох моделях А (пряма AO) та В (пряма OB)

Розглянуто модель відбивної системи, що складається з прозорого окисного шару, який знаходиться на поверхні металу та шорсткої межі поділу між ними. Тобто, взято до уваги реальні фактори, які визначають структуру відбивної системи. На першому етапі були розраховані теоретичні криві, що описують зв'язок між головним кутом Φ та еліптичністю $tg\psi_0$ при різних товщинах *d* і показниках заломлення шару окису та фіксованих значеннях оптичних параметрів підкладки (Cu). На другому етапі розраховано теоретичні залежності $tg\psi_0 = f(\Phi)$ для шорсткої поверхні з різним параметром шорсткості α за відсутності шару окисла. Виявлено, що існує група технологічних факторів (наприклад, режими відпалу), які призводять до зміни товщини шару окисла при незмінному параметрі шорсткості. З іншого боку, режими гальванічного осадження призводять до зміщення експериментальних точок уздовж кривої, яку можна описати фіксованою товщиною шару окисла і змінними значеннями показника поглинання підкладки.

З отриманих даних для мідних дзеркал алмазного мікроточіння можна зробити висновок, що відпал дзеркал сприяє більш досконалій структурі приповерхневих шарів, яка наближається до структури глибинних шарів. Водночас зростає товщина шару окисла, який при високих температурах може досягати значних величин. Визначивши положення точки на приведеній номограмі відносно прямих сталих товщин та шорсткості, можна зробити висновок про ті технологічні процеси, які сприяють формуванню більш досконалої структури поверхневого шару та мікрогеометрії поверхні. Наприклад, найдосконалішу структуру мають дзеркала, які характеризуються параметром а близьким до нуля і малою товщиною шару окисла (d = 2,6-3,6 нм). Максимальна товщина цього шару становить 6,2 нм. Зміна технологічних факторів може призвести також до змін структури, а отже, і до зміни оптичних характеристик міді по всій товщині

осадженого шару (режим гальванічного осадження) або в тонкому приповерхневому шарі (режим точіння).

Із проведених досліджень випливає, що осаджені з розчину електроліту шари міді мають більш значні порушення структури, а отже, і різні значення оптичних характеристик, зокрема, занижені значення показника заломлення цього шару. Відпал зразків усуває ці порушення, однак, приводить до значного зростання товщини окисної плівки. Найкращу якість мають ті дзеркала, які характеризуються максимальними значеннями головного кута Ф та мінімальною еліптичністю tgų, тоб-

УДК 535.37; 577.3

то, для них експериментальна точка на штриховій кривій повинна займати крайнє праве положення.

1. Носков М.М. Оптические и магнитооптические свойства металлов. – Свердловск, 1983. – 220 с. 2. Одарич В.А., Панасюк В.И., Стащук В.С. Спектроэллипсометрические измерения показателя преломления слоев HfO₂ на оптическом стекле // Журн. прикл. спектр., 1992. – Т. 56, № 5-6. – С. 827–830. 3. De Layet J., Vanhellmont J., Ten-yan H., Vereechken J. Characterization of various aluminium oxide layers by means of spectroscopic ellipsometry // Appl. Phys. A, 1992. – Vol. 54. – Р. 72–78. 4. Hatland G. *Tompkins.* A users guide to Ellipsometry. – London, 1993. – Р. 35–40. 5. Comfort J.C., Urban F.K. Numerical techniques useful in the precise of ellipsometry // Thin Solid Films., 1995. – Vol. 270, № 1-2. – Р. 78–84. Надійшла до редколегії 12.10.04

В.Я. Дегода, д-р фіз.-мат. наук, пров. наук. співроб., Я.П. Когут, студ., О.С. Свечнікова, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ФІБРИЛЯРНИХ БІОПОЛІМЕРІВ (ВОЛОССЯ ЛЮДИНИ)

Показано, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) фібрилярних біополімерів (ФБП) (волосся людини) мають форму широкої смуги з максимумом у області $\lambda \approx 440$ нм. Аналізуючи залежності інтенсивності ФЛ ФБП від інтенсивності збуджуючого випромінювання методами нелінійної оптики, можна висловити гіпотезу, що ФЛ ФБП (волосся людини) має характер багатофотонного збудження. Отримано, що залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції ФБП від інтенсивності збудження має лінійний характер.

The shape of the photoluminescence (PL) spectra of fibrillar biopolymers (FBP) is shown to be the wide band the maximum at about $\lambda \approx 440$ nm. The analysis of the FBP PL spectra intensity on the exciting irradiation intensity, carried out by means of nonlinear optics, leads one to the hypothesis that the FBP PL has the multiphoton excitation nature. The dependence of the X-ray luminescence intensity of FBP on the excitation intensity is linear.

Дослідження особливостей люмінесценції біологічних об'єктів і механізмів передачі електронного збудження, зокрема в білках, є важливою й актуальною проблемою в біологічній та медичній фізиці. На сьогодні вивчення люмінесценції біополімерів має в більшості випадків наближений, якісний характер. Незважаючи на те, що люмінесценція біосистем спостерігалась ще 50 років тому, однак і досі в науковій літературі відсутня чітка інформація про спектри люмінесценції цих об'єктів (наприклад, [1, 2]). Тобто, на сьогодні існує необхідність комплексних досліджень властивостей біополімерів (наприклад, кератинових білків), що обумовлено практичними потребами медицини, судмедекспертизи тощо. Розуміння механізмів процесів, що відбуваються в біосистемах, можуть стати підґрунтям, наприклад, для реалізації актуальної проблеми – розробки нових методів діагностики різних захворювань (зокрема, онкозахворювань людини, [3, 4]). З метою розробки методів медичної діагностики проводяться дослідження люмінесцентних властивостей фібрилярних біополімерних волокон (ФБП) на прикладі волосся людини, яке внаслідок специфічної будови та певної функціональності в організмі людини є досить інформативним щодо змін в обміні речовин (зокрема, спричиненими негативними впливами довкілля, захворюваннями, пов'язаними з гормональними процесами тощо). Саме тому для вирішення даної проблеми був прийнятий аналіз волосся людини. Волосся людини являє собою αкератини – основний тип фібрилярних білків, з яких складаються зовнішні захисні покрови хребетних. Отримані дані рентгеноструктурного аналізу показують, що волосся складається з трьох α -спіральних поліпептидних ланцюгів, скручених одна навколо одної, утворюючи суперспіралізовану структуру [5].

Фотолюмінесценція (ФЛ) ФБП досліджувалась при збудженні ультрафіолетовим випромінюванням імпульсного №-лазера (ЛГІ-21) за раніше опробованою методикою [6, 7]. Рентгенолюмінесценція (РЛ) об'єктів збуджувалася інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БСВ – 27 (Cu), (30 кВт, 30 мА). Джерело розташовувалось на відстані ~ 100 мм від зразка. РЛ реєстрували при температурах 85 К та 295 К. Слід відмітити, що використання вакууму при РЛ обумовлено необхідністю позбутися світіння повітря, інтенсивність якого перевищує інтенсивність світіння об'єктів.

Якщо оцінювати розміри об'єкта дослідження, то довжина хвилі λ збуджуючого УФ-випромінювання співрозмірна з розмірами елементарних структурних одиниць α-кератину волосся. Це означає, що в будь-якому випадку інтенсивність релеївського розсіяного збуджуючого випромінювання буде досить значною. Саме тому дослідження спектрів РЛ ФБП доводиться проводити разом із потужним розсіюванням збуджуючого випромінювання. При дослідженні РЛ зразків № 1 (світле жіноче волосся) та № 2 (знебарвлене жіноче волосся) виявилося, що світіння існує, однак інтенсивність його була недостатньою для реєстрації спектрів. Чітко вдалося одержати спектр РЛ тільки для сивого волосся (зразок № 3). Одержані спектри РЛ при температурі 295 К та 85 К наведені на рис. 1. Спектр складається з широкої смуги світіння. Однак на сьогодні чітко стверджувати, елементарна вона чи ні, неможливо, тому що багатосмуговість тривіально побачити неможливо.

При подальших дослідженнях очікувалось, що у спектрах ФЛ цих об'єктів також спостерігатиметься саме ця смуга світіння. Однак наявність інтенсивного збуджуючого випромінювання від N₂-лазера не дозволяє чітко визначити форму спектра зразка ФБП. Змінюючи за допомогою оптичних фільтрів інтенсивність збуджуючого випромінювання J₃₆, отримали помітну зміну форми загального спектра ФЛ. Це відкриває перспективу одержати окремо спектри розсіяного світла та спектри ФЛ ФБП, використовуючи при аналізі метод Алєнцева – Фока [8].





Оскільки інтенсивність ФЛ ($J_{\phi\pi}$), яку очікували отримати у спектральній області 450–500 нм (рис. 1), досить швидко спадала при незначному зменшенні J_{36} , то було досліджено залежність інтенсивності люмінесценції від інтенсивності збуджуючого випромінювання J_{36} [9]. Для ФЛ нормовані залежності в подвійному логарифмічному масштабі для досліджених зразків наведені на рис. 2. Видно, що $J_{\phi\pi}$ пропорційна приблизно третьому степеню J_{36} : тобто в даному випадку люмінесценція, яку спостерігаємо під дією імпульсного азотного N₂-лазера, є багатофотонною люмінесценцією.







Схожий експеримент провели для РЛ волосся. Оскільки форма спектра рентгенівського випромінювання визначається тільки напругою на рентгенівській трубці, а J_{35} пропорційне струму трубки, то J_{35} рентгенівського випромінювання змінювали, варіюючи анодний струм трубки, залишаючи U = const. Оскільки енергія квантів рентгенівського випромінювання на кілька порядків більша за енергію оптичних та УФ-квантів, то, як і очікувалось, інтенсивність РЛ прямо пропорційна інтенсивності збудження.

Таким чином, на цьому етапі досліджень можна зробити такі висновки. Спектри люмінесценції ФБП (волосся людини) мають форму широкої смуги з максимумом у області λ ≈ 440 нм. Проведені дослідження показали, що існують суттєві складнощі в розділеному реєструванні спектрів збуджуючого випромінювання N2-лазера та спектрів ФЛ зразків ФБП. Експериментально отримані різні співвідношення інтенсивності збуджуючого випромінювання та ФЛ надають змогу в подальшому розкласти на складові одержані спектри методом Алєнцева – Фока. Аналізуючи залежності інтенсивності ФЛ ФБП від інтенсивності збуджуючого випромінювання методами нелінійної оптики, можна висловити гіпотезу, що фотолюмінесценція ФБП (волосся людини) має характер багатофотонного збудження. Щодо РЛ таких біосистем, як волосся людини, то встановлено лінійну залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від інтенсивності збудження.

1. Изучение меланина человеческого волоса. Спектральные, парамагнитные, оптические свойства и фотохимические реакции / И.Н.Шевченко, Н.В.Хретинина, И.М.Мишина и др. // Успехи химии и хим. технол., 2000. – Вып. XIV. – Ч. 6. – С.56–58. 2. Баренбойм Г.М., Доманский А.Н. Туроверов К.К. Люминесценция биополимеров и клеток. – М: Наука, 1960. – 235 с. 3. Коваль Г.Ю. и др. Достижения и перспективы лучевой диагностики // Медицина Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.11–12. 4. Демин В.Т. и др. Лучевая диагностика в Украины, 1995. – № 2. – С.1469с англ. – М: Мир, 1985. – 367 с. 6. Degoda V., Svechnikova O. The peculiarities оf thе research on human hair luminescence // Abstr. Intern Scientific Confer."Spectroscopy in special applications". – Куіу, 18–21 June 2003. – № 81. 7. Дееода В.Я. Форма сцинтиляційного імпульсу при рентгенівському збудженні люмінофорів // УФЖ, 2000. – Т. 45, № 12. – С.1469-1474. 8. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Труды ФИАН, 1972. – Т. 59. – С. 6–24. 9. Білий М.У. Основи нелінійної оптики та її застосування. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – 171 с.

Надійшла до редколегії 10.11.04

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФІЗИКА

Випуск 7

Редактор Л.Львова Технічний редактор К.Степаненко

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та дискети не повертаються.

Засновник та видавець — Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Свідоцтво Міністерства інформації України про державну реєстрацію засобів масової інформації КІ № 251 від 31.10.97. Видавничополіграфічний центр "Київський університет", директор Г.Л.Новікова. Адреса ВПЦ: 01601, Київ, 6-р Тараса Шевченка, 14, кімн. 43. 🕿 (38044) 239 3172, 239 3222; факс 239 3128



Підписано до друку 03.11.05. Формат 60х84^{1/8}. Вид. № 491. Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний. Наклад 500. Ум. друк. арк. 7,0. Обл.-вид. арк. 10,0. Зам. № 25-2910.

> Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" 01601, Київ, б-р. Т. Шевченка, 14, кімн. 43, ☎ (38044) 239 3222; (38044) 239 3172; факс (38044) 239 3128. E-mail: vydav_polygraph@univ.kiev.ua WWW: http://vpc.univ.kiev.ua