

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

Для науковців, викладачів вищої школи, аспірантів і 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, акад. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	В.А. Макара, чл.-кор. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.; Л.В. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф. (заст. відп. ред.); Г.В. Весна, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб. (відп. секр.); С.М. Ёжов, д-р фіз.-мат. наук, проф.; С.Й. Вільчинський, д-р фіз.-мат. наук, проф.; І.М. Каденко, д-р фіз.-мат. наук, проф.; М.П. Куліш, д-р фіз.-мат. наук, проф.; В.М. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.
Адреса редколегії	03127, Київ-127, вул. Глушкова, 2, корп. 1, фізичний факультет; ☎ 526-86-76
Затверджено	Вченою радою фізичного факультету 07.09.07 (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, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43 ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 234 31 28

ВИПУСК 8

Булавін Л., Забашта Ю. Якою бути медичній фізиці в Київському університеті	6
Альохін О., Абдікарімов Б., Наконечний Є., Рудніков Є. Дослідження кривої співіснування фреону -113 методом руху межі поділу фаз.....	8
Гаврюшенко Д., Каліхман К., Сисоєв В., Черевко К. Полегшена дифузія субстратів крізь мембрану: пряма та обернена задачі	12
Гусак В., Ящук В. Дослідження фотостабільності та фототоксичності деяких стирілових барвників для ДНК	15
Дорошенко І., Лізенгевич О., Погорелов В., Савранський Л. Геометрія надмолекулярних утворень в метанолі	19
Зеленський С. Нелінійне поглинання та люмінесценція боратного скла, активованого ртутноподібними іонами	22
Кокайло В., Репецький С. Вплив ангармонізму на дифузійні характеристики анізотропних кристалів	26
Мележик Е., Коротченко О. Розрахунок п'єзоелектричних полів квантових точок InAs, вирощених на поверхні GaAs	28
Носач Т., Озеров М., Поперенко Л., Шпильовий П. Діагностика структури плівок золота на поверхні скла методами еліпсометрії та атомно-силової мікроскопії	32
Решетняк В., Слуцкін Т., Шелестюк С. Критична напруга переходу Фредерікса в нематичній рідкокристалічній комірці, наповненій фероелектричними наночастинками	35
Охріменко Б. Фізичний зміст планківської одиниці довжини	37
Поперенко Л., Лоза Є. Крамерс-Кроніг аналіз електронних властивостей аморфних сплавів на основі заліза після кристалізації	40

CONTENTS

ISSUE 8

Bulavin L., Zabashta Yu. What should be medical physics in Kyiv University	6
Alekhinn A., Abdikarimov B., Nakonechny E., Rudnikov E. Study of coexistence curve of Refrigerant -113 by the phase interface movement method	8
Gavryushenko D., KalikhmanK., Sisoiev V., Cherevko K. Substrates' fascilitated diffusion through the membrane. Direct and inverse problems	12
Gusak V., Yashchuk V. Investigation of photostability and phototoxicity of some styryl dyes for DNA	15
Doroshenko I., Lizengevych O., Pogorelov V., Sarvanskyy L. The geometry of supermolecular formations in methanol.....	19
Zelensky S. Non-linear absorption and luminescence of borate glasses doped with mercury-like ions	22
Kokailo V., Repetsky S. Anharmonic effects in the diffusion characteristics of anisotropic crystals	26
Melezhik E., Korotchenkov O. Calculation of piesoelectric fields of InAs quantum dots grown on the surface of GaAs.....	28
Nosach T., Ozerov M., Poperenko L., Shpilevoy P. The structure diagnostic of au films by angular ellipsometry and atomic force microscopy	32
Reshetnyak V., Sluckin T., Shelestiuk S. Fredericksz transition critical voltage in nematic liquid crystalline cell filled with ferroelectric nano-particles	35
Okhrimenko B. Physical meaning of Planks unit of measurement	37
Poperenko L., Loza E. The Kramers-Kronig analysis of electron properties of fe-based amorphous alloys after crystalization	40

ВИПУСК 9

П'ятковський П. Вершинна функція у тривимірній квантовій електродинаміці.....	42
Репецький С., Лень Є., Лізунов В., Єрисова Н. Спіновий транспорт в сплавах перехідних металів.....	46
Весна Г., Мельниченко М., Ткач В. Утворення дислокацій в алмазах з металевими покриттями.....	48
Дегода В., Софієнко А. Вплив характеру збудження на люмінесценцію і провідність селеніду цинку	52
Булавін Л., Елеусінов Б. Релаксаційні властивості нейоногенних поверхнево активних речовин та їх водних розчинів	55
Ісаєв М., Кузьмич А., Бурбело Р. Особливості поширення тепла при лазерному опроміненні напівпровідникових структур: імпульсний режим	58
Чехоцька О., Федорович В., Науменко А. Форми нормальних коливань нехіральних одностінних вуглецевих нанотрубок	61
Габович В., Макаренко О., Свечнікова О. Спектрофотометричні дослідження фібрилярних біополімерів (волосся людини) з різним вмістом меланіну	65
Булавін Л., Гаврюшенко Д., Сисоєв В., Якунов П. Просторовий розподіл компонентів бінарного розчину у плоскій порі з експоненціальним пристінковим потенціалом	68
Макара В., Стебленко Л., Курилюк А., Коплак О., Науменко С., Кобзар Ю., Дегода В., Весна Г. Зміна характеру релаксації магніто механічного ефекту в умовах комбінованого впливу магнітної та вакуумної обробок.....	71
Фомін П., Наказной П. Закрита космологічна модель з Λ -членом, що лінійно залежить від скаляра Річчі.....	77
Булавін Л., Забашта Ю., Актан О., Ніколаєнко Т., Шейко Н. Диференційний метод крутильних коливань – новий метод дослідження кінетики кристалізації	78
Кравець В., Поперенко Л., Манько Д. Магнітоімпедансний ефект у стрічках аморфного металевого сплаву $\text{CO}_{76}\text{Ni}_{4}\text{B}_{20}$	81
Кузьмич А. Фототермоакустичне зондування шаруватих структур.....	84

CONTENTS

ISSUE 9

Pyatkovskiy P. Vertex in three-dimensional quantum electrodynamics	42
Repetsky S., Len E., Lizunov V., Erisova N. Spin transport in transition metals alloys	46
Vesna G., Melnichenko M., Tkach V. The dislocation formation in diamond with metallic covering at room temperature	48
Degoda V., Sofienko A. Influence of excitation type on luminescence and conductivity of ZnSe	52
Bulavin L., Eleussov B. Relaxation properties of nonionogenic surfactants and their aqueous solutions	55
Isaev M., Kuzmich A., Burbelo R. Peculiarities of heat distribution under a laser irradiation in semiconductor structures: pulse mode	58
Chekhotska O. Fedorovich V., Naumenko A. Normal vibration forms of archiral single wall carbon nanotubes	61
Gabovich V., Makarenko O., Svechnikova O. Photometric studies of fibrillar biopolymers (human hair) with different concentration of melanin	65
Bulavin L., Gavryushenko D., Sysoyev V., Yakunov P. Spatial distribution of binary solution component concentration in flat pore with exponential wall potential	68
Makara V., Steblenko L., Kuryliuk A., Koplak O., Naumenko S., Kobzar Iu., Degoda V., Vesna G. Change of character of the magnetomechanical effect relaxation in conditions of the combined influence of magnetic and vacuum treatments.....	71
Fomin P., Nakaznoy P. The Closed Cosmological Model with Λ -term, which is Linearly Depends from Ricci-scalar	77
Bulavin L., Zabashta Yu., Aktan O., Nikolaenko T., Shejko N. The different torsion oscillation method is the new of the crystallization kinetics investigation method	78
Kravets V., Poperenko L., Manko D. Magnetoimpedance effect in amorphous $\text{Co}_{76}\text{Ni}_4\text{B}_{20}$	81
Kuzmich A. Photothermoacoustic depth profiling layered structures.....	84

ЯКОЮ БУТИ МЕДИЧНІЙ ФІЗИЦІ В КИЇВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ

Запропоновано розширену концепцію медичної фізики. Розроблено проект учбового плану для спеціальності "медична фізика". Розглянуто особливості впровадження медичної фізики в Київському університеті.

The expanded concept of medical physics is proposed. The project of the course outline of the main subject "medical physics" is developed. The peculiarities of the introducing of medical physics in Kyiv university are considered.

Вступ. Із отриманням Україною незалежності виникла проблема, якими шляхами розвиватись далі українській фізиці. Концепції такого розвитку не існує й досі. Це й зрозуміло: зараз важко передбачити, результатів яких галузей фізики в двадцять першому столітті потребуватиме українське суспільство. Але щодо однієї галузі таких сумнівів не виникає: вона завжди буде необхідною українському загалові. І галузь ця – медична фізика.

Підтвердженням справедливості цієї тези можуть слугувати тенденції, що складаються у сучасній світовій фізиці. Ми помічаємо, що все більша кількість доповідей на фізичних конференціях присвячується медичній тематиці. Збільшується кількість кафедр медичної фізики. Виникають навіть цілі факультети медичної фізики.

Не залишився осторонь цього процесу і фізичний факультет. На кафедрі молекулярної фізики декілька років тому було започатковано спеціалізацію "медична фізика". Набутий досвід дозволяє авторам висловити в даній статті деякі думки щодо подальшого перетворення цієї спеціалізації у відповідну спеціальність.

Загальне визначення терміну "медична фізика". Головна проблема, яка зазвичай виникає при створенні нової спеціальності – це питання про те, чому вчити студентів цієї спеціальності. І само собою зрозуміло, у пошуках відповіді на це запитання, необхідно чітко знати, що являє собою відповідна галузь фізики – в нашому випадку медична фізика. Виявилось, що в літературі відсутня єдина точка зору на те, що являє собою медична фізика. Із усіх можливих варіантів, що зустрічаються в літературі, найбільш обгрунтовано, на думку авторів, є трактовка згаданого терміну, запропонована в роботі [1]. Однак в останній при формулюванні задач, які повинна розв'язувати медична фізика, головну увагу зосереджено на обслуговуванні фізичних приладів, що застосовуються в клініках. На думку авторів, ця обставина дещо звужує сферу компетенції медичної фізики, відводячи їй, по суті, другорядну роль. У даній статті автори пропонують іншу концепцію медичної фізики, що охоплює більше, ніж у роботі [1], напрямків, по яким перехреснюються інтереси фізики та медицини.

Спочатку розглянемо ситуацію, що нас цікавить, з точки зору "чистого" фізика. Його наука вивчає всю сукупність об'єктів, з яких складається навколишній світ, – метали, полімери і т.д. Відповідно фізик розрізняє галузі: фізику металів, фізику полімерів і т.д. Людина також є одним із об'єктів навколишнього світу. То ж, продовжуючи попередню логіку, ми мусимо ввести у розгляд галузь, що вивчатиме цей об'єкт, – фізику людини.

Для "чистого" медика єдина наука, призначена вивчати людину, – це медицина. Для цієї мети в медицині застосовують різні методи, включаючи і методи фізики. Відповідно "чистий" медик виділяє галузь медицини, де використовуються фізичні методи, називаючи цю галузь медичною фізикою. Очевидно, що терміни "фізика людини" та "медична фізика" є синонімами, і в обох випад-

ках йдеться про одну і ту ж галузь, яка водночас є як частиною фізики так і частиною медицини. Це дозволяє дати таке загальне визначення медичної фізики:

"Медична фізика – це наука, яка вивчає фізичні процеси, що відбуваються в людському організмі." Іншими словами, предметом вивчення в медичній фізиці є все в людському організмі, що має відношення до фізики. Виділений курсивом в останньому реченні вислів і складає головну ідею простої, по своїй суті, концепції, якої притримуються автори.

Основні задачі медичної фізики. Медична фізика – частина медицини, тому і задачі, що стоять перед медичною фізикою, – це ті самі задачі, які ставить перед собою медицина. Відповідно в пошуках відповіді про конкретний зміст цих задач ми стикаємось із необхідністю мати визначення медицини як науки. Таких визначень в літературі існує декілька. Не аналізуючи їх всі детально, спинимось на визначенні, приведенному в енциклопедії [2], як найбільш повному, з нашої точки зору. Згідно із цим визначенням медицина утворена трьома групами дисциплін. Першу групу складають медико-біологічні, другу – клінічні, третю – санітарно-гігієнічні дисципліни.

Відповідно можна казати, замінивши вислів "медико-біологічні" на "фундаментальні", про фундаментальну, клінічну та санітарно-гігієнічну медичну фізику. Кожен із цих розділів медичної фізики має свої завдання: завдання фундаментальної медичної фізики – створення нових фізичних методів лікування та діагностики; завдання клінічної медичної фізики – обслуговування фізичних методик в практичній клінічній роботі; завдання санітарно-гігієнічної медичної фізики – вивчення впливу навколишнього середовища на людський організм. Останній розділ, виходячи із його завдання, можна також назвати екологією людини. В сферу компетенції цього розділу входить розробка фізичних методів контролю води, повітря та їжі.

Типи фахівців із медичної фізики. Умовно можна виділити декілька типів фахівців даної спеціальності. До першого типу слід віднести фахівців, що працюють в науково-дослідних установах. Таких фахівців логічно називати медичними фізиками-дослідниками. Вони працюють над розв'язком задач, які поставлені перед першим та третім розділами медичної фізики. Другий тип складають фахівці, що працюють в клініках. Їх можна назвати медичними фізиками-клініцистами. І, нарешті, безвідносно до задач, про які йшлося, можна казати ще про один, третій, тип фахівця – медичний фізик-викладач. Оскільки фізичні методи широко застосовуються в медицині, всі медики, а не тільки медичні фізики, повинні знати основні принципи, на яких ґрунтуються ці методи. Йдеться про викладання фізики в медичних навчальних закладах. Воно має свою специфіку, і безсумнівно, найкраще впорається із цим завданням медичний фізик.

Перелік основних задач, які повинна розв'язувати медична фізика, свідчить про те, що підготовка фахівців

цією спеціальності не під силу медичним університетам. Такі фахівці повинні мати базову фізичну освіту. Отже, підготовка таких фахівців – це справа фізичних факультетів класичних університетів.

Підготовка фахівців першого та третього типів не виходить за межі звичної діяльності факультету – адже факультет якраз і спеціалізується з підготовки фізиків-дослідників і фізиків-викладачів. Щоправда, йдеться про фізиків з медичним ухилом, однак це – все та ж робота в дослідницькій лабораторії або аудиторії, і особливості такої діяльності добре знайомі колективі факультету.

Зовсім інша справа – робота в клініці. Зрозуміло, що медичні фізики в клініці не повинні перетворитись в персонал для обслуговування фізичних приладів. Медичний фізик, разом із лікарем, мусить приймати участь в діагностиці, інтерпретуючи результати фізичних досліджень організму, мусить приймати активну участь в лікуванні, наприклад, розробляючи план опромінення хворого організму. У цій діяльності медичний фізик вступає в безпосередній контакт із хворими, а ця обставина висуває додаткові вимоги щодо підготовки медичного фізика-клініциста, наприклад, у психологічному плані. То ж фахівець такого типу не може повністю сформуватись у стінах фізичного факультету. Для цього потрібен ще певний період роботи в клініці – аналогічно із інтернатурою медиків.

Проект навчального плану. На думку авторів, процес підготовки фахівців з медичної фізики умовно можна представити як послідовність п'яти етапів, а саме: *перший етап* – підготовчий, протягом якого студентам викладаються традиційні курси з математики та базові курси з фізики: "Загальна фізика", "Класична та квантова механіка", "Електродинаміка", "Статистична фізика". Студенти також отримують первинні знання про будову людського організму, слухаючи курси "Анатомія та фізіологія людини", "Біохімія людського організму".

Найпростішими моделями фізичних систем є континуальні. Такі моделі широко застосовуються для опису людського організму. Зважаючи на цю обставину в навчальний план варто ввести курси "Медична реофізика" та "Термодинаміка відкритих систем", що складають зміст *другого етапу*.

Головними складовими людського організму, як відомо, є рідини та полімери. Саме вивченню загальних закономірностей рідинних і полімерних систем присвячується *третій етап*, протягом якого студентам викладаються курси "Фізика рідин" і "Фізика макромолекул".

Четвертий етап є основним в підготовці фахівців з медичної фізики. Протягом цього етапу студенти вивчають фізику складових частин людського організму, навчаються з позицій фізики осмислювати складні процеси життєдіяльності.

Прийнято казати, що система має структуру, коли систему можна розділити на окремі частини – структурні елементи. Також прийнято називати розмір системи L і структурного елемента L_1 характерними просторовими масштабами системи. У випадку, коли виконується нерівність $L_1 \ll L$, кажуть, що в системі існує ієрархія просторових масштабів. Якщо систему можна розділити на структурні елементи з розміром L_1 , на структурні елементи з розміром L_2 тощо, кажуть про наявність у системі кількох структурних рівнів, що характеризуються просторовими масштабами L_1, L_2 і т.д.

Як відомо, для людського організму, як фізичної системи, характерна ієрархія просторових масштабів, яку спрощено можна записати у вигляді нерівностей $L_1 \ll L_2 \ll L_3 \ll L$, де L_1 – розмір молекули, L_2 – розмір клітини, L_3 – розмір органу. Відповідно можна казати про існування в людському організмі трьох структурних

рівнів: молекулярного, клітинного та рівня органів і систем. Ця обставина дозволяє розділити четвертий етап на три частини, кожна з яких присвячена вивченню певного структурного рівня.

Зі структурою молекулярного рівня знайомлять студентів курси "Фізика ДНК" та "Фізика білків". Структуру на клітинному рівні студенти вивчають, слухаючи курс "Фізика клітин". У цьому курсі містяться дані про будову клітини, викладаються коротко деякі розділи цитології та гістології. Студенти знайомляться також із фізикою мембран, механізмами метаболізму, проблемами, пов'язаними з поділом клітин та ін.

Щодо знання структури та функціонування окремих органів і систем студенти отримують, слухаючи курси, назва яких відповідає тій чи іншій системі людського організму. Це – курс "Фізика серцево-судинної системи". Його зміст: будова та фізіологія серця, типи судин та їх будова, деякі розділи гемодинаміки, механізми згортання крові, природа фібриляції серця та ін. Це – курс "Фізика імунної системи". Його зміст – фізичні моделі імунітету. Це – курс "Фізика м'язової системи". Його зміст: будова м'язів, механізми скорочуваності м'язів та ін. Це – курс "Фізика нервової системи", в якому головну увагу зосереджено на механізмі поширення нервового імпульсу. Це – курс "Фізика дихальної системи" та ін.

П'ятий етап присвячено вивченню фізичних методів лікування та діагностики. На цьому етапі студенти слухають оглядовий курс "Фізичні методи лікування та діагностики людського організму", а також декілька додаткових курсів лекцій, присвячених детальному вивченню певних методів. Це можуть бути, наприклад, "Ультразвукова діагностика", "Електрокардіографія" та ін. Взагалі кажучи, їх вибір залежатиме від наукового напрямку кафедри, що готує фахівців з медичної фізики. Як факультатив, студентам варто запропонувати на цьому етапі курс "Комп'ютерна томографія".

Наукові дослідження з медичної фізики.

Створення спеціальності "медична фізика" тягне за собою, звичайно, і певну перебудову наукових досліджень на факультеті. Основна стратегічна лінія такої перебудови очевидна. При її формулюванні варто зважати на те, що фізичний факультет – унікальний навчально-науковий організм, наукові напрямки та школи якого створювались протягом десятиліть і відомі в усьому світі. Завдання наше в тому, щоб зберегти доробок минулих поколінь і використати його в майбутньому, зокрема, і при створенні спеціальності "медична фізика". Ми маємо достатню кваліфікацію, щоб не починати в медичній фізиці з нуля. То ж нашою стратегією при становленні медичної фізики на факультеті повинно бути *впровадження результатів, отриманих науковими школами факультету, у медицину*. Як ця стратегія реалізується, наприклад, на кафедрі молекулярної фізики? Тут медико-фізичні дослідження ведуться за трьома напрямками.

Перший напрямок складають дослідження людського волосся. Вивчається вплив різноманітних факторів на структуру волосся. Мета – розробка методів діагнозу, що базується на таких даних. Цей напрямок базується на попередніх роботах кафедри по вивченню властивостей синтетичних полімерних волокон.

У роботах другого напрямку вивчаються процеси гелеутворення в рідинах, що входять в склад людського організму, – сіновіальна рідина, кров та ін. Мета – встановлення механізму регенерації сполучної тканини, механізму згортання крові, причин колагенезу. Цей напрямок базується на попередніх роботах кафедри з вивчення полімерних гелів.

Третій напрямок присвячений дослідженню напружених станів у біологічних тканинах, зокрема, в серцевих м'язових волокнах. Він базується на попередніх роботах кафедри по вивченню механічних властивостей полімерних систем.

Організаційні аспекти, пов'язані із становленням медичної фізики. Як правило, введення нової спеціальності супроводжується появою відповідної кафедри. Чи є необхідність вводити кафедру медичної фізики на нашому факультеті? Автори вважають, що в даній ситуації такої необхідності не існує. Очевидно, що найбільш логічним при задекларованій стратегії є збереження того переліку кафедр, що історично склалися на факультеті. При цьому кожна кафедра вирішуватиме сама, чи вводити, поряд із традиційною спеціалізацією, ще й другу спеціалізацію, пов'язану із медичною фізикою. Зрозуміло, що остання буде спорідненою із традиційною спеціалізацією кафедри. Наприклад, для кафедри оптики це може бути медична оптика, для кафедри ядерної фізики – медична ядерна фізика і т.д. З формальної точки зору назва такої нової спеціалізації може бути утворена просто додаванням слова "медична" до назви традиційної спеціалізації. Сукупність таких спеціалізацій і утворить спеціальність "медична фізика" на фізичному факультеті.

Часто доводиться вислуховувати песимістичні заяви про недоцільність утворення згаданої спеціальності на фізичному факультеті. Головний аргумент песимістів – відсутність попиту на фахівців цієї спеціальності. Однак, на думку авторів, це – тимчасове явище, і пов'язане воно із об'єктивними факторами. Насамперед тут

здіяний консерватизм певної частини медиків, для яких дивно видається та обставина, що суто медичними, здавалось, проблемами починають займатись вихованці немедичних університетів. Ці настрої певною мірою можна виправдати – адже на Україні до цього часу фахівців такого типу не готували. Потрібен час для того, щоб стала зрозумілою очевидна істина – фізику в усіх сферах, зокрема, в медицині, повинні займатись фізики.

Інша причина пов'язана із матеріальним аспектом справи. До наших випускників час від часу виявляють інтерес науково-дослідні медичні установи. То ж казати про відсутність попиту було б не зовсім вірно. Однак це вже самі випускники відмовляються від таких пропозицій, оскільки їх не влаштовує заробітна платня в цих установах. У тій складній ситуації, в якій перебуває на даний час медична фізика в Україні, поки що залишається орієнтуватись на випуск викладачів фізики в медичних навчальних закладах. Накопичена інформація про ці заклади свідчить, що попит на таких фахівців буде стабільним.

Проте тенденції, що складаються у світовій фізиці, дозволяють сподіватись, що в недалекому майбутньому медична фізика вестиме перед у фізиці. Ми впевнені, що зусилля зі створення згаданої спеціальності відповідають вимогам часу.

1. Костылев В.А. Что такое медицинская физика. – М., 2001. 2. Большая советская энциклопедия: В 15 т. – М., 1974. – Т. 15.

Надійшла до редколегії 26.11.06

УДК 532.536

О. Альохін, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Б. Абдікарімов, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
Є. Наконечний, студ.,
Є. Рудніков, наук. співроб.

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИВОЇ СПІВІСНУВАННЯ ФРЕОНУ-113 МЕТОДОМ РУХУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Методом руху межі поділу фаз досліджено поведінку густини фреону-113 (трифтортрихлоретану) вздовж лінії рівноваги рідина-пара в широкому діапазоні температур, включаючи і критичну. На основі цих даних і Ван дер Ваальсової моделі газу флуктуацій знайдено розширене рівняння стану цієї рідини.

Behaviour of density of Refrigerant-113 along liquid-vapour equilibrium line in a wide temperature region including critical temperature have been studied by phase interface movement method. Extended equation of state for the liquid have been obtained on the base of these data and Van der Waals model of gas of fluctuations.

Дослідження рівняння стану речовини в широкому околі критичної точки (КТ) продовжує залишатись однією з актуальних задач фізики фазових переходів і критичних явищ у рідинах. Рівняння стану речовини, що впливають з флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [13, 15], працюють в близькому околі КТ і є симетричними. Однак, властивості реальних фізичних систем не описуються такими симетричними рівняннями. При відході від КТ, коли зменшуються флуктуації параметра порядку, асиметрія рівняння стану зростає. Для врахування цих експериментальних фактів необхідно розширити рівняння нульового скейлінгу. Це досягається впровадженням в рівняннях теорії критичних явищ двох видів поправок: 1) неасимптотичних, пов'язаних з описом широкого околу точок фазових переходів другого роду в ідеалізованих моделях типу ґратчатого газу та нестисливого магнетика; 2) асиметричних, що характеризують відмінності реальної системи рідина-газ поблизу КТ від ідеалізованих моделей.

Межі застосування теорії нульового скейлінгу [13, 15] визначаються з умов мализни відношень асиметри-

чних і неасимптотичних поправок до рівняння стану симетричної теорії. Цьому питанню присвячено значну кількість робіт [3, 11, 12, 25] та ін. Нині існує ряд різноманітних методів, які дозволяють використовувати рівняння стану для опису фізичних властивостей речовини в широкому діапазоні термодинамічних параметрів, включаючи і близький окіл КТ. До них належать: 1) метод розширених розкладів [19, 24, 26, 28, 29]; 2) метод алгебри флуктуючих величин [14–16, 20, 21]; 3) метод ренормалізаційної групи (РГ) для впровадження неасимптотичних поправок [4, 18, 27]; 4) метод, який впроваджує Ван дер Ваальсову модель газу флуктуацій [9, 22].

Метою даної роботи є дослідження рівняння стану індивідуальної речовини фреону-113 (трифтортрихлоретану) вздовж кривої співіснування рідина-пара за допомогою Ван дер Ваальсової моделі газу флуктуацій. Необхідність звернення до цієї моделі полягає у наступному. Згідно із ФТФП [13, 15] речовина поблизу КТ являє собою ідеальний газ кластерів флуктуацій, розмір яких дорівнює радіусу кореляції системи R_c . Флуктуа-

ційна частина термодинамічного потенціалу такої системи записується у вигляді $F_0 = C_0 R_c^{-3} = n_\phi k_B T$ [3], подібному до рівняння ідеального газу, де n_ϕ – кількість кластерів флуктуацій. На цій основі отримані симетричні інтегральні ($\Delta p(t, \Delta\mu) = dF_\phi / d\mu$) і диференціальні ($d\rho/d\mu = d^2 F_\phi / d\mu^2$) масштабні рівняння стану речовини, які коректно описують експериментальні дані поблизу КТ в інтервалі значень параметра порядку $\Delta p = (\rho - \rho_c) / \rho_c \leq 10^{-1}$ і температури $t = (T_c - T) / T_c \leq 10^{-2}$ (ρ_c , T_c – критичні густина і температура речовини). Однак при віддаленні від КТ у область параметрів $\Delta p > 10^{-1}$ і $t > 10^{-2}$ спостерігається систематичне відхилення експериментальних даних від результатів розрахунку за симетричними масштабними рівняннями стану [15].

Природно було б припустити, що доповнюючи властивості невзаємодіючих кластерів флуктуацій властивостями реального газу Ван дер Ваальса [8] можна на базі симетричних масштабних рівнянь стану речовини [15] (1.1.21) – (1.1.23) розширити область його застосування. Для цього необхідно врахувати власний об'єм кластерів флуктуацій та сили взаємодії між ними на відстанях $r \geq R_c$. Із метою розширення області застосування цього рівняння подалі від КТ була використана також Ван дер Ваальсова теорія квазіасоціації [1]. В основу цієї теорії покладено просте припущення, що речовина складається з частинок двох видів – окремих частинок та їх n -кратних комплексів. Тоді для флуктуаційної частини вільної енергії системи можна записати [22]:

$$F_\phi = C_0 R_c^{-3} (1 + \frac{1-\omega}{\omega} \Delta p_0) (1 - \frac{n-1}{n} x_0 t^{\Delta_0}) - A C_0^2 R_c^{-4} (1 - x_0 t^{\Delta_0}).$$

(1)

Тут $\omega = 1 - (V_0 / V_c)$; $V_0 = b N_0$ – власний об'єм усіх флуктуацій; $b = 4/3 \cdot \pi R_c^3$ – об'єм однієї флуктуації густини, $\rho_\phi = \rho_c / (1 - \omega)$ – густина речовини всередині флуктуації; A – параметр, що характеризує енергію взаємодії між кластерами флуктуацій на відстанях $r \geq R_c$; $C_0 \approx 10^{-28} \text{ м}^3$ – стала величина [17]. Знак "+" у (1) відповідає густинам $\rho > \rho_c$, знак "-" відповідає $\rho < \rho_c$.

Згідно із флуктуаційною теорією фазових переходів [13, 15] радіус кореляції системи на межі поділу фаз визначається співвідношенням

$$R_c^{-1} = t^\nu \Phi_1(Z_1^*) = t^\nu \sum_n b_n Z_1^{*n}, \quad (2)$$

де $\Phi_1(Z_1^*)$ і $Z_1^* = \Delta\mu |t|^{-\beta\delta} \ll 1$ є відповідно масштабною функцією та масштабною змінною флуктуаційної теорії фазових переходів; $\Delta\mu = (\mu - \mu_0) / \mu_c$; μ_0 – хімічний потенціал системи на межі поділу фаз.

Підставляючи (2) у (1), знаходимо рівняння кривої співіснування ($\Delta\mu = 0$; $\Delta p(t < 0) = dF / d\mu$) у вигляді

$$\Delta p = \frac{dF^*}{d\mu} = \pm B_0 |t|^{\beta_0} \pm B_1 |t|^{\beta_0 + \Delta} + B_2 |t|^{2\beta_0} + B_3 |t|^{\beta_0 + \nu}, \quad (3)$$

де

$$B_0 = 3C_0 b_0^2 b_1; \quad B_1 = B_0(n-1)/n \cdot x_0;$$

$$B_2 = k(B_0^2 - C_0 b_0^3 \Gamma_1); \quad B_3 = 4/3 \cdot B_0 C_0 b_0; \quad k = (1 - \omega) / \omega;$$

β_0 – критичний показник кривої співіснування;

$\beta_1 = \beta_0 + \Delta$ – показник, що визначає сингулярність діаметра кривої співіснування;

$x = N_{\phi c} / N_\phi$ – ступінь дисоціації флуктуацій, тобто відношення кількості флуктуацій у комплексах до загальної кількості флуктуацій;

N_ϕ – загальна кількість флуктуацій у 1 молі речовини;

$N_{\phi c}$ – кількість флуктуацій в комплексах флуктуацій.

Відносно параметра x зроблено припущення, що ступінь дисоціації змінюється за степеневим співвідношенням $x = x_0 t^{\Delta_0}$ [22].

Як експериментальний метод дослідження використано метод руху межі поділу фаз, запропонований у [4] та успішно застосований в роботах [5–7]. Сутність його полягає у дослідженні положення межі поділу фаз за висотою камери при різних температурах t та середніх густинах $\bar{\rho}$ заповнення системи.

Дослідження були проведені на експериментальній установці, описаній у [2, 10]. Положення межі поділу фаз відносно дна камери спостерігали візуально через бокове скло камери [10], а також фотографували [2]. Було проведено два заповнення зразка досліджуваною речовиною із середніми густинами заповнення $\bar{\rho}_1 = 0,603 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^3 > \rho_c$ і $\bar{\rho}_2 = 0,482 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^3 < \rho_c$. Згідно з [9] критична густина фреона-113 $\rho_c = 0,577 \text{ кг/м}^3$. Дослідження були проведені в області температур $25 \div 212^\circ \text{C}$, де дія гравітаційного поля не викликає розподілу густини речовини вздовж висоти камери. Критична температура фреона-113 $T_c = 487,1 \text{ K}$ визначена в [22] на цій самій експериментальній установці при дослідженні кореляційних властивостей фреона-113 методом світлорозсіювання.

В області температур, де не відчувається дія гравітаційного поля, згідно з [7] відносна відстань межі поділу фаз від середини камери можна представити у вигляді

$$(h_1(\bar{\rho}_1) - h_2(\bar{\rho}_2))^{-1} = \frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{\rho_1 - \rho_2}. \quad (4)$$

Тут $h_1(\bar{\rho}_1) = H_1(\bar{\rho}_1) / H_0 - 1/2$; $h_2(\bar{\rho}_2) = H_2(\bar{\rho}_2) / H_0 - 1/2$;

H_0 – повна висота камери; $H_1(\bar{\rho}_1)$ і $H_2(\bar{\rho}_2)$ – положення межі поділу фаз відносно дна камери у випадках різних заповнень системи $\bar{\rho}_1$ і $\bar{\rho}_2$ речовиною; ρ_p , ρ_n – густини співіснуючих рідини і пару.

Експериментальні результати температурної залежності H для двох густин заповнення зразка ($H(\bar{\rho}_1, t)$ та $H(\bar{\rho}_2, t)$) представлені на рис. 1 і 2.

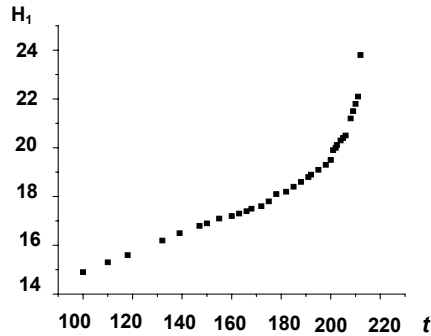


Рис. 1. Температурна залежність межі поділу при густині заповнення $\bar{\rho}_1 = 0,603 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^3 > \rho_k$

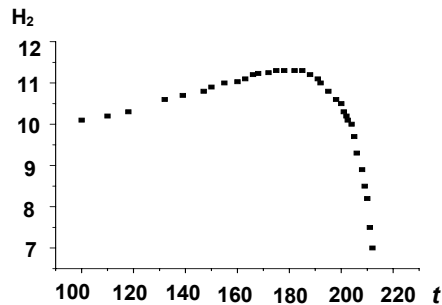


Рис. 2. Температурна залежність межі поділу при густині заповнення $\bar{\rho}_2 = 0,482 \cdot 10^{-9} < \rho_k$

Звідки випливає, що при $\bar{c}_1 > c_k$ межа поділу фаз при збільшенні температури монотонно віддаляється від дна камери і зникає при критичній температурі вище середини зразка. При середній густині заповнення $\bar{c}_1 < c_k$ положення межі поділу фаз поводить не монотонно. При збільшенні температури системи межа поділу фаз спочатку віддаляється від дна камери, а потім, досягаючи визначеної висоти H_M , рухається в зворотному напрямку. При критичній температурі межа поділу фаз зникає нижче середини камери.

Експериментальні дані про $H(t)$, отримані в даній роботі, були використані для розрахунків параметрів рівняння кривої співвідношення (3). Згідно з (3) і (4) симетричні доданки рівняння стану можуть бути представлені у вигляді

$$\Delta p(t) = \frac{\rho_p - \rho_n}{2\rho_k} = \frac{1}{2\rho_k} \cdot \frac{\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2}{h_1 - h_2} = \pm B_0 |t|^{\beta_1} \pm B_1 |t|^{\beta_2} \quad (5)$$

Експериментальні дані цієї залежності показані точками на рис. 3.

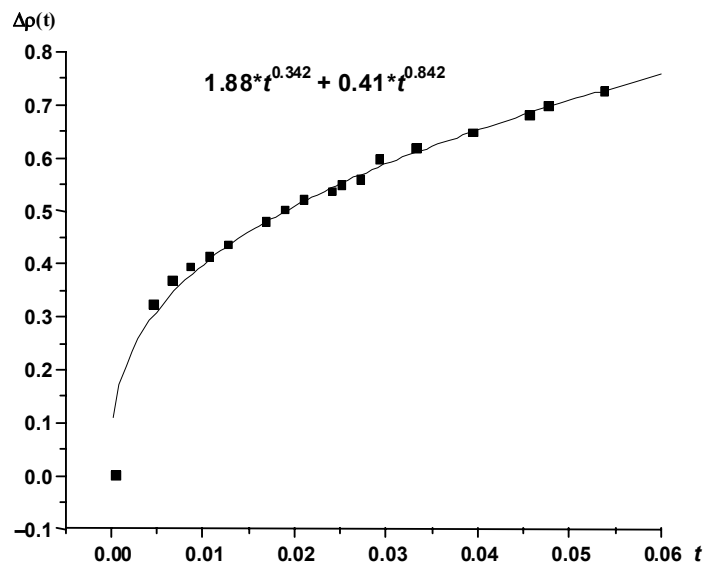


Рис. 3. Симетричні доданки рівняння кривої співвідношення

На підставі проведених розрахунків за методом найменших квадратів отримано, що параметри цього рівняння $B_0 = 1,88 \pm 0,15$; $\beta_0 = 0,342 \pm 0,01$; $B_1 = 0,41 \pm 0,15$; $\beta_1 = 0,842 \pm 0,01$. На рис. 3. суцільною лінією показано рівняння (5). Використовуючи ці дані, можна визначити і асиметричні доданки рівняння (3), тобто діаметр кривої, що характеризує лінію співіснування у вигляді

$$d_c = \frac{c_p + c_n}{2c_k} - 1 = \frac{\bar{c}_1 - c_k}{c_k} - \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{c_k} \cdot \frac{h_1}{h_1 - h_2} = B_2 t^{2B_0} + B_3 t^{B_0 + H_1}. (6)$$

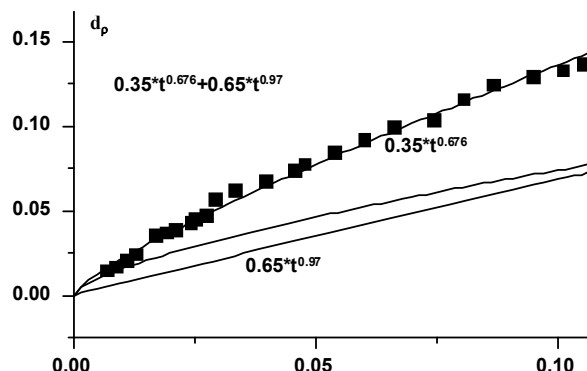


Рис. 4. Асиметричні доданки рівняння кривої співіснування

Рівняння кривої співіснування, визначене методом руху межі поділу фаз, цілком погоджується з прямими експериментальними вимірюваннями густин співіснуючих фаз фреону-113 [22]. Отримані результати свідчать про те, що цей простий і легко здійснений експериментальний метод може дати важливу інформацію про властивості співіснуючих фаз і дозволяє широке застосування при дослідженні фазових переходів рідина – пара.

Висновки. Проведено експериментальне дослідження залежності положення межі поділу фаз фреону-113 в широкому інтервалі температур, включаючи близький окіл критичної точки при двох густинах заповнення $\bar{c}_1 > c_k$ і $\bar{c}_2 < c_k$. На основі отриманих даних $H(t)$, застосовуючи Ван дер Ваальсову модель газу флуктуацій досліджено розширене рівняння кривої рівноваги рідина-пара фреону-113 [31] поблизу КТ, що узгоджується з даними, отриманими раніше оптичним методом Теллера.

На основі Ван дер Ваальсової моделі газу флуктуацій показано, що асиметрія кривої співіснування $D_c(t)$ фреону-113 пов'язана з власним об'ємом флуктуацій густини і взаємодією між ними на відстанях $r > R_c$ та утворенням квазіасоціацій кластерів флуктуацій густини речовини.

1. Альохін О.Д., Булавін Л.А., Рудніков С.Г., Безручко І.В., Шиманська О.Т. Рівняння кривої співіснування фреону-113 поблизу критичної точки // УФЖ. – 2003. – Т. 48, № 9. С. 936-938. 2. Алехин А.Д., Кондilenko И.И., Коротков П.А. и др. Дефлексия света на основе гравитационного эффекта вблизи критической точки // Оптика и спектр. – 1977. – Т. 42, № 4. – С.704–709. 3. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. – 1987. 4. Берестов А.Т., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М. Природа сингулярности диаметра кривой сосуществования вблизи критической точки // Письма в ЖЭТФ – 1975. – Т. 21, № 1. – С. 56–58. 5. Булавін Л.А. // Физика жидкого состояния. 6. 980. № 8. 6. Булавін Л.А., Симкина А.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. // Изв. вузов. Физика. 1976. № 12. 7. Булавін Л.А., Шиманский Ю.И. Сингулярность диаметра кривой сосуществования этана // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29, № 8. – С. 482–485. 8. Ван дер Ваальс И.Д., Констант Ф. Курс термостатики. Т.2. – М.: ОНТИ. – 1936. – 439с. 9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М. 1972. 10. Голик А.З., Алехин А.Д. Крупский И.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. Изучение

Экспериментальные данные показаны точками на рис. 4. Аппроксимация уравнением (6) представлена на этом рисунке сплошной линией. Згідно з представленими даними, отримано

$$B_2 = 0,35 \pm 0,15, \quad \beta_0 = 0,342 \pm 0,01;$$

$$B_3 = 0,7 \pm 0,15; \quad \nu_1 = 0,628 \pm 0,01.$$

светорассеяния в однокомпонентных системах вблизи критической точки с учетом гравитационного эффекта // УФЖ. – 1969. – Т. 14, № 3. – С. 472–479. 11. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608 с. 12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. 13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. – М.: Наука, 1976. 14. Мартынец В.Г. Термодинамические свойства бинарных растворов вблизи критической точки растворителя: Автореф. дис. – д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Ин-т неорг.хим. СО РАН – Новосибирск, 1999. 15. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 16. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы масштабной инвариантности // Письма в ЖЭТФ – 1973. – Т. 17, № 4. – С. 219–221. 17. Степанов Г.В., Расулов А.Р., Раджабова Л.М., Шахбанов К.А. Фазовое равновесие жидкость-пар термодинамические свойства бутиловых спиртов. Сборник трудов международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах". Махачкала 2002. С.96-99. 18. Фомичев С.В., Хохлачев С.Б. Об уравнении состояния вещества вблизи критической точки жидкость-пар // ЖЭТФ – 1974. – Т. 66, № 3. 19. Чалый А.В. Асимметричные и неасимптотические поправки в теории критических явлений // Сб. Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1982. – Вып. 10. – С. 28–42. 20. Чалый А.В. О расширенных разложениях в теории критических явлений // УФЖ – 1973. – Т. 18, № 11. – С.1887–1893. 21. Чалый А.В. Разложения по обратному радиусу корреляции // УФЖ – 1976. – Т. 21, № 3. – С. 474–476. 22. Шиманская Е.Т., Безручко И.В., Басок Б.И., Шиманский Ю.И. Экспериментальное определение критических показателей, асимметричных и неасимптотических поправок в уравнении кривой сосуществования фреона-113 // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 80, вып. 1. – С. 274-292. 23. Brezin E., Guillou Le J.C., Zinn-Justin J. Renormalized perturbation theory and correction to scaling laws // Phys. Rev. B: Solid state – 1973. – V. 8, N 11. 24. Cooper M.J. Extended formulation of thermodynamic scaling in critical region // J. Res. NBS. Phys. and Chem. – 1970. – Vol. 75 A, N 2. – P. 103. 25. Japas M.L., Levell Sengers J.M.H. Critical behavior of a conducting ionic solution near its consolute point // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, N 13. – P. 5362–5368. 26. Josephson B.D. Equation of state near the critical point // J.Phys. – 1969. – Vol.C 2, N 7. – P. 13–1115. 27. Fisher M.E., Zinn S.Y., Upton P.J. Trigonometric models for scaling behavior near criticality // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, N 2. – P. 14533–14545. 28. Schofield P., Lister J.D., Ho J.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. – 1969. – Vol. 23. – P. 1098–1103. 29. Sengers J.V., Levell-Sengers J.M.H. – Int. J. Thermophys., 1984, Vol. 5. – P.195. 30. Wegner F.J. Corrections to scaling laws // Phys. Rev. B: Solid state – 1972. – Vol. 5, N 11. – С. 4529–4536.

УДК 532

Д. Гаврюшенко, канд. фіз.-мат. наук., доц.,
К. Каліхман, студ.,
В. Сисоєв, д-р фіз.-мат. наук., проф.,
К. Черевко, асп.

ПОЛЕГШЕНА ДИФУЗІЯ СУБСТРАТІВ КРИЗЬ МЕМБРАНУ: ПРЯМА ТА ОБЕРНЕНА ЗАДАЧІ

За допомогою лінійного наближення термодинаміки необоротних процесів розглянуто задачу проходження розчину неелектролітів крізь мембрану з напівпроникними стінками при сталій температурі. Для цього було використано декілька модельних хімічних потенціалів для розчину, утвореному субстратом з білком-носієм, що дозволило розв'язати задачу, не розписуючи хімічні реакції в системі. Розв'язок отримано для різних співвідношень мас білку та субстрату в рамках моделей ідеального, регулярного розчинів та розчину Маргулеса. На основі розв'язку оберненої задачі запропоновано коректний метод визначення внутрішніх параметрів розчину, що визначають хімпотенціал та об'єм змішування.

According to the linear approximation of nonequilibrium thermodynamics stationary diffusion of nonelectrolytes' solution through the semipermeable membrane was considered. The process is presumed to pass under isothermal conditions. Several models were used for substrate-protein solution. Such an approach allowed not to write down all chemical reactions which take place in our system. The solution was obtained for different substrate-protein mass ratios according to the ideal, regular and Margules' solution models. On the base of inverse problem was proposed the correct method of solution's internal parameters determination. These parameters determine in particular mixing volume and chemical potential.

Вступ. Мембрани розділяють внутрішнє та зовнішнє-наоклітинне середовища, а також здійснюють взаємодію між ними, тому актуальність дослідження трансмембранного транспорту речовин є очевидною. Як відомо, мембрани містять макромолекули, тобто носії, які полегшують проходження субстратів крізь неї. Під *полегшеною дифузією* ми будемо розуміти механізм, при якому субстрат з'єднується з білком-носієм і утворений комплекс здійснює дифузю субстрату крізь мембрану [1].

Постановка задачі. Нами була розглянута одновимірна модель мембрани з напівпроникними стінками (рис. 1). Речовина **A** (субстрат) може проходити крізь мембрану, тимчасово з'єднуючись з речовиною **B** (білок-носієм). Для речовини **C** мембрана є непроникною. Концентрації **A** з боків мембрани підтримуються сталими. Метою прямої задачі є знаходження стаціонарного потоку субстрату крізь мембрану. Така задача була вперше розглянена Маррі [2]. У припущенні сталого коефіцієнта дифузії автором були знайдені асимптотичні розв'язки в достатньо вузькому інтервалі граничних умов. Крім того в [2] було записано хімічні реакції в такій системі. Цей шлях призводить до виникнення великої кількості невідомих параметрів, які треба задати для знаходження розв'язку (функція насичення, швидкості реакції тощо).

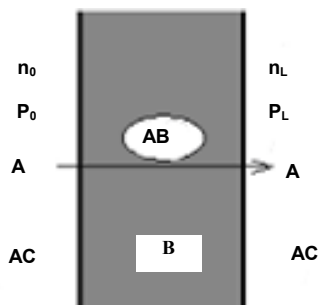


Рис. 1 Постановка задачі. **A** – субстрат, **B** – білок, **C** – речовина, що не проходить

Особливість запропонованого підходу полягає в розгляді хімічних реакцій з точки зору міжмолекулярної взаємодії та використанні модельних хімпотенціалів для утвореного розчину субстрат-білок. Формально ці розчини відрізняються виглядом хімпотенціалів компонент, тобто їх залежністю від тиску та температури.

Математична модель. Ціль прямої задачі полягає в знаходженні стаціонарного потоку в системі за відсутності зовнішніх полів і за умови сталої температури. У такому випадку, згідно з т. зв. лінійним наближенням

термодинаміки необоротних процесів, для m -компонентної системи потоки та хімічні потенціали компонент пов'язані таким чином:

$$\bar{J}_i = - \sum_{j=1}^m L_{ij} \bar{\nabla} \left(\frac{\mu_j}{T} \right);$$

де L_{ij} – феноменологічні коефіцієнти Онзагера, T – температура в системі. Тут градієнти хімічних потенціалів виконують роль узагальнених термодинамічних сил, що спричиняють дифузійні потоки $\bar{J}_i$. Варто зазначити, оскільки мембрана є проникною тільки для однієї з речовин, то слід очікувати виникнення в нашій системі осмотичного тиску.

За умов нехтування перехресними явищами та врахування залежності коефіцієнта дифузії від тиску та концентрацій для бінарної системи було отримано таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} \bar{J}_1 = - \frac{L_1}{T} \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{T,P} \right] \text{grad} n_1; \\ \bar{J}_1 = - \frac{L_1}{T} \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \right] \text{grad} P; \\ \text{grad} n_2 = - \text{grad} n_1. \end{cases}$$

Наступним кроком було застосування моделей ідеального, регулярного розчинів та розчину Маргулеса до суміші, що утворена субстратом і білком-носієм. Модельні хімічні потенціали зазначених розчинів задаються виразами типу:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln(n_i \gamma_i);$$

де n_i – молярні концентрації компонент, а γ_i – їх коефіцієнти активності в рамках даної моделі:

$$\gamma_{IDEAL} \equiv 1; (\gamma_{REGUL})_i = \frac{a \cdot n_j^2}{2};$$

$$(\gamma_{MARGUL})_1 = \frac{a_1 \cdot n_2^2}{2} + \frac{a_2 \cdot n_2^3}{3};$$

$$(\gamma_{MARGUL})_2 = \frac{(a_1 + a_2) \cdot n_2^2}{2} - \frac{a_2 \cdot n_2^3}{3}.$$

Вирази для коефіцієнтів активності містять так звані параметри обмінної взаємодії a . Ці безрозмірні параметри розчинів є функціями тиску та температури і визначають, зокрема, хімпотенціал та об'єм змішування в системі [3]:

$$\mu_i = (\mu_i)_{ideal} + kT \cdot \ln(\gamma_i x_i);$$

$$v_{зміш} = (v_{зміш})_{ideal} + kT \cdot \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T.$$

У роботах [4] і [5] дано теоретичне обґрунтування емпіричних рівнянь Маргулеса і показано, що вирази для параметрів обмінної взаємодії a можуть бути отримані за допомогою теорії збурень. Однак безпосереднє їх визначення пов'язане зі значними складностями через необхідність знати залежність радіальної функції розподілу від тиску та температури.

Результати розв'язку прямої задачі. Таким чином, були отримані аналітичні розв'язки прямої задачі в термінах масових концентрацій для різних співвідношень мас білку та субстрату. Рис. 2 ілюструє профіль концентрацій субстрату в мембрані для моделі регулярного розчину. Ці залежності якісно схожі для всіх типів розчинів, вони суттєво нелінійні і мають перегин. Очевидно, що співвідношення мас білку та субстрату в 0.01 взято формально.

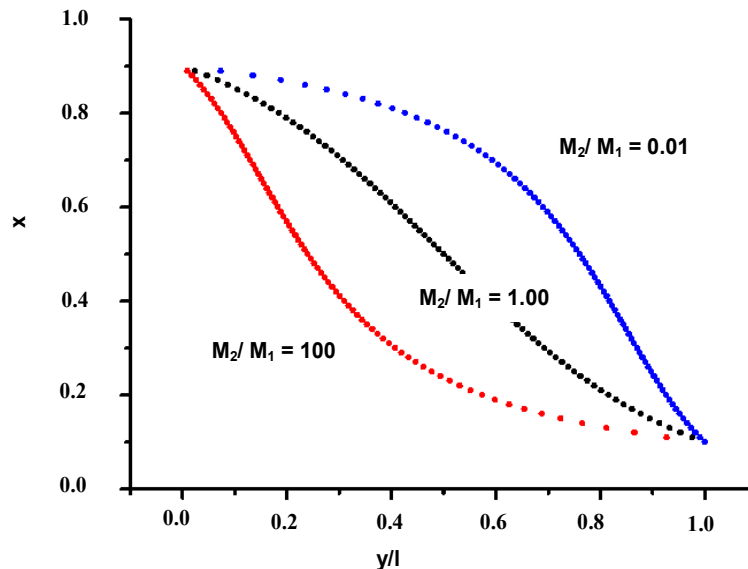


Рис. 2 Профіль концентрацій субстрату

На рис. 3 подано залежності стаціонарного потоку субстрату від його концентрації на лівій границі мембрани (при цьому концентрація на правому боці фіксована на значенні 0.01). Для прикладу використано модель розчину Маргулеса. На рис. 4 подібні залежності представлені для різних типів розчинів (уперше в [6]).

вана на значенні 0.01). Для прикладу використано модель розчину Маргулеса. На рис. 4 подібні залежності представлені для різних типів розчинів (уперше в [6]).

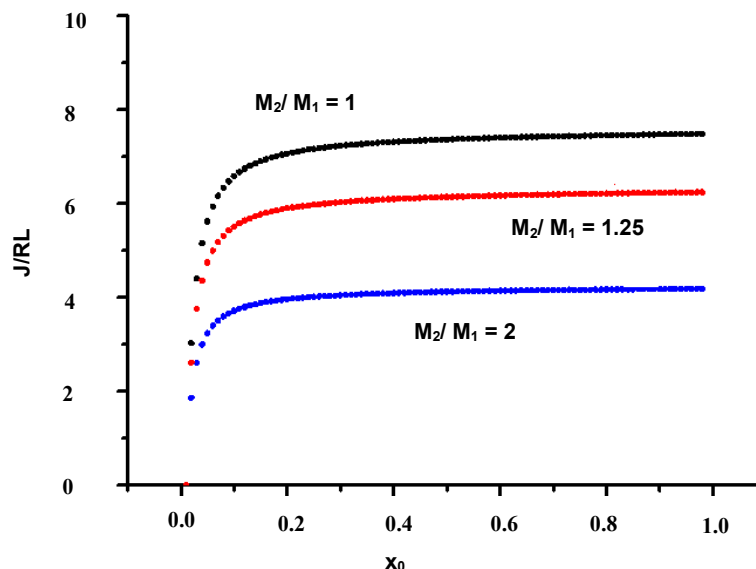


Рис. 3. Залежності потоку від лівої граничної умови по концентрації. Модель розчину Маргулеса

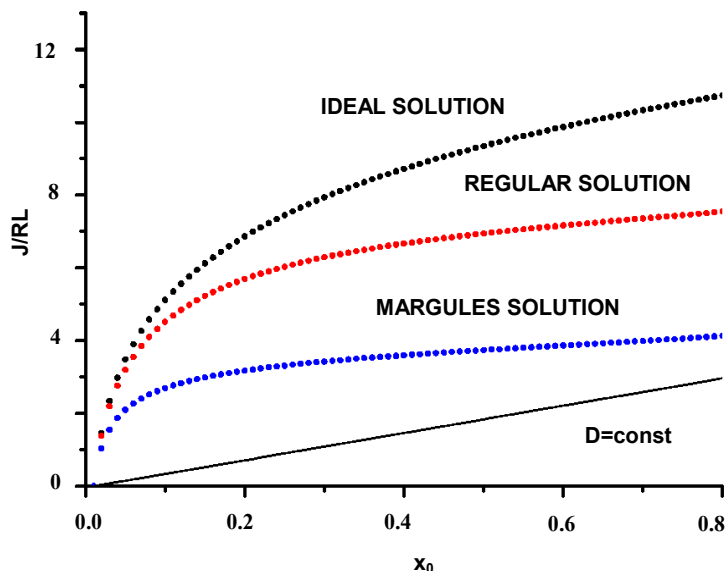


Рис. 4 Залежності потоку від лівої граничної умови по концентрації. Усі моделі

Таким чином, впливають два важливих ефекти. По-перше, виникає ефект посилення дифузії (особливо при малій різниці концентрацій субстрату зліва і зправа), чим, власне, і виправдана назва "полегшена дифузія". По-друге, спостерігається стабілізація дифузійного потоку, який майже перестає залежати від подальшого збільшення різниці концентрацій субстрату з боків мембрани. Ці ефекти відповідають поведінці реальних мембранних систем.

Обернена задача. Перейдемо тепер до розгляду оберненої задачі. Вона полягає в тому, щоб при відомому значенні стаціонарного потоку і заданих граничних умовах розрахувати внутрішні параметри розчину, утвореного субстратом і білком-носієм. Для розрахунків нами була вибрана модель регулярного розчину. Далі нами було зроблено припущення, що залежність пара-

метра обмінної взаємодії від тиску можна представити лінійною функцією:

$$a \approx a_0 + (p - p_0) \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_T ;$$

де p_0 – тиск на лівому боці мембрани, a_0 – значення параметра обмінної взаємодії при цьому тиску, тобто фактично звели задачу до знаходження двох параметрів: a_0 і $\left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_T$, останній з яких визначає об'єм змішування в системі. Цей вираз фактично еквівалентний припущенню про незалежність об'єму змішування від тиску в досліджуваному інтервалі тисків.

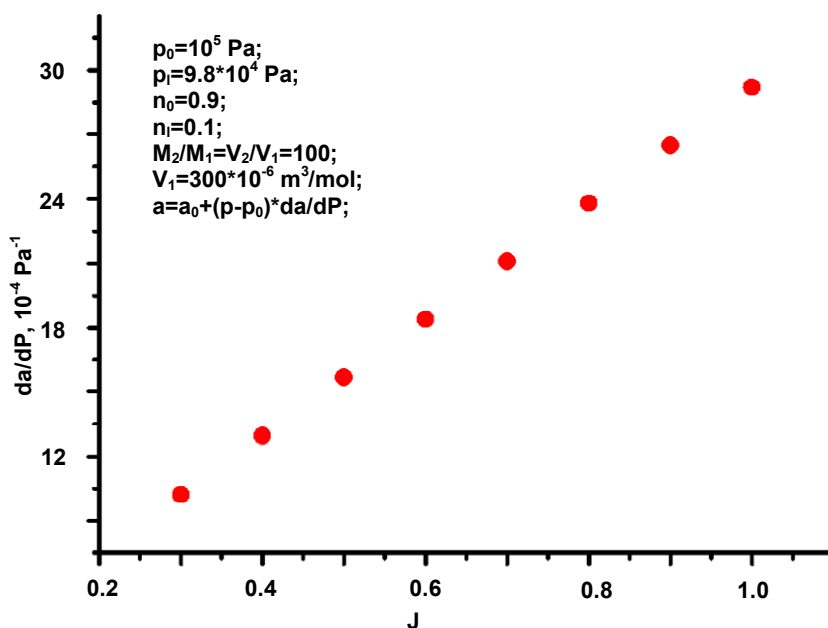


Рис. 5. Розв'язки оберненої задачі. $\Delta P = \text{const}$

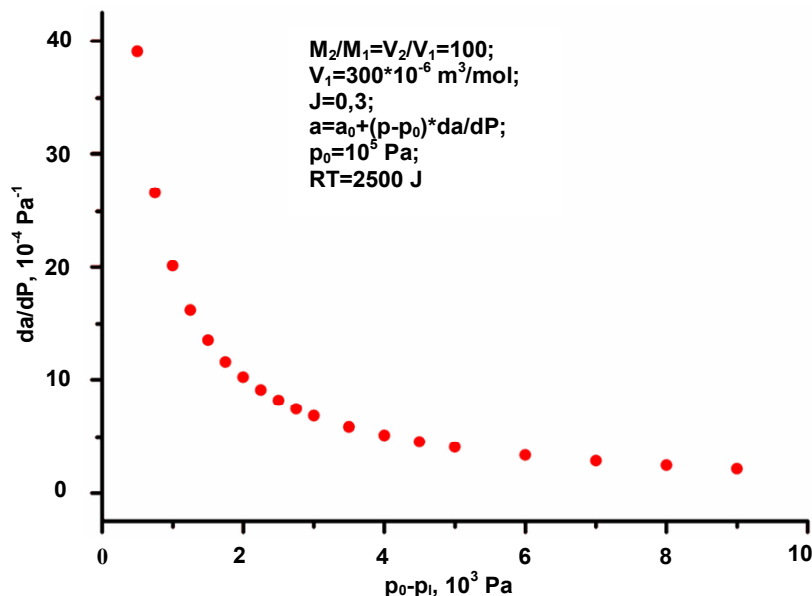


Рис. 6. Розв'язки оберненої задачі. $J = \text{const}$

За допомогою чисельних методів було знайдено параметри для різних значень потоку крізь мембрану та різниці тисків на її краях. Завдяки створеній програмі, знаючи макроскопічні параметри в системі, які неважко виміряти, можна розрахувати об'єм змішування, прямі виміри якого є вкрай складними.

Висновки. Таким чином, у прямій задачі знайдено профілі концентрацій для різних співвідношень мас білку та субстрату. Показано, що врахування залежності коефіцієнта дифузії від тиску та концентрацій призводить до суттєво нелінійних залежностей потоку від концентрації на лівому боці мембрани. На відміну від моделі зі сталим коефіцієнтом дифузії, у даній системі проявляються ефекти посилення та стабілізації дифузійного потоку, що узгоджується з поведінкою реальних мембранних систем. На основі розв'язку оберненої задачі запропоновано коректний метод розрахунку пара-

метрів розчину, що визначають хімпотенціал та об'єм змішування в системі.

1. Волькенштейн М.В. Биофизика. – М., 1988. 2. Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях. – Москва: 1983. 3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: 1966. 4. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А. Уравнение состояния смесей на основе изобарически-изотермического ансамбля. Уравнение Маргулеса// Теплофизика высоких температур. – 1997. – том 35. – № 4. – с. 673-677. 5. Сысоев В.М., Фахретдинов И.А., Шпырко С.Г. Термодинамическая теория возмущений и потенциал Гиббса тройных растворов// Журнал физической химии. – 1997. – том 71. – № 12. – с. 2142-2146. 6. Cherevko K.V., Gavryushenko D.A., Kulik J.V. Stationary diffusion in the membrane systems with the ongoing reversible chemical reactions// Journal of molecular liquids. – 2005. – № 120. – p. 71-74.

Надійшла до редколегії 15.10.05

УДК 535.343+535.37+535.683

В. Гусак, студ.,
В. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОСТАБІЛЬНОСТІ ТА ФОТОТОКСИЧНОСТІ ДЕЯКИХ СТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ДНК

Запропоновано спектральні методи дослідження фотостабільності та фототоксичного впливу люмінесцентних зондів-барвників на ДНК. Досліджено спектри оптичного поглинання нових стирилових барвників та систем ДНК+барвник під час опромінювання зразків цих речовин видимим світлом. Зафіксовані зміни оптичної густини розчинів систем ДНК+барвник на ділянці спектра 250+300 нм (що відповідає першому електронному переходу в ДНК) та 370+650 нм (що відповідає першому електронному переходу в молекулах барвників). Показано, що барвники Mn-Styr та Di-Styr 30 є фотохімічно безпечними для ДНК; ці барвники є більш фотостабільними у зв'язаному з ДНК стані, ніж у вільному. Барвник Di-Styr 24 проявляє фототоксичний вплив на ДНК. Пропонуються версії щодо можливих механізмів фототоксичності та фотостабільності.

The spectral investigation methods of the phenomena of luminescent dye probes photostability and phototoxic influence on the DNA were proposed. The optical absorption spectra of the samples of the newest investigated styryl dyes and the systems DNA+dye were studied under the irradiation by visible light. The changes of optical density D value in wavelength regions 250+300 nm (that correspond to the DNA first electronic transition) and 370+650 nm (that correspond to a dye electronic transition) of the DNA+dye solutions were fixed. It was shown the Mn-Styr and Di-Styr 30 dyes are photochemically safe for the DNA; these dyes bound to the DNA are more photostable than in free state. The Di-Styr 24 dye show phototoxic effect on the DNA. The versions of possible phototoxicity and photostability mechanisms are proposed.

Вступ. Дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) є дуже важливою біологічною макромолекулою, яка відповідає за зберігання та реалізацію генетичної інформації

у кожному живому організмі. Для визначення наявності та кількості ДНК (її детекції) у певних системах набули поширення методи використання флюоресцентних зон-

© Гусак В., Ящук В., 2008

дів [10]. Ними є невеликі органічні молекули (барвники), що нековалентно зв'язуються з ДНК – розташовуються між азотистими основами чи у борозенці [3, 9, 12, 14, 15]. При цьому квантовий вихід їхньої флюоресценції зростає до 1000 разів порівняно з незв'язаним станом, і це дозволяє встановити присутність і кількість ДНК. Для ефективного використання таких барвників для детекції ДНК вони мають бути а) фотостабільними (не руйнуватися під дією опромінювання) і б) не фототоксичними (не спричинювати пошкодження ДНК за наявності світла, яке поглинає барвник). З іншого боку, барвники, що проявляють фототоксичність, можуть використовуватися у лікуванні ряду хвороб (зокрема, раку). При цьому при опромінюванні клітин з уведеними барвниками відбувається пошкодження ДНК, що призводить до загибелі клітини (метод фотодинамічної терапії).

Механізми фототоксичності умовно поділяють на два типи: ті, що здійснюються безпосередньо за допомогою передачі енергії електронного збудження від молекули барвника до субстрату, та ті, які пов'язані з утворенням активних форм кисню [2, 4]. Реакції першого типу можливі за умови, що синглетний (або триплетний) рівень барвника розташований вище за відповідний рівень субстрату; він реалізується у деяких системах [11]. Реакції другого типу пов'язані з релаксацією збудженого барвника з синглетнего стану в триплетний і подальшій передачі енергії збудження молекулі кисню. Основний стан молекулярного кисню є триплетним, тому він не взаємодіє з більшістю молекул, основним станом яких є синглетний. Однак збуджений синглетний кисень є активним окислювачем. Перевести кисень у такий стан поглинанням кванту світла відповідної енергії неможливо, оскільки це заборонено правилами відбору за спіном. Однак це є можливим за допомогою молекули барвника, якщо вона після поглинання фотона релаксує у триплетний стан і передасть енергію збудження кисню [5, 6, 8].

Метою даної роботи було дослідження фотостабільності деяких новосинтезованих стирилових барвни-

ків, що використовуються як флюоресцентні детектори ДНК, і їхньої фототоксичності для ДНК. Більшість дослідників встановлювала наявність пошкоджень ДНК і розривів її ланцюга хімічними методами та за допомогою гелевого електрофорезу [7, 13]. Нами ж було запропоновано фіксувати пошкодження ДНК за допомогою спектрів поглинання системи ДНК+барвник під час опромінювання видимим світлом.

Матеріали та методика. У роботі досліджували новосинтезовані стирилові барвники мономер Mn-Styr, димери Di-Styr 24 і Di-Styr 30 (рис. 1) і сумарна ДНК зі сперми лосося. Барвники мономер і Di-Styr 30 було синтезовано групою хіміків, очолюваною С. Ярмолюком (Інститут молекулярної біології та генетики НАНУ), та надано ними в стокових розчинах у DMFA концентрацією 10^{-3} М. Стоковий розчин ДНК концентрацією 4 mg/ml, виготовлений у буфері TRIS HCl (50 mM трис-HCl, pH 7,5), люб'язно надав М.Ю. Лосицький.

Робочі розчини барвників отримувалися розведенням стокових розчинів у водному буфері (50 mM трис-HCl, pH 7,5). Робочі розчини барвників і ДНК готували, змішуючи їхні стокові розчини у буфері. Концентрація барвників у робочому розчині становила 10^{-5} М, ДНК – $6 \cdot 10^{-5}$ М. Для отримання розчинів використовувалися самплери об'ємом 0,2–1 мл і 1–20 мкл. Перед вимірюваннями робочі розчини зберігалися при температурі -5°C у темряві протягом 30 хв і кількох діб. Вимірювання проводили в кварцевій кюветі товщиною 1 см при кімнатній температурі.

Опромінювання досліджуваних розчинів здійснювалося ртутною трубчастою лампою високого тиску ДРТ-1000. Для того щоб опромінювання проводилося видимим світлом і не містило квантів ультрафіолетового діапазону, між лампою і кюветою з розчином встановлювали скляний фільтр. Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра SPECORD UV VIS.

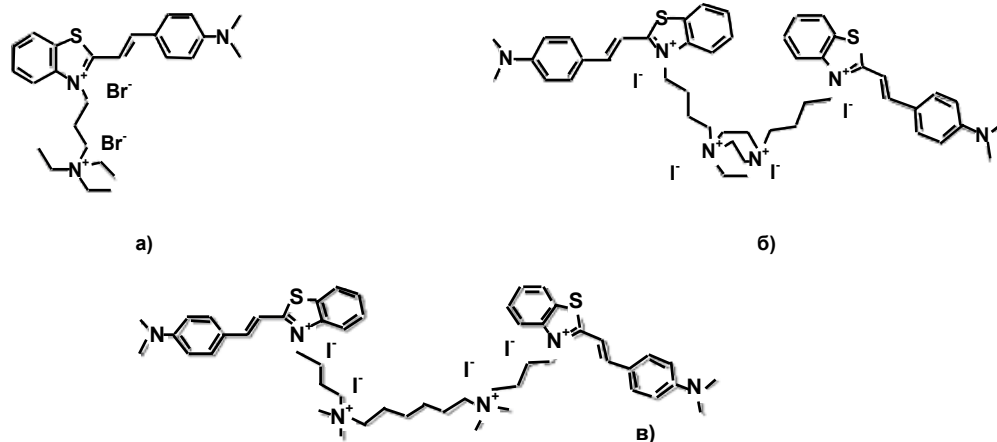


Рис. 1. Структурні формули барвників Mn-Styr (а), Di-Styr 24 (б) і Di-Styr 30 (в)

Результати та обговорення. На рис. 2 наведено спектри поглинання барвників Mn-Styr (а), Di-Styr 24 (б) і Di-Styr 30 (в) з і без ДНК. У спектрах поглинання барвників виокремлюється смуга у видимій області, що відповідає переходу на перший збуджений синглетний рівень. Її максимум для Mn-Styr відповідає приблизно 18470 cm^{-1} , для Di-Styr 24 – 22200 cm^{-1} , для Di-Styr 30 – 20800 cm^{-1} . За наявності ДНК для Mn-Styr і Di-Styr 30 максимум цієї смуги зсувається у більш довгохвильову область, що пояснюється взаємодією між барвником і

ДНК. У Di-Styr 24 у смугі виокремлюються два максимуми, на 22200 cm^{-1} і 18000 cm^{-1} , і перший може бути віднесений до поглинання агрегатів барвника. Оскільки димерні барвники проявляють більшу здатність до агрегації, ніж мономерні [3], ця короткохвильова смуга присутня у спектрах Di-Styr 24 і Di-Styr 30 (у Di-Styr 30 вона переважає мономерну) і відсутня у спектрі відповідного мономера Mn-Styr. Разом з тим, взаємодія барвника з ДНК при відносно низькому співвідношенні концентрацій барвник: пара основ ДНК (у нас 1:6) призво-

дить до фіксації окремих молекул барвника на ДНК. Це призводить до зменшення концентрації агрегатів у розчині, відповідно, для Di-Styr 24 інтенсивність їхньої сму-

ги поглинання спадає, а у Di-Styr 30 вона взагалі є майже непомітною.

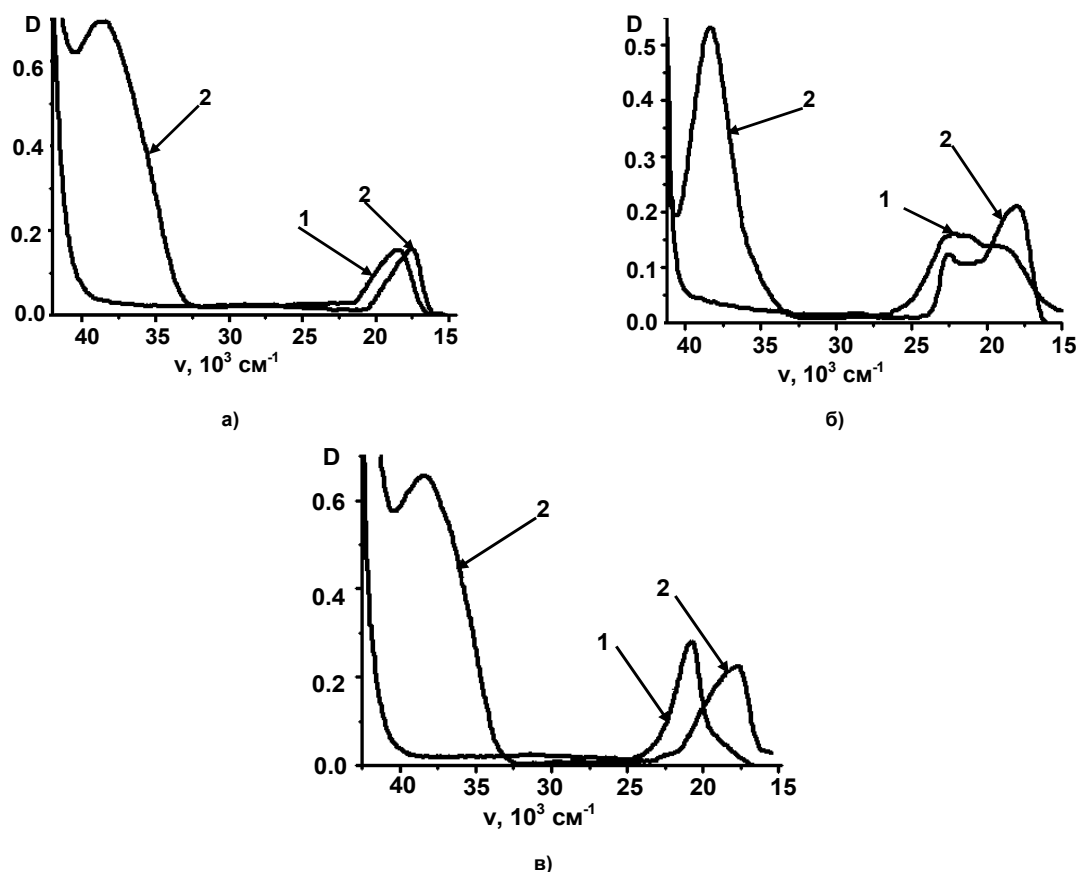


Рис. 2. Спектри поглинання барвників Mn-Styr (а), Di-Styr 24 (б) і Di-Styr 30 (в) без (1) і за наявності ДНК (2)

Для з'ясування фотостабільності досліджуваних барвників нами було зафіксовано їхні спектри поглинання при опромінуванні. Поведінку оптичної густини D у максимумі поглинання (у відсотках від початкової величини) наведено рис. 3 і 4 (криві 1 і 2). Видно, що за 300–600 хв опромінування поглинання в максимумі зменшилося на 60–90 % від початкової величини (найстабільнішим є Di-Styr 24, його поглинання зменшилося на 60 % після 10 год опромінування). Це свідчить про руй-

нування π -електронних систем барвників. Для барвників Mn-Styr і Di-Styr 30 спадання було монотонним, а для Di-Styr 24 максимум поглинання неагрегованого стану спочатку зростає. Це може бути пояснено тим, що спочатку відбувається розділення агрегатів на окремі молекули, а після того руйнування самих стирилових хромофорів.

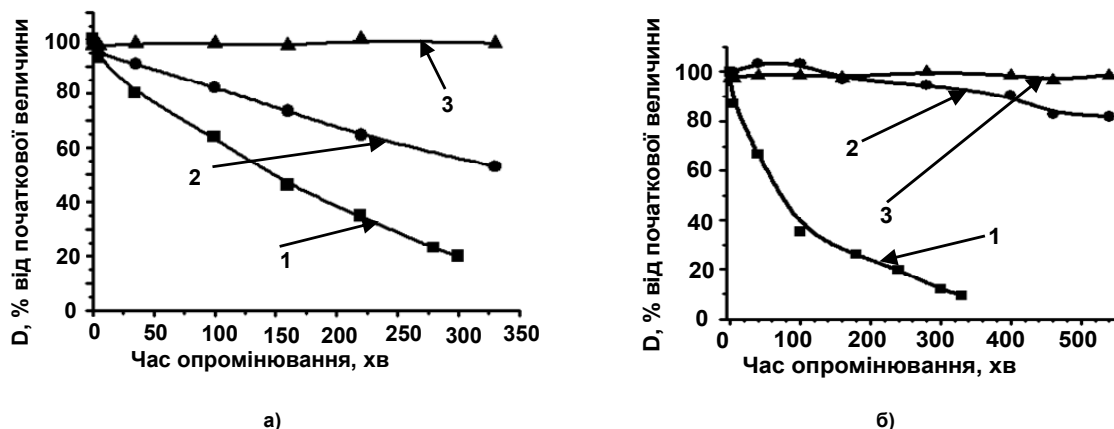


Рис. 3. Оптична густина у максимумах поглинання барвників Mn-Styr (а) і Di-Styr 30 (б) без (1) і за наявності ДНК (2) і ДНК на 260 нм (3)

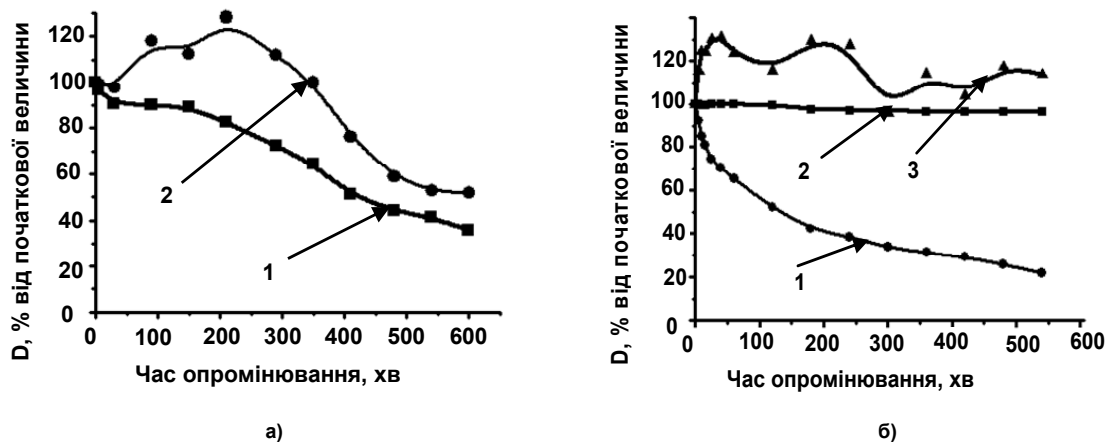


Рис. 4. Оптична густина у максимумах поглинання барвника Di-Styr 24 у вільному стані (а) і за наявності ДНК (б)
: 1 – максимум барвника на 23100 см^{-1} , 2 – на 18500 см^{-1} , 3 – максимум ДНК на 38460 см^{-1} (260 нм)

На рис. 3 і 4 наведена також поведінка максимумів поглинання барвників у присутності ДНК. Видно, що за цих умов руйнування барвників відбувається значно повільніше, ніж у вільному стані. Для Di-Styr 24 інтенсивність максимуму неагрегованих барвників у присутності ДНК взагалі майже не змінюється. Це можна пояснити, якщо припустити, що руйнування відбувається за допомогою синглетного кисню [2, 4, 5, 7, 8, 11, 13]. Тоді при інтеркаляції барвника в ДНК значно зменшується ймовірність його контакту з молекулою кисню, тому утворюється менша кількість збудженого синглетного кисню. Відповідно окислюється менше молекул барвника. Окрім того, просторова фіксація молекул барвника призводить до зростання квантового виходу його флуоресценції. У зв'язку з цим зменшується ймовірність інших шляхів дезактивації збудження, зокрема, фотохімічних реакцій. У випадку Di-Styr 24 можна припустити, що неагреговані молекули інтеркалюють у ДНК, а агрегати приєднуються ззовні. При цьому синглетний кисень, що утворюється за допомогою агрегатів (шляхом збудження та подальшої передачі енергії на кисень), руйнує їх, у той час як інтеркальовані молекули лишаються неушкодженими.

Для дослідження фототоксичності барвників нами була з'ясована поведінка максимуму поглинання ДНК (на 38460 см^{-1}) при опромінюванні розчинів ДНК+барвник видимим світлом (рис. 3, 4). Видно, що для барвників Mn-Styr і Di-Styr 30 оптична густина ДНК у максимумі змінювалася в межах 3 % від початкової величини. Це може бути пояснено незначними змінами слабо вираженої смуги другого електронного переходу барвників, яка перекривається зі смугою поглинання ДНК. Також така незначна величина змін може пояснюватися похибками експерименту.

Для Di-Styr 24 оптична густина максимуму смуги поглинання ДНК змінювалася істотніше – зростала в межах 30 %. Це може пояснюватися розкручуванням і розриванням ланцюгу ДНК, що призводить до збільшення оптичної густини внаслідок гіпохромного ефекту ДНК [1]. Отримана нами величина добре узгоджується з відомою величиною гіпохромного ефекту, що вказує на фототоксичність барвника Di-Styr 24. Є вказівки на те, що фототоксичність реалізується через генерацію неінтеркальованими барвниками збудженого синглетного кисню (див. вище). Пряма передача енергії електронного збудження від барвника до ДНК не має місця, оскільки синглетні та триплетні рівні досліджуваних барвників лежать нижче за відповідні рівні всіх нуклеотидів ДНК.

Висновки. Спектральними методами досліджено фотостабільність декількох новосинтезованих стирилових барвників і їхню фототоксичність для ДНК. З'ясовано, що у вільному стані в розчині барвники не є фотостабільними, їхні π -електронні системи руйнуються на 60–90 % протягом 300–600 хв опромінювання. Однак у присутності ДНК барвники руйнуються істотно повільніше, що пов'язано, на нашу думку, з екрануванням барвника ланцюгом ДНК від синглетного кисню. При цьому зменшується ймовірність контактів з молекулярним киснем і утворюється менша кількість збудженого синглетного кисню, який є активним окисником. Окрім того, просторова фіксація молекул барвника призводить до зростання квантового виходу його флуоресценції та відповідно зменшення ймовірності інших шляхів дезактивації збудження (зокрема, фотохімічних реакцій).

З'ясовано, що барвники Mn-Styr і Di-Styr 30 є фотохімічно безпечними для ДНК. Це підтверджується тим, що оптична густина максимуму смуги поглинання ДНК практично не змінювалася під час опромінювання розчину ДНК+барвник видимим світлом. Барвник Di-Styr 24 виявився фототоксичним для ДНК. На це вказує зростання оптичної густини ДНК до 30 % під час опромінювання системи ДНК+ Di-Styr 24 (ефект, зворотний до гіпохромізму ДНК). Це може бути пов'язане з розплетанням і розриванням ланцюга, що підтверджує фототоксичність барвника Di-Styr 24. Усі досліджувані нами барвники можуть використовуватися в біології та медицині: Mn-Styr і Di-Styr 30 як нефототоксичні флуоресцентні зонди для детекції ДНК, Di-Styr 24 – у фотодінамічній терапії.

Автори висловлюють подяку науковому співробітнику кафедри експериментальної фізики фізичного факультету КНУ В.Ю. Кудрі за надану допомогу під час проведення досліджень.

1. Векшин Н. Л. Фотоника биологических структур. – Пушино, 1988.
2. Владимиров Ю. А., Поталенко А. Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М., 1989.
3. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – К., 1994.
4. Кнорре Д. Г., Федорова О. С., Фролова Е. И. Окислительная дегградация нуклеиновых кислот // Усп. химии. – 62(1), 1993.
5. Красновский А. А., мл. Механизм образования и роль синглетного кислорода в фотобиологических процессах // Молекулярные механизмы оптического действия биологического излучения / отв. ред. А. Б. Рубин. – М., 1988. – с. 23–30.
6. Салезинский, И. И. Сенсибилизированное фотоокисление белков и других веществ. Возможное значение этих процессов в фотобиологии // Молекулярные механизмы оптического действия биологического излучения / отв. ред. А. Б. Рубин. – М., 1988.
7. Akerman B., Tuite E. Single- and double-strand photocleavage of DNA by YO, YOYO and TOTO // Nucl. Acids Res. – 1996. – Vol. 24, No. 6. – P. 1080–1090.
8. Genetic Deleterious Effects of Singlet

Oxygen / C.F.M. Menck, P. Di Mascio, L.F. Agnez et al. // *Quimica Nova.* – 1993. – 16(4). 9. Interaction of cyanine dyes with nucleic acids. 2. Spectroscopic properties of methyleneoxy analogues of Tiazole Orange / S. Yarmoluk, V. Kovalska, T. Smirnova et al. // *Биополим. и клетка.* – 1996. – Т. 12, № 6. 10. Neumann M.G., Tiera M.J. The Use of Basic Dyes as Photochemical Probes // *Quimica Nova.* – 1993. – № 16(4). 11. Sauvaigo S., Douki T., Odin F. Analysis of Fluoroquinolone-mediated Photosensitization of 2'-Deoxyguanosine, Calf Thymus and Cellular DNA: Determination of Type-I, Type-II and Triplet-Triplet Energy Transfer Mechanism Contribution // *Photochem. and Photobiol.* – 2001. – 73(3). – P. 230–237. 12. Spielmann H.P., Wemmer D.E., Jacobsen J.P. Solution Structure of a DNA Complex with the Fluorescent Bis-Intercalator TOTO Determined by NMR-Spectroscopy // *Biochem.* – 1995. – vol. 34, № 27. – pp. 8542–8553. 13. Squaraine Dyes for Photodynamic Therapy: Mechanism

of Cytotoxicity and DNA Damage Induced by Halogenated Squaraine Dyes Plus Light (>600 nm) / D. Ramaiah, I. Eckert, K.T. Arun et al. // *Photochem. and Photobiol.* – Vol. 79, No. 1. – P. 99–104. 14. Yarmoluk S., Kovalska V., Kovtun Yu. Interaction of cyanine dyes with nucleic acids. 5. Towards model of "half intercalation" of monomethylene cyanine dyes into double-stranded nucleic acids // *Биополим. и клетка.* – 1999. – Т. 15, № 1. 15. Yarmoluk S., Zhyvolup A., Kovalska V. Interaction of cyanine dyes with nucleic acids. 1. Studies on monomethylene cyanine dyes as possible fluorescent probes for the detection of nucleic acids. // *Биополим. и клетка.* – 1996. – Т. 12, № 1.

Надійшла до редколегії 04.05.08

УДК 532.74

І. Дорошенко, канд. фіз.-мат. наук,
О. Лізенгевич, канд. фіз.-мат. наук,
В. Погорелов, д-р фіз.-мат. наук,
Л. Савранський, канд. хім. наук

ГЕОМЕТРІЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ УТВОРЕНЬ В МЕТАНОЛІ

Виконано квантово-хімічне моделювання мономера, димера, тримера та тетрамера метанолу. Розрахунки проведено на основі теорії функціоналу густини в наближеннях біекспонентного атомного базису 6-31G(d,p), гібридного обмінного трипараметричного потенціалу Беке та обмінно-кореляційного потенціалу Лі-Янга-Парра (B3LYP). Наведено дані про структуру, значення міжатомних відстаней і кутів між зв'язками. Показано, що зі збільшенням кількості молекул у асоціаті енергія формування на один Н-зв'язок і відстань між атомами О та Н у гідроксилі зростає, у той час як довжина Н-зв'язку коротшає.

Quantum-chemical simulation for methanol molecule and clusters up to tetramer were carried out. The calculations were based on the density functional theory in approximations of bi-exponential atomic basis 6-31G(d,p), the hybrid exchange three-parameter Becke potential and exchange-correlation Lee-Yang-Parr potential (B3LYP). Data on structure, values of interatomic distances and angles between links are presented. Results show that with the increasing of the number of molecules in the associate the forming energy per one H-bond and the distance between atoms O and H in hydroxyl increase while the length of H-bond shortens.

Вступ. Властивості систем з водневим зв'язком є актуальною проблемою фізики конденсованих систем. Це обумовлено поширеністю Н-зв'язку в хімічних та біологічних об'єктах. На сьогодні вивчення таких систем великою мірою зосереджено на проблемах структури Н-зв'язаних асоціатів та кінетичних процесів в них. Нові експериментальні та теоретичні методи відкривають нову стадію досліджень в цій галузі. Методи ізоляції кластерів в нанокраплях Ag та He [6;19] відкрили можливість вивчати роздільно кластери різного розміру. Методи фемтосекундної спектроскопії [8;11;15;18] дають інформацію про часи розриву і відновлення водневого зв'язку. З іншого боку сучасні комп'ютерні програми дозволяють проводити квантово-хімічні розрахунки і одержувати дані про структуру і спектральні властивості молекулярних систем.

Серед воднево-зв'язаних систем найбільший інтерес, безумовно, викликає вода. Але спирти теж є дуже цікавим об'єктом. По-перше, параметри водневого зв'язку в спиртах близькі до аналогічних параметрів у воді. По-друге, молекули спиртів мають ще атоми іншого сорту, що не беруть участі в формуванні Н-зв'язку. Це дозволяє вивчати процеси в середовищі по спектрах коливань цих атомів, а не тільки по коливальній смугі гідроксилу. Як відомо [16], спирти утворюють Н-зв'язок середньої сили (5 – 15 ккал/моль). Молекули з такою взаємодією здатні формувати кластери. Тут можна вказати на третю привабливість дослідження спиртів пов'язану з їх розчинністю в нейтральних розчинниках, зокрема в тетрагидрофурі, при всіх концентраціях. Ця властивість дозволяє досліджувати спектральними методами формування кластерів залежно від концентрації розчину [4;5].

Серед спиртів найбільше досліджується метанол. Він є найближчим аналогом води, але структура метанолу не така складна та "таємнича", як структура води. Цей факт (окрім широкого використання метилового спирту в промисловості) визначає актуальність вивчення властивостей метанолу.

Однією з головних проблем, що дискутується в літературі, є форма метанольних кластерів: лінійні вони чи циклічні. При цьому думки дослідників різняться. Так автори розрахунків, основаних на методах молекулярної динаміки [2;9;10;14], стверджують, що асоціати мають бути лінійними. В той же час добре відомо, що в ІЧ та КР спектрах чистого метанолу не спостерігаються смуги біля 3670 см⁻¹ (частота коливання вільного гідроксилу). Це свідчить про відсутність в цій рідині незв'язаних ОН-груп. Тобто, молекулярні агрегати мають замкнену структуру. Циклічну форму кластерів метанолу виявлено в роботах [17;20]. В першій з них вимірювався інфрачервоний спектр кластерів в охолоджених метанольних струменях. У другій досліджувався протонний хімічний зсув в надкритичному метанолі. Кластери метанолу циклічної структури були виявлені в дослідженнях ізолюваних кластерів в гелієвих нанокраплях [6;19].

У нашій попередній роботі, присвяченій властивостям метанолу [7], досліджувалась залежність коливального спектра від типу кластерів. У даній роботі представлені результати розрахунку геометричних параметрів кластерів: їх форма, міжатомні відстані та кути між зв'язками. Розглянуті димери, тримери та тетрамери.

Квантово-хімічне моделювання. Для розрахунків застосовувався метод теорії функціоналу густини в наближеннях біекспонентного атомного базису 6-31G(d,p), гібридного обмінного трипараметричного функціоналу Беке [3] та обмінно-кореляційного функціоналу Лі, Янга, Парра (B3LYP) [12]. Метою розрахунку було одержання даних про геометрію молекули та її асоціатів в рівноважному стані, дипольний момент та енергію Н-зв'язку. Одержано принципальний результат. Тільки циклічна форма тримерів і тетрамерів є стабільною. Лінійні кластери виявились нестабільними. Навіть якщо в початкових даних для програми була задана лінійна форма кластеру, оптимізація кластера завжди приводила до циклічної структури. Аналогічний висновок було недавно зроблено в роботі [13].

Загальний вигляд просторової структури молекули метанолу та його кластерів представлено на рис. 1, 2. Звернемо увагу на відмінність в положеннях метильних груп в тримері та тетрамері. У тримері дві метильні групи розташовані з одного боку площини кільця, третя ж –

з іншого. У тетрамері дві метильні групи, що знаходяться на діагоналі кільця, розташовані з одного боку площини кільця, а інша пара – з другого. Таке положення метильних груп мінімізує дипольний момент кластера.

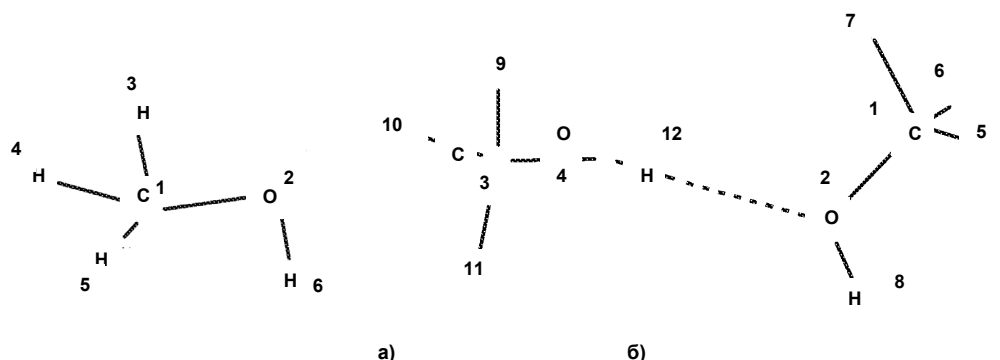


Рис. 1. Розрахована просторова структура мономера (а) і димера (б) метанолу

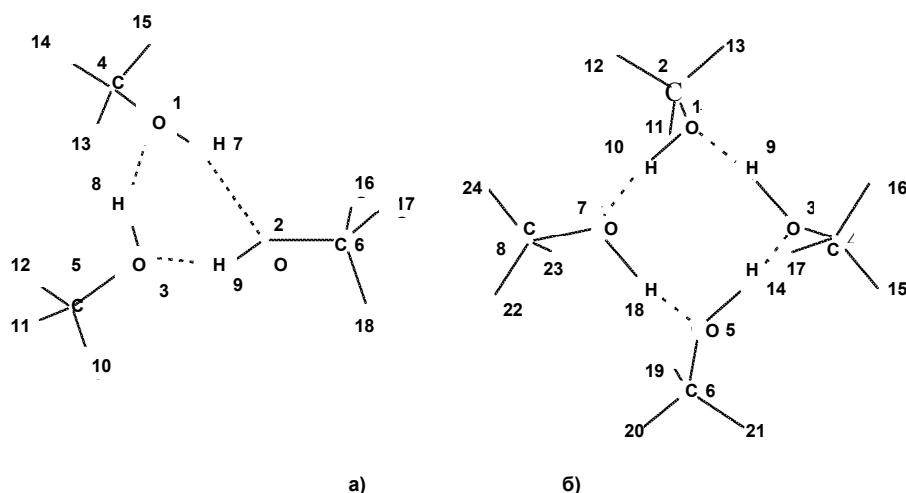


Рис. 2. Розрахована просторова структура тримера (а) і тетрамера (б) метанолу

Дані про енергії формування та дипольні моменти кластерів подано в табл. 1.

Таблиця 1. Розраховані енергії формування кластерів метанолу та їх дипольні моменти

	Енергія формування кластеру на один Н-зв'язок	Дипольний момент
мономер		1,9 D
димер	4,8 ккал/моль	2,9 D
тример	4,9 ккал/моль	0,9 D
тетрамер	6,7 ккал/моль	0,003 D

З отриманих даних випливає, що найстабільнішим серед кластерів є тетрамер, як утворення з найбільшою енергією формування. Представимо результати розрахунків міжтомних відстаней. Нижче довжини зв'язків позначені як R (i,j), де i та j означають номери атомів на рис. 1 та 2.

Довжини зв'язків О-Н (гідроксилів):

Мономер: R (2,6) = 0,97 Å.

Димер: R (2,8) = 0,97 Å, R (4,12) = 0,98 Å.

Тример: R (1,7) = R (2,9) = R (3,8) = 0,98 Å.

Тетрамер: R (1,10) = R (7,18) = R (5,14) = R (3,9) = 0,99 Å.

Довжина О---Н (Н-зв'язку):

Димер: R (2,12) = 1,89 Å.

Тример: R (1,8) = 1,89 Å, R (2,7) = R (3,9) = 1,87 Å.

Тетрамер: R (1,9) = R (3,14) = R (5,18) = R (7,10) = 1,75 Å.

Довжини зв'язків С-О:

Мономер: R (1,2) = 1,42 Å.

Димер: R (1,2) = 1,43 Å, R (3,4) = 1,42 Å.

Тример: R (1,4) = R (2,6) = R (3,5) = 1,42 Å.

Тетрамер: R (1,2) = R (7,8) = R (3,4) = R (5,6) = 1,42 Å.

Довжини зв'язків С-Н (метильні групи):

Мономер: R (1,3) = 1,09 Å, R (1,4) = R (1,5) = 1,10 Å.

Димер: R (3,10) = R (1,5) = 1,09 Å,

R (3,9) = R (3,11) = R (1,6) = R (1,7) = 1,10 Å.

Тример: R (4,13) = R (5,10) = R (6,18) = 1,09 Å,

R (4,14) = R (4,15) = R (5,11) = R (5,12) = R (6,16) = R (6,17) = 1,10 Å.

Тетрамер: R (2,13) = R (4,17) = R (6,20) = R (8,24) = 1,09 Å,

R (2,11) = R (2,12) = R (4,15) = R (4,16) = R (6,19) = R (6,21) = R (8,22) = R (8,23) = 1,10 Å.

Представлені довжини гідроксилу та зв'язку С-Н добре корелюють з отриманими в експериментах з розсіяння нейтронів [1]: R(O-H) = 0,98 ± 0,01 Å, R(C-H) = 1,08 ± 0,01 Å. Надамо результати розрахунків кутів між хімічними зв'язками. Нижче кути позначені як ∠i, j, k, де i, j та k – номери атомів на Рис. 1 та 2.

Кути С-О-Н (гідроксилу):

Мономер: ∠1,2,6 = 109,0°

Димер: ∠1,2,8 = 109,2°, ∠3,4,12 = 109,1°.

Тример: $\angle 4,1,7 = 109.8^\circ$, $\angle 6,2,9 = 109.7^\circ$, $\angle 5,3,8 = 110.3^\circ$.

Тетрамер: $\angle 2,1,10 = \angle 4,3,9 = \angle 6,5,14 = \angle 8,7,18 = 109.5^\circ$.

Кути C-O---H (Н-зв'язок):

Димер: $\angle 1,2,12 = 113.5^\circ$.

Тример: $\angle 4,1,8 = 130.6^\circ$, $\angle 6,2,7 = 131.7^\circ$, $\angle 5,3,9 = 133.1^\circ$.

Тетрамер: $\angle 2,1,9 = \angle 6,5,18 = \angle 8,7,10 = \angle 4,3,14 = 120.3^\circ$.

Кути O-C-H (метильні групи):

Мономер: $\angle 2,1,3 = 106.4^\circ$, $\angle 2,1,4 = \angle 2,1,5 = 112.0^\circ$.

Димер: $\angle 2,1,5 = 106.3^\circ$, $\angle 2,1,6 = 111.1^\circ$, $\angle 2,1,7 = 111.5^\circ$,

$\angle 4,3,10 = 107.0^\circ$, $\angle 4,3,9 = \angle 4,3,11 = 112.2^\circ$.

Тример: $\angle 1,4,13 = \angle 3,5,10 = \angle 2,6,18 = 107.1^\circ$,

$\angle 1,4,14 = 111.3^\circ$, $\angle 2,6,17 = 111.2^\circ$, $\angle 3,5,11 = 111.3^\circ$,

$\angle 1,4,15 = 111.8^\circ$, $\angle 2,6,16 = 111.7^\circ$, $\angle 3,5,12 = 111.3^\circ$.

Тетрамер: $\angle 1,2,11 = 111.6^\circ$, $\angle 3,4,15 = 111.0^\circ$, $\angle 5,6,19 = 111.0^\circ$,

$\angle 1,2,12 = 111.0^\circ$, $\angle 3,4,16 = 111.6^\circ$, $\angle 5,6,20 = 107.3^\circ$,

$\angle 1,2,13 = 107.3^\circ$, $\angle 3,4,17 = 107.3^\circ$, $\angle 5,6,21 = 111.6^\circ$.

Кути H-C-H:

Мономер: $\angle 3,1,5 = \angle 3,1,4 = 108.6^\circ$, $\angle 4,1,5 = 109.0^\circ$.

Димер: $\angle 5,1,6 = 108.9^\circ$, $\angle 5,1,7 = 108.3^\circ$, $\angle 6,1,7 = 109.8^\circ$,

$\angle 9,3,10 = \angle 10,3,11 = 108.3^\circ$, $\angle 9,3,11 = 108.5^\circ$.

Тример: $\angle 13,4,14 = 108.5^\circ$, $\angle 16,6,17 = 109.1^\circ$, $\angle 10,5,11 = 108.6^\circ$,

$\angle 13,4,15 = 108.8^\circ$, $\angle 16,6,18 = 108.9^\circ$, $\angle 10,5,12 = 108.7^\circ$,

$\angle 14,4,15 = 108.9^\circ$, $\angle 17,6,18 = 108.6^\circ$, $\angle 11,5,12 = 109.1^\circ$.

Тетрамер: $\angle 11,2,12 = 109.0^\circ$, $\angle 15,4,16 = 109.0^\circ$, $\angle 19,6,21 = 109.0^\circ$,

$\angle 11,2,13 = 108.0^\circ$, $\angle 15,4,17 = 108.6^\circ$, $\angle 19,6,20 = 108.6^\circ$,

$\angle 12,2,13 = 108.6^\circ$, $\angle 16,4,17 = 108.9^\circ$, $\angle 20,6,21 = 108.9^\circ$.

Кути H-O-H:

Димер: $\angle 8,2,12 = 108.5^\circ$.

Тример: $\angle 7,1,8 = 89.0^\circ$, $\angle 7,2,9 = 89.9^\circ$, $\angle 8,3,9 = 90.9^\circ$.

Тетрамер: $\angle 9,1,10 = \angle 9,3,14 = \angle 10,7,18 = \angle 14,5,18 = 101.5^\circ$.

Видно регулярні зміни параметрів із збільшенням кількості атомів у кластері.

Обговорення. Отримані результати показують, що міжатомні зв'язки по-різному реагують на кластеризацію метанолу. Найбільш стабільними є зв'язки C-H. Довжини цих зв'язків і відповідні кути H-C-H та O-C-H практично не змінюються від об'єкту до об'єкту. Це цілком природно, оскільки ці атоми і зв'язки не беруть участі в формуванні водневого зв'язку. Вплив H-зв'язку на зв'язок C-O помітний тільки в димері. Тут зв'язок C-O в акцепторній молекулі (права молекула на рис. 1б) трохи подовжується. В той же час довжини зв'язків C-O в тримері та тетрамері однакові з вільною молекулою.

Найбільший інтерес викликають параметри зв'язку O-H. Видно, що відстань O-H в гідроксилі трохи збільшується в кластерах. Найбільшого впливу зазнають довжини H-зв'язку. Спостерігається монотонне зменшення довжини H-зв'язку із збільшенням кількості молекул в асоціаті. Відзначимо, що довжини H-зв'язків в тримері дещо відрізняються. Це є наслідком асиметрії тримера. Нагадаємо, що в тримері дві метильні групи розташовані з одного боку площини кільця, а третя – з протилежного. У кластерах значно змінюються ті кути, що характеризують групи, причетні до формування H-зв'язку. Це кути – C-O-H та H-O-H. Варто зауважити

немонотонність зміни кутів (на відміну від довжин зв'язків) у ряді димер – тетрамер.

Насамкінець відзначимо, що виявлені зміни в довжинах зв'язків можуть виглядати малими і незначними. Проте в молекулах такі варіації міжатомних відстаней можуть призводити до доволі помітних змін у енергії. Підтвердження цього може слугувати значний частотний зсув ОН коливання у водневозв'язаних системах, і в метанолі зокрема [7].

Підсумок. Проведені квантово-хімічні розрахунки показали, що тільки циклічна форма кластерів метанолу є стійкою. Виявлено, що зі зростанням кількості молекул в кластерах збільшується енергія формування на один зв'язок. Поведінка ж відстані між атомами О і Н залежить від типу їх зв'язку: довжина гідроксилу збільшується, а довжина H-зв'язку скорочується.

У роботі розглядалися вільні кластери метанолу. У реальних рідинах картина, звичайно, значно складніша. Зокрема, в полярних середовищах (наприклад, в чистому метанолі) метильні групи в тримері та тетрамері розташовані з одного боку від площини кільця. Отримані ж результати задовільно описують ситуацію в розведених розчинах і в He і Ag нанокраплях.

1. *Adya A.K., Bianchi L., Wormald C.J.* The structure of liquid methanol by H/D substitution technique of neutron diffraction // *J.Chem.Phys.* – 2000. – V.112. – P. 4231–4241.
2. *Asahi N., Nakamura Y.* Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol up to the supercritical region // *J.Chem.Phys.* – 1998. – V.109. – P. 9879–9887.
3. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys.Rev.A.* – 1988. – V.38, N 6. – P. 3098–3100.
4. *Bertie J., Zhang S., Eysel H. et al.* Infrared intensities of liquids: infrared refractive indices from 8000 to 2 cm⁻¹, absolute integrated intensities, and dipole moment derivatives of methanol at 25°C // *Appl.Spectrosc.* – 1993. – V.47, N 8. – P.1100–1114.
5. *Bertie J., Zhang S.* Infrared intensities of liquids: infrared refractive indices from 8000 to 2 cm⁻¹, absolute integrated intensities, transition moments and dipole moment derivatives of methanol-d at 25°C // *Appl.Spectrosc.* – 1994. – V.48, N 2. – P.176–189.
6. *Buck U., Huiskens F.* Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters // *Chem.Rev.* – 2002. – V.100, N 11. – P.3863–3890.
7. *Doroshenko I., Lizeghevych O., Pogorelov V. et al.* Associates of methanol molecules: quantum-chemical calculations and vibrational spectra // *Ukr. J. Phys.* – 2004. – V. 49, N 6. – P. 540–544.
8. *Gaffney K., Davis P., Piletic I. et al.* // Hydrogen bond dissociation and reformation in methanol oligomers following hydroxyl stretch relaxation // *J. Phys.Chem. A.* – 2002. – V.106, N 50. – P.12012–12023.
9. *Honma T., Liew C.C., Inomata H., Arai K.* Flexible molecular model of methanol for a molecular dynamics study of liquid and supercritical conditions // *J.Phys.Chem. A.* – 2003. – V.107. – P. 3960–3965.
10. *Kosztolanyi T., Bako I., Palinkas G.* Hydrogen bonding in liquid methanol, methylamine and methanethiol studied by molecular dynamics simulations // *J.Chem.Phys.* – 2003. – V. 113. – P. 4546–4555.
11. *Laenen R., Gale G.M., Lascoux N.* IR spectroscopy of hydrogen-bonded methanol: vibrational and structural relaxation on the femtosecond time scale. // *J.Phys.Chem. A.* – 1999. – V.103, N 50. – P.10708–10712.
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density // *Phys.Rev.B.* – 1988. – V.37, N 2. – P.785–789.
13. *Ludwig R.* The structure of liquid methanol // *ChemPhysChem.* – 2005. – V. 6. – P. 1369–1375.
14. *Morrone J.A., Tuckerman M.E.* Ab initio molecular dynamics study of proton mobility in liquid methanol // *J.Chem.Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 4403–4413.
15. *Mukamel S., Zhuang W.* Coherent femtosecond multidimensional probes of molecular vibrations // *PNAS.* – 2005. – V.102, N 39. – P. 13717–13718.
16. *Pimentel J., McClellan O.* The Hydrogen bond / Freeman, San Francisco & London., 1960.
17. *Provencal R.A., Paul J.B., Roth K et al.* Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters // *J.Chem.Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 4258–4267.
18. *Tanimura I.I., Mukamel S.* Two-dimensional femtosecond vibrational spectroscopy of liquids // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 9496–9511.
19. *Toennies J.P., Vilesov A.F.* Superfluid helium droplets: a uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2622–2648.
20. *Yamaguchi Y., Yasutake N., Nagaoka M.* Ab initio study of proton chemical shift in supercritical methanol using gas-phase approximation // *J. Phys. Chem.A.* – 2002. – V. 106. – P. 404–410.

НЕЛІНІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ БОРАТНОГО СКЛА, АКТИВОВАНОГО РТУТНОПОДІБНИМИ ІОНАМИ

Проведено комп'ютерне моделювання процесів нелінійного поглинання і люмінесценції лужно-боратного скла, активованого ртутноподібними іонами, при інтенсивному імпульсному лазерному збудженні. Результати розрахунків добре корелюють з результатами експериментів.

Computer simulations are performed for non-linear processes of absorption and luminescence of alkali-borate glasses doped with mercury-like ions under excitation by intense pulsed laser radiation. The results of calculations are in good agreement with experimental data.

Вступ. Боратне скло, активоване ртутноподібними іонами (In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Ti^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}), є предметом багатьох досліджень, оскільки ці об'єкти поєднують в собі оптичні властивості широкосмугових люмінофорів з неперевершеними властивостям скла як конструкційного матеріалу. Люмінесцентним характеристикам такого оксидного скла присвячено ряд робіт [7–12, 16–20], у яких досліджено спектри поглинання, люмінесценції та збудження, кінетику люмінесценції і її поляризаційні характеристики, вивчено вплив складу скла на люмінесцентні характеристики, розроблено моделі люмінесценції скла і визначено склад центрів люмінесценції.

Поява потужних імпульсних ультрафіолетових лазерів стимулювала інтерес до вивчення поведінки скла, активованого ртутноподібними іонами, при інтенсивному збудженні в домішкові смуги поглинання [1–6, 22]. На початковій стадії досліджень цей інтерес був значною мірою зумовлений прагненням отримати лазерну генерацію з можливістю плавної зміни частоти в ближній ультрафіолетовій області спектра. На жаль, придатних для практичного використання ультрафіолетових лазерів на основі ртутноподібних іонів створити не вдалось, але результати досліджень при потужному імпульсному збудженні суттєво поглибили рівень наших знань про оптичні властивості досліджуваних об'єктів і про їх взаємодію з випромінюванням. Крім того, виявлено, що активоване ртутноподібними іонами скло може бути використане як носій оптичного запису [13–15].

При інтенсивному імпульсному лазерному збудженні ртутноподібні центри демонструють наведене поглинання зі збуджених (люмінесцентних) станів, причому у більшості випадків переріз наведеного поглинання перевищує переріз звичайного поглинання на тій самій довжині хвилі. Унаслідок цього у склі спостерігається ефективно самонаведене поглинання збуджуючого лазерного випромінювання (оптичне обмеження), а також суттєве зменшення виходу люмінесценції скла при потужному лазерному збудженні, тобто гасіння люмінесценції.

У роботах [2–6] для інтерпретації спостережуваного наведеного поглинання і викликаного ним гасіння люмінесценції ртутноподібних центрів у боратному склі було застосовано спрощені моделі, які можна розглядати лише як перше наближення у розгляді взаємодії досліджуваного скла з потужним лазерним випромінюванням. Ці моделі не враховували деякі актуальні механізми взаємодії потужного лазерного випромінювання з речовиною, а також деякі особливості, властиві саме ртутноподібним центрам поглинання. Для подальшого розвитку зазначених моделей було проведено комп'ютерне моделювання, результати якого аналізуються у даній роботі.

Методика моделювання. Нижче розглядається взаємодія потужного ультрафіолетового лазерного випромінювання з ртутноподібними центрами у склі. Розгляд обмежено процесами, які відбуваються у склі безпосередньо під час дії потужного імпульсу лазерного опромінення. Релаксаційні процеси, які відбуваються після закінчення лазерного імпульсу (релаксація населеностей, захоплення носіїв пастками, термостимульоване звільнення з пасток, тощо), у даній роботі не аналізуються.

На рис. 1 наведено схему переходів у центрах люмінесценції з урахуванням поглинання і наведеного поглинання s- та d-електронами ртутноподібних центрів та наведеного поглинання продуктами фотоіонізації. У розглядуваній моделі припускається, що переріз поглинання d-електронами є сталою величиною, тобто не залежить від наявності та стану s-електронів у ртутноподібному іоні. У такому наближенні концентрація домішкових центрів з d-електронами дорівнює загальній концентрації ртутноподібних центрів у склі, N . Що стосується урахування поглинання лазерного світла іонізованими ртутноподібними центрами, концентрацію останніх у першому наближенні у розрахунках покладено рівною населеності третього збудженого рівня, n_3 (рис. 1). Крім того, припускається, що ефекти насичення поглинання іонізованими центрами відсутні.

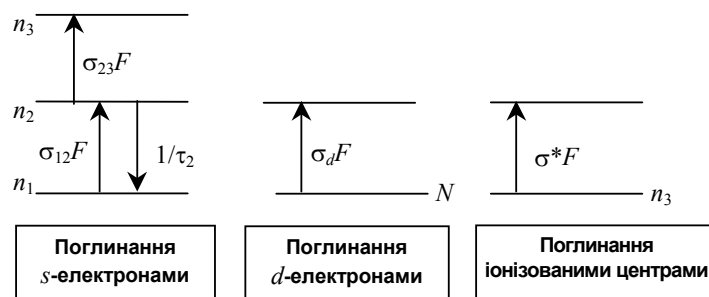


Рис. 1. Схема переходів під дією потужного лазерного випромінювання в ртутноподібних центрах

Система рівнянь, яка відповідає моделі, зображеній на рис. 1, має такий вигляд:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_1(z,t)}{\partial t} = -\sigma_{12} n_1(z,t) F(z,t) + n_2(z,t) \tau_2^{-1}, \\ \frac{\partial n_2(z,t)}{\partial t} = \sigma_{12} n_1(z,t) F(z,t) - n_2(z,t) \tau_2^{-1} - \sigma_{23} n_2(z,t) F(z,t), \\ \frac{\partial n_3(z,t)}{\partial t} = \sigma_{23} n_2(z,t) F(z,t), \\ \frac{1}{F(z,t)} \frac{\partial F(z,t)}{\partial z} = -\sigma_d N - \sigma_{12} n_1(z,t) - \sigma^* n_3(z,t), \end{cases} \quad (1)$$

де F – густина потоку фотонів лазерного випромінювання, z – координата уздовж лазерного пучка.

У розрахунках згідно з моделлю (1) було застосовано наближення однорідного розподілу інтенсивності лазера по перерізу пучка (прямокутний пучок). Лазер-

ний імпульс на вході у досліджуване середовище моделювався функцією Гаусса

$$F(t) = F_0 \exp(-t^2 \tau_i^{-2} 4 \ln 2),$$

де $\tau_i = 25$ нс – тривалість лазерного імпульсу. Оптичне пропускання розраховувалось як відношення інтегралів по часу від інтенсивності лазерного випромінювання до та після проходження досліджуваного зразка завтовшки d , тобто

$$T = \int_{-\tau_i}^{\tau_i} F(d,t) dt \left[\int_{-\tau_i}^{\tau_i} F(0,t) dt \right]^{-1}.$$

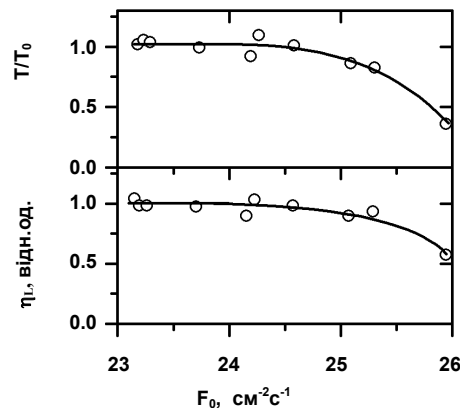


Рис. 2. Експериментальні залежності виходу люмінесценції та нормованого пропускання боратного скла, активованого оловом, від інтенсивності збудження четвертою гармонікою неодимового лазера

Сигнал люмінесценції розраховувався як інтеграл уздовж лазерного треку від населеності люмінесцентного рівня в момент закінчення лазерного імпульсу (цей момент умовно визначався як $t' = \tau_i$), тобто

$$P_L = \frac{1}{d} \int_0^d n_2(z, t') dz. \text{ Оскільки } \tau_2 \gg \tau_i, \text{ то розрахована}$$

таким чином величина сигналу люмінесценції прямо пропорційна енергії імпульсу люмінесценції, яка (з точністю до сталого множника) вимірювалась на експерименті.

У розрахунках використано такі значення параметрів поглинання та люмінесценції, які є типовими для досліджуваних зразків боратного скла, активованого ртутноподібними іонами: довжина хвилі лазерного збу-

дження 266 нм (четверта гармоніка неодимового лазера), $\sigma_{12} = 10^{-19} \text{ см}^2$, $\tau_2 = 10$ мкс, $N = 10^{19} \text{ см}^3$.

Результати та їх обговорення. Перед розглядом результатів комп'ютерного моделювання, згадаємо результати експериментів, проведених у роботах [2–6]. Експерименти показали, що скло, активоване різними ртутноподібними іонами (талієм, свинцем, індієм, оловом), при інтенсивному лазерному збудженні має схожі властивості.

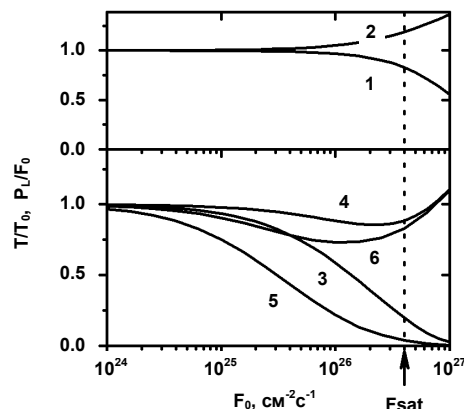


Рис. 3. Розраховані залежності виходу люмінесценції (1, 3, 5) і нормованого пропускання (2, 4, 6) від інтенсивності збудження: $\sigma_{12} = 10^{-19} \text{ см}^2$, $\sigma_{23} = 0$ (криві 1, 2), $5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ (3, 4), $2.5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ (5, 6), $\sigma_d = \sigma^* = 0$

На рис. 2 наведено типовий приклад експериментальних залежностей відносного виходу люмінесценції, $\eta_L = P_L/F_0$, та нормованого оптичного пропускання, T/T_0 , для скла $K_2O \cdot 6B_2O_3 - 1\%SnO$ [15]. Тут P_L – потужність люмінесценції, F_0 – інтенсивність лазерного пучка на вході у досліджуване середовище, T_0 – мало-сигнальне пропускання.

Результати комп'ютерного моделювання відгуку активованого скла на потужне лазерне збудження у смугі домішкового поглинання наведено на рис. 3–

5. Рис. 3 ілюструє модельний випадок, коли поглинання d-елекtrонами та іонізованими центрами не враховано, тобто в розрахунках примусово покладено $\sigma_d = \sigma^* = 0$, що дає можливість окремо проаналізувати роль процесів насичення поглинання і наведеного поглинання в ртутноподібних центрах люмінесценції.

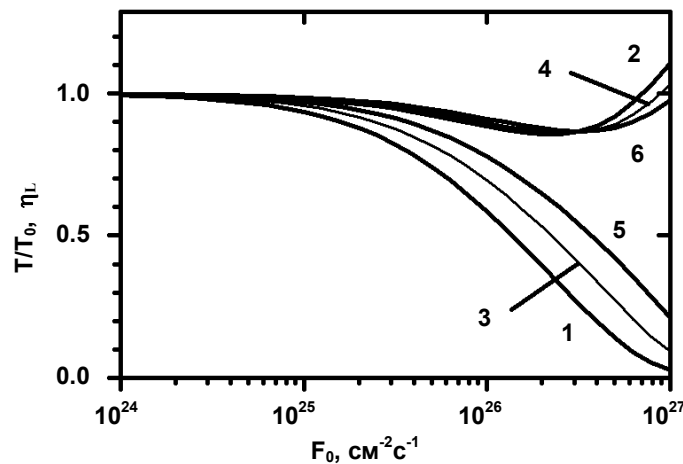


Рис. 4. Розрахункові залежності виходу люмінесценції (1, 3, 5) і нормованого пропускання (2, 4, 6) від інтенсивності збудження: $\sigma_{12} = 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\sigma_{23} = 5 \cdot \sigma_{12}$, $\sigma_d = 0$ (1, 2), 10^{-19} (3, 4), $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (5, 6), $\sigma^* = 0$

Криві 1, 2 на рис. 3 отримані за додаткової умови відсутності наведеного поглинання в ртутноподібних центрах, $\sigma_{23} = 0$, й у чистому вигляді демонструють можливий прояв ефекту насичення поглинання у склі. Параметр, F_{sat} , що характеризує насичення поглинання, у даному випадку може бути оцінений як

$$F_{\text{sat}} = (\sigma_{12} \tau_1)^{-1} \approx 4 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Наведена оцінка інтенсивності насичення, F_{sat} , знаходиться в межах можливостей проведення експериментів з наявними джерелами ультрафіолетового лазерного випромінювання (третя та четверта гармоніки неодимового лазера). Тим не менше, як свідчать численні експерименти з лужноборатним склом різного складу, активованим ртутноподібними іонами, при потужному імпульсному лазерному збудженні насичення поглинання (проектлення) у чистому вигляді не спостерігається, оскільки ефект насичення поглинання маскується більш "потужним" ефектом наведеного поглинання.

Результати комп'ютерного моделювання сумісної дії насичення і наведеного поглинання в ртутноподібних

центрах наведено на рис. 3 (криві 3–6). Із рис. 3 видно, що врахування переходів 2→3 наведеного поглинання в ртутноподібних центрах призводить до значного зменшення виходу люмінесценції при великих інтенсивностях збудження (криві 3, 5) і до порівняно невеликих змін оптичного пропускання (криві 4, 6). При цьому слід відзначити наступну важливу обставину. Так, варіювання параметра σ_{12} у розрахунках не дозволяє отримати результат, у якому падіння пропускання було б такого ж порядку величини, як падіння відносного виходу люмінесценції. Порівнюючи криві 3, 4 і 5, 6 на рис. 3, можна побачити, що збільшення перерізу наведеного поглинання призводить до значного гасіння люмінесценції при менших інтенсивностях збудження, але слабо впливає на оптичне обмеження у досліджуваному об'єкті. Отже, варіант моделі, що враховує лише внутрішньоцентрове наведене поглинання за схемою 1→2→3, не дозволяє пояснити властивості, деяких зразків скла, у яких експериментальні криві нелінійного пропускання схожі на криві падіння відносного виходу люмінесценції при зростанні інтенсивності лазерного збудження (напр., рис. 2).

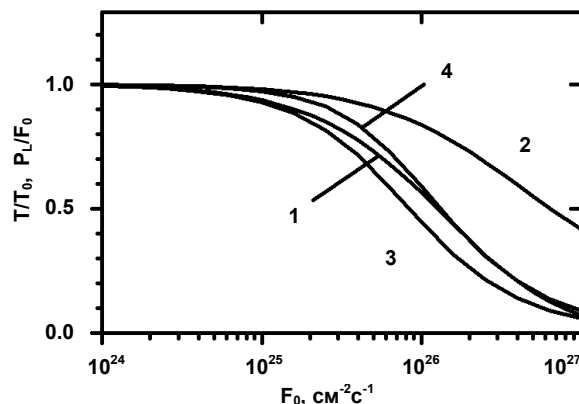


Рис. 5. Розрахункові залежності виходу люмінесценції (1, 3) і нормованого пропускання (2, 4) скла з ртутноподібними іонами від інтенсивності збудження:

$$\sigma_{12} = 10^{-19} \text{ cm}^2, \sigma_{23} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2, \sigma_d = 0, \sigma^* = 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ (1, 2)}, 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ (3, 4)}$$

Випадок співіснування насичення та внутрішньоцентрового наведеного поглинання, розглянутий на рис. 3, реалізується у калієвоборатному склі, активованому талієм, при збудженні четвертою гармонікою неодимового лазера. Експерименти [3] свідчать, що у такому склі при збільшенні інтенсивності лазерного збудження оптичне пропускання залишається практично без змін, у той час як вихід люмінесценції зменшується приблизно удвічі. Аналогічну поведінку демонструє також скло складу $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 0.1 \text{ \% PbO}$ при збудженні третьою гармонікою неодимового лазера. У роботі [3] можливе насичення поглинання не аналізувалось, і експериментальні результати були пояснені співпаданням перерізів звичайного і наведеного поглинання в ртутноподібних центрах. Тепер, за результатами комп'ютерного моделювання, наведеними на рис. 3, можна зробити висновок, що незначні зміни оптичного пропускання при значному зменшенні виходу люмінесценції можуть бути пояснені впливом насичення поглинання в ртутноподібних центрах. При цьому запропонована в [3] умова рівності перерізів звичайного і наведеного поглинання стає неактуальною.

Розглянемо результати моделювання пропускання та відносного виходу люмінесценції скла, активованого ртутноподібними іонами, з урахуванням поглинання лазерного випромінювання d -елекtrонами ртутноподібних центрів. Для внутрішньоцентрової люмінесценції, зумовленої переходами зовнішніх s -електронів ртутноподібних іонів, поглинання збуджувального лазерного випромінювання d -елекtrонами є неактивним. Результати розрахунків з використанням системи (1) наведено на рис. 4. При проведенні розрахунків припускалось, що переріз поглинання d -елекtrонами може перевищувати переріз поглинання s -елекtrонами. Із рис. 4 видно, що поглинання d -елекtrонами практично не впливає на хід залежності оптичного пропускання від лазерної інтенсивності й незначною мірою зменшує ефект гасіння люмінесценції. Із наведених результатів можна зробити висновок, що вплив неактивного поглинання d -елекtrонами у боратному склі, активованому ртутноподібними іонами, можна представити як зменшення ефективної інтенсивності лазерного збудження центрів люмінесценції. Поглинання лазерного світла d -елекtrонами може призвести до додаткових похибок визначення перерізів наведеного поглинання, які важко урахувати.

Нарешті, розглянемо вплив поглинання іонізованими ртутноподібними центрами на пропускання скла та відносний вихід люмінесценції неіонізованих центрів. На рис. 5 наведено результати розрахунків для випад-

ку, коли поглинання d -елекtrонами відсутнє, а внутрішньоцентрове наведене поглинання має переріз, який у кілька разів перевищує переріз звичайного поглинання, що відповідає оцінкам [2–6].

Як видно з рис. 5, урахування в розрахунках поглинання лазерного випромінювання іонізованими центрами призводить до суттєвого маскування просвітлення (див. криві 2 і 4) і практично не впливає на хід залежності виходу люмінесценції неіонізованих центрів від інтенсивності збудження (криві 1 і 3 на рис. 5). Така поведінка виглядає природною, якщо розглянути схему переходів, наведену на рис. 1. Наприклад, зі зростанням інтенсивності лазерного збудження збільшується кількість іонізованих центрів (зростає концентрація n_3), що призводить до збільшення поглинання лазерних фотонів завдяки значному перерізу поглинання іонізованими центрами. При цьому додатковий механізм наведеного поглинання іонізованими центрами практично не впливає на умови гасіння люмінесценції неіонізованих центрів, оскільки співвідношення населеностей n_1 та n_2 безпосередньо не залежать від процесів поглинання та люмінесценції в іонізованих ртутноподібних центрах. Таким чином, додаткове наведене поглинання іонізованими центрами маскує прояв насичення поглинання в неіонізованих центрах і призводить до того, що крива нелінійного пропускання, $T/T_0 = f(F_0)$, наближається за формою до кривої гасіння люмінесценції, $P_L/F_0 = f(F_0)$. Розглянута ситуація з маскуванням насичення поглинання наведеним поглинанням іонізованими центрами реалізується у склі $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}$, тощо [4–6].

Висновки. Таким чином, розглянуті результати комп'ютерного моделювання дозволяють поглибити розуміння процесів, які відбуваються при взаємодії скла, активованого ртутноподібними іонами, з потужним імпульсним ультрафіолетовим лазерним випромінюванням. Результати розрахунків свідчать про важливу роль, яку відіграють процеси насичення поглинання, внутрішньоцентрового наведеного поглинання, поглинання продуктами фотоіонізації та неактивного поглинання d -елекtrонами ртутноподібних іонів. На жаль, для конкретних стеклов точне урахування всіх зазначених механізмів поглинання лазерного світла неможливе через брак відомостей про оптичні характеристики іонізованих центрів люмінесценції. Проведене моделювання дозволяє з'ясувати якісні закономірності впливу за-

значених процесів на характеристики скла при лазерному збудженні та уточнити інтерпретацію отриманих раніше експериментальних даних.

1. Белый М.У., Зеленский С.Е., Копышинский А.В., Охрименко Б.А. Поглощение и люминесценция ионов индия в различных зарядовых состояниях в боратных стеклах // УФЖ. – 1991. – Т.36, №6. – С.832–836. 2. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Взаимодействие центров люминесценции в калиево-боратном стекле с мощным лазерным излучением // Опт. и спектр. – 1983. – Т.55, №1. – С.78–82. 3. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Взаимодействие Ti^{3+} -центров в калиево-боратном стекле с мощным лазерным излучением // УФЖ. – 1982. – Т.27, №7. – С.1002–1006. 4. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Влияние лазерного излучения на поглощение и люминесценцию активированного оловом калиевоборатного стекла // УФЖ. – 1984. – Т.29, №2. – С.175–178. 5. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция и поглощение калиевоборатных стекол, активированных индием, при мощном возбуждении // ЖПС. – 1984. – Т.41, №4. – С.583–587. 6. Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция ртутеподобных ионов в стеклах при интенсивном возбуждении // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1985. – Т.49, №10. – С.2010–2014. 7. Белый М.У., Кучеров А.П., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Исследование кинетики люминесценции щелочноборатных стекол, активированных ионами свинца // УФЖ. – 1976. – Т.21, №11. – С.1889–1893. 8. Белый М.У., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция калиево-боратных стекол, активированных ионами индия // УФЖ. – 1981. – Т.26, №11. – С.1789–1794. 9. Белый М.У., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция калиево-боратного стекла, активированного ионами Ti^{3+} // ЖПС. – 1981. – Т.34, №4. – С.639–643. 10. Белый М.У., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция квазимолекулярных центров в щелочноборатных стеклах //

Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1975. – Т.39, №11. – С.2412–2416. 11. Белый М.У., Охрименко Б.А., Рось М.В., Яблочков С.М. Люминесцентные характеристики некоторых щелочноборатных стекол, активированных $PbCl_2$ // УФЖ. – 1975. – Т.20, №1. – С.1–4. 12. Белый М.У., Охрименко Б.А., Яблочков С.М. Люминесценция калиево-боратных стекол, активированных PbO // УФЖ. – 1977. – Т.22, №10. – С.1625–1629. 13. А.с. № 1714675 СССР, МКИ G 11 В 7/24 Носитель оптической записи / Белый М.У., Зеленский С.Е., Копышинский А.В. и др. – № 4837073; Заяв. 07.05.1990; Опубл. 1992, бюл. № 7. 14. А.с. № 1723579 СССР, МКИ G 11 В 7/24 Носитель оптической записи / Белый М.У., Зеленский С.Е., Копышинский А.В., и др. – № 4837074; Заявлено 07.05.1990; Опубл. 1992, бюл. №12. 15. А.с. № 1748186 СССР, МКИ G 11 В 7/24 Носитель оптической записи / Белый М.У., Зеленский С.Е., Копышинский А.В., и др. – № 4823895; Заявлено 07.05.1990; Опубл. 1992, бюл. №26. 16. Rabinovich E.M. Lead in glasses // J. Mater. Sci. – 1976. – V.11, N.5. – P.925–948. 17. Parke S., Webb R.S. The optical properties of thallium, lead and bismuth in oxide glasses // J. Phys. Chem. Solids // 1973. – V.34, N.1. – P.85–95. 18. Duffy J.A., Ingram M.D. Ultraviolet spectra of Pb^{2+} and Bi^{3+} in glasses // Phys. Chem. Glasses. – 1974. – V.15, N.1. – P.34–35. 19. Paul A., Gomolka S. Absorption and emission spectra of divalent lead in some borate glasses containing chloride // Phys. Chem. Glasses. – 1975. – V.16, N.2. – P.57–60. 20. Reisfeld R., Boehm L., Barnett B. Luminescence and nonradiative relaxation of Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , and Bi^{3+} in oxide glasses // J. Sol. State Chem. – 1975. – V.15, N.2. – P.140–150. 21. Kopyshinsky O.V., Okhrimenko B.A., Zelensky S.E., Daniichenko B.O., Shakhov O.P. Laser- and gamma-induced transformations of optical spectra of indium-doped sodium-borate glass // J.Phys.: Condens.Matter. – 2003. – V.15. – P.3919–3929. 22. Kopyshinsky O.V., Okhrimenko B.A., Zelensky S.E., Daniichenko B.O., Shakhov O.P. Laser- and gamma-induced optical absorption of indium-doped sodium-borate glass // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron. – 2002. – V.5, N.4. – P.425–427.

Надійшла до редколегії 05.09.06

УДК 539

В. Кокайло, студ.,
С. Репецкий, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ВПЛИВ АНГАРМОНІЗМУ НА ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНІЗОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ

Для металів з ГЦУ ґраткою проведено розрахунки впливу ангармонізму коливання атомів на коефіцієнт дифузії уздовж осей c і a . Встановлено, що анізотропія частот коливань кристалічної ґратки призводить до анізотропії коефіцієнта дифузії. Показано, що для кристалів із співвідношенням $c/a < 1,63$ анізотропія коефіцієнтів дифузії та ангармонізм обумовлюють зниження температури, при якій починається високотемпературний механізм деформації.

Calculations of effect of anharmonic vibrations of atoms on diffusion coefficients along c and a crystallographic axes were performed for the metals with HCP lattice. It was established that anisotropy of frequency vibrations of crystal lattice cause the anisotropy of diffusion coefficients. It was shown that in metals with $c/a < 1,63$ anisotropy of diffusion coefficients and anharmonism condition a reduction of temperature above which high – temperature mechanism of deformation is realized.

При дослідженні високотемпературної повзучості титанових сплавів було висунуто припущення, що причиною високої дифузійної рухливості атомів може бути наявність анізотропії кристала та прояв ефектів ангармонізму в коливаннях атомів на різних підґратках [2, 3]. Зазвичай швидкість деформації $\dot{\epsilon}$ оцінюється емпіричною формулою [4] $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q_d/kT)$, де A є константою, σ є зовнішня механічна напруга, Q_d є енергією активації деформації. В області високих температур, коли деформація контролюється міграцією вакансій, швидкість деформації $\dot{\epsilon}$, розрахована в рамках дислокаційних моделей пластичної деформації, пропор-

ційна величині коефіцієнта дифузії D [4, 5, 6] $\dot{\epsilon} = \alpha D \sigma b^3 / l^2 kT$, де $\alpha = l/nl$, тут l – характерний розмір субзерен, b – величина вектора Бюргерса.

Відомо, що процес дифузії є термоактивованим, коефіцієнти дифузії з великою точністю можна описати законом Арреніуса $D(T) = D_0 \exp(-U/kT)$, де D_0 – передекспоненційний множник; U – енергія активації дифузії. При розкладі потенціальної енергії Φ по степеням атомних зміщень гамільтоніан ангармонічної коливальної системи набуває вигляду [1]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_x \frac{p^2(x)}{M(x)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x_1 x_2 \dots x_n) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) + \text{const},$$

де $\Phi(x_1 x_2 \dots x_n) = [\nabla(x_1) \nabla(x_2) \dots \nabla(x_n) \Phi]_0$ є силовою постійною n -го порядку.

Рівняння руху кристалічної решітки в "самоузгодженому гармонічному наближенні" матиме вигляд

$$M(x) \omega^2 G(xx', \omega) = \delta_{xx'} + \sum_{x_1} \tilde{\Phi}(xx_1) G(x_1 x', \omega),$$

де

$$\tilde{\Phi}(xx') = \nabla(x) \nabla(x') \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{x_1, x_2} \langle u(x_1) u(x_2) \rangle \nabla(x_1) \nabla(x_2) \right\} \Phi(r)$$

– перенормовані силові постійні, які визначаються термодинамічним усередненням других похідних потенціалу, а не їх рівноважним значенням, як це було в гармонічному наближенні.

Якщо потенціальну енергію ГЦУ кристала описувати сумою парних потенціалів, то в лінійному наближенні перенормовані силові постійні:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}^{ll'} = \nabla_{\alpha}(l) \nabla_{\alpha'}(l') \Phi(\vec{r}(l) - \vec{r}(l')) + 1/2 \nabla_{\alpha}(l) \nabla_{\alpha'}(l') C_{\alpha_1\alpha'_1}^{ll_1} \nabla_{\alpha}(l) \nabla_{\alpha'}(l') \Phi(\vec{r}(l) - \vec{r}(l')),$$

де $\Phi(\vec{r}(l) - \vec{r}(l'))$ – потенціал Ленарда-Джонса,

$C_{\alpha_1\alpha'_1}^{ll_1} = \langle u_{\alpha_1}(l) u_{\alpha'_1}(l_1) \rangle$ – матриця кореляції зміщень,

$\alpha, \alpha' = x, y, z$, l, l' – номери вузлів кристалічної решітки.

Відомо, що динамічна матриця є Фур'є – образом силових постійних, також використавши умову $\sum_{l'} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}(l, l') = 0$, та поклавши $l = 0$, отримали

$$\tilde{D}_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = 1/M \sum_{l \neq 0} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}(0, l) \left(e^{i\vec{k}\vec{r}(l)} - 1 \right).$$

Частоти коливання атомів кристалічної решітки, яка залежить від ангармонізму, знаходяться з рівняння руху, або ж з еквівалентної йому системи рівнянь

$$\det \left\| \tilde{D}_{\alpha\alpha'}(\vec{k}) - \omega^2(\vec{k}) \delta_{\alpha\alpha'} \right\| = 0.$$

У результаті розрахунків, було одержано, що добавка до динамічної матриці є від'ємною в напрямку осей c та a . Це є свідченням того, що частота коливань за рахунок ангармонізму зменшується, тобто має вигляд $\omega^2 = \omega_0^2 - \Delta\omega^2$. Пружні та непружні характеристики металів з гексагональною структурою суттєво залежать від співвідношення довжин осей c/a . Особливу групу металів з ГЦУ ґраткою складають метали із співвідношенням $c/a < 1,63$. Для них слід очікувати підвищення коефіцієнта дифузії вздовж осі c . У наших розрахунках було розглянуто три випадки співвідношення між осями для титану, а саме $c/a = 1,5$, $c/a = 1,59$ – *реальне*, $c/a = 1,7$. Результати розрахунку наведено на рис. 1 (а).

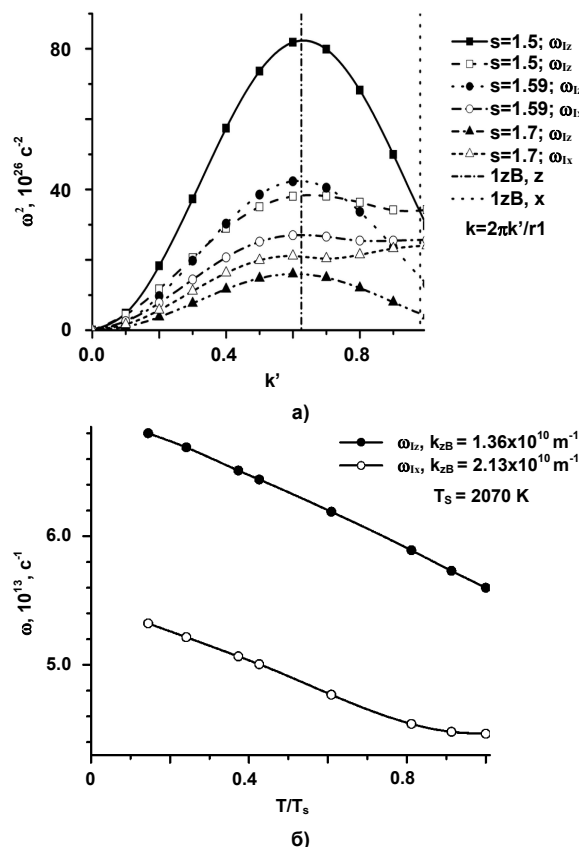


Рис. 1: а) залежність повздовжніх частот коливань від хвильового вектора при різних співвідношеннях між осями; б) температурна залежність повздовжніх частот коливань уздовж осей c та a

Видно, що чим менше співвідношення між осями кристала з ГЦУ решіткою, тим більшою є частота повздовжніх коливань, коли хвильовий вектор направлений по осі c . Наслідком цього є те, що високотемпературна деформація настає у титані при температурах нижче, ніж у інших

металах. Було досліджено як змінюється частота коливань з температурою. Цю залежність наведено на рис. 1(б). Бачимо, що з підвищенням температури, частота коливань атомів кристалічної ГЦУ решітки зменшується. Це можна пояснити таким чином, що при збільшенні тем-

пертури ангармонізм посилюється, але, як було сказано вище, частота з урахуванням ангармонізму менша від частоти в гармонічному наближенні.

Співвідношення між коефіцієнтами дифузії з урахуванням закону Арреніуса та ангармонізму матиме вигляд $D_{\parallel}/D_{\perp} = (1/s)^2 \exp\{(\Phi_{\perp} - \Phi_{\parallel})/kT\} \omega_{\text{вк}}/\omega_{\text{із}}$. У коефіцієнті дифузії передекспоненційний множник за рахунок ангармонізму з підвищенням температури зменшується, але оскільки потенціальний бар'єр за рахунок ангармонізму також зменшується, то експонента зростає. Коефіцієнт дифузії за рахунок анізотропії зростає.

Висновки:

1. Встановлено, що вплив ефектів ангармонізму проявляється у зменшенні силових постійних та частот коливань кристалічної решітки, а також потенціальних бар'єрів для активації дифузії.

УДК 539;538.9

2. Показано, що із зменшенням співвідношення між параметрами решітки c/a збільшується анізотропія залежності частот коливань від хвильового вектора.

3. Для кристалів із співвідношенням періодів кристалічної решітки $c/a < 1,63$ анізотропія коефіцієнтів дифузії та ангармонізм обумовлюють зниження температури, при якій починається високотемпературний механізм деформації.

1. Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. – М., 1986. 2. Ивасишин О.М., Пищак В.К. Вопросы атомной науки и техники / Тр. XIV конф. по радиационному материаловедению. – Х.: НЦФИ, 2000. 3. Пищак В.К., Моисеева И.В., Окраинец П.Н. // Металлофиз. новейшие технол. – 2001 – 23, № 9. 4. Пуарье Ж.П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. – М., 1982. 5. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М., 1972. 6. Фридель Ж., Дислокации. – М., 1967.

Надійшла до редколегії 29.05.06

Е. Мележик, студ.,
О. Коротченков, д-р фіз.-мат. наук

РОЗРАХУНОК П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ КВАНТОВИХ ТОЧОК INAS, ВИРОЩЕНИХ НА ПОВЕРХНІ GaAs

За допомогою методу функцій Гріна розроблено зручну методику врахування граничних умов для розрахунку п'єзополів, створюваних пірамідальними квантовими точками InAs, нарощеними на вільній поверхні підкладки GaAs. Знято обмеження на малість висоти цих пірамід, яке застосовувалося для відповідних розрахунків іншими методами. Встановлено, що поверхневе положення спричинює зменшення величини п'єзопотенціалу під основою піраміди.

A convenient technique based on the Green function formalism is developed. It allows to account for the boundary conditions in the problem of piezoelectric field distributions around the InAs pyramidal dot grown on the surface of GaAs. The restriction of a small pyramid height used in the available techniques is waived in the present work. It is found that the surface location of the dot decreases the magnitude of the piezoelectric potential distribution under the dot compared to that of a buried dot.

Вступ. Вирощування напівпровідникових квантових точок, розташованих на поверхні напівпровідникової підкладки або всередині гетероструктури на межі поділу двох напівпровідників супроводжується появою п'єзоелектричних полів та полів механічної деформації. Ці поля суттєво впливають на фізичні властивості даних об'єктів, зокрема, на їх оптичні властивості та процеси зарядопереносу. Тому розробці методів оцінки величини та просторового розподілу даних полів приділяється значна увага [2–7]. Традиційно задача розв'язується методами фінітних елементів або функцій Гріна. Перевагою другого методу є можливість розрахунку лише окремих елементів структури без аналізу всієї структури, що реалізується у методі фінітних елементів. При цьому виникають ускладнення, зумовлені необхідністю врахування граничних умов на вільних поверхнях системи. У даній роботі за допомогою методу функцій Гріна розроблений зручний засіб врахування граничних умов на вільних бічних поверхнях нарощених на підкладку квантових точок пірамідальної форми. При цьому знято обмеження малої висоти пірамід, вживане в попередніх дослідженнях [6, 7].

1. Постановка задачі. Для знаходження п'єзоелектричних полів скористаємось зв'язком компонент вектора електричного зміщення $\vec{D}$ і потенціалу φ з урахуванням п'єзоефекту:

$$D_j = -\varepsilon_{jk} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} + e_{jkl} s_{kl}, \quad (1)$$

де ε_{jk} , e_{jkl} і s_{kl} – компоненти тензорів діелектричних сталей, п'єзомодулів та деформації відповідно, а x_k – компоненти декартової системи координат. Враховуючи

лише відмінні від нуля компоненти ε_{jk} і e_{jkl} для кристалів GaAs і InAs кубічної симетрії, запишемо

$$D_1 = -\varepsilon_{1k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} + e_{1kl} s_{kl} = -\varepsilon_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + e_{14} (s_{yz} + s_{zy})$$

$$D_2 = -\varepsilon_{2k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} + e_{2kl} s_{kl} = -\varepsilon_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + e_{14} (s_{xz} + s_{zx}) \quad (2)$$

$$D_3 = -\varepsilon_{3k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} + e_{3kl} s_{kl} = -\varepsilon_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial z} + e_{14} (s_{xy} + s_{yx}).$$

Нехтуючи об'ємним зарядом, маємо

$$\frac{\partial D_1}{\partial x} + \frac{\partial D_2}{\partial y} + \frac{\partial D_3}{\partial z} = 0. \quad (3)$$

Підставивши (2) у (3), отримаємо

$$\Delta \varphi = 2 \frac{e_{14}}{\varepsilon_{11}} \left(\frac{\partial s_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial s_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial s_{xy}}{\partial z} \right). \quad (4)$$

Взявши фур'є-перетворення від (4) та перейшовши від змінних $\vec{r} = (x, y, z)$ до змінних $k = (k_1, k_2, k_3)$ знайдемо $\tilde{\varphi}$:

$$\tilde{\varphi} = \frac{-2i \frac{e_{14}}{\varepsilon_{11}} (k_1 \tilde{s}_{yz} + k_2 \tilde{s}_{xz} + k_3 \tilde{s}_{xy})}{k^2}. \quad (5)$$

Таким чином, роблячи зворотне фур'є-перетворення, можна отримати п'єзопотенціал φ .

2. Розрахунок та обговорення. Розглянемо включення із розмірами у нанометровому діапазоні, що має вигляд піраміди з квадратом у її основі. Нехай h – висота піраміди, a – напівдовжина сторони її основи. Оберемо осі системи координат такими, що збігаються із кристалографічними осями, таким чином, що вісь z па-

ралельна висоті піраміди, а осі x і y паралельні сторонам основи піраміди. Центр координат розмістимо на середині висоти піраміди.

Введемо характеристичну функцію χ_{QD} , що дорівнює 1 всередині пірамідального включення та нулю ззовні. Її фур'є-образом є

$$\tilde{\chi}_{QD} = \int_{QD} 1 * e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV.$$

Підставимо фур'є-образи компонент тензора деформації для пірамідального включення, наведений в роботі [1], у вираз (5) для фур'є-образу п'єзопотенціалу, помножимо його на $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ і візьмемо його дійсну частину. Тоді вираз для п'єзопотенціалу, котрий дається зворотнім фур'є-перетворенням фур'є-образу п'єзопотенціала, набуде вигляду:

$$\begin{aligned} \varphi_0(x, y, z) = & -\iiint \frac{(C_{11} + 2C_{12}) \frac{2e_{14}}{\varepsilon_{11}} S_0 \cdot k_3}{k^4 \left[1 + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{k_1^2}{C_{an}k_1^2 + C_{44}k^2} + \frac{k_2^2}{C_{an}k_2^2 + C_{44}k^2} + \frac{k_3^2}{C_{an}k_3^2 + C_{44}k^2} \right) \right]} \times \\ & \left\{ \left[\frac{h \sin \frac{hk_3}{2}}{a(k_1 + k_2) - hk_3} + \frac{h \sin \frac{hk_3}{2}}{a(k_1 - k_2) + hk_3} + \frac{h \sin \frac{hk_3}{2}}{a(-k_1 + k_2) + hk_3} - \frac{h \sin \frac{hk_3}{2}}{a(k_1 + k_2) + hk_3} + \right. \right. \\ & \frac{h \sin \left(a(k_1 - k_2) - \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 - k_2) - hk_3} - \frac{h \sin \left(a(k_1 + k_2) - \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 + k_2) - hk_3} + \frac{h \sin \left(a(k_1 - k_2) + \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 - k_2) + hk_3} \\ & \left. - \frac{h \sin \left(a(k_1 + k_2) + \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 + k_2) + hk_3} \right] \sin(k_1x + k_2y + k_3z) + \left[-\frac{h \cos \frac{hk_3}{2}}{a(k_1 - k_2) - hk_3} - \frac{h \cos \frac{hk_3}{2}}{a(-k_1 + k_2) - hk_3} - \right. \\ & \frac{h \cos \frac{hk_3}{2}}{-a(k_1 + k_2) + hk_3} - \frac{h \cos \frac{hk_3}{2}}{a(k_1 + k_2) + hk_3} + \frac{h \cos \left(a(k_1 - k_2) - \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 - k_2) - hk_3} - \frac{h \cos \left(a(k_1 + k_2) - \frac{hk_3}{2} \right)}{(a(k_1 + k_2) - hk_3)} \\ & \left. \left. + \frac{h \cos \left(a(k_1 - k_2) + \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 - k_2) + hk_3} + \frac{h \cos \left(a(k_1 + k_2) + \frac{hk_3}{2} \right)}{a(k_1 + k_2) + hk_3} \right] \cos(k_1x + k_2y + k_3z) \right\} d\vec{k}. \end{aligned} \quad (8)$$

Нижче вважатимемо пружні та п'єзоелектричні сталі, а також параметри ґратки матриці і включення, однаковими [6]. Тоді у виразі (8) оберемо сталі для GaAs $C_{11} = 1,18 \times 10^{11}$ Па, $C_{12} = 0,54 \times 10^{11}$ Па, $e_{14} = -0,16$ Кл/м², $\varepsilon_{11}^s = 9,73 \cdot 10^{-11}$ Ф/м. У першому наближенні вважатимемо також, що характер розподілу потенціалу у площині xy не залежить від координати z , так що від z суттєво залежить лише амплітуда потенціалу на цьому розподілі. Для перевірки цього твердження проводилось моделювання картини зміщення атомів навколо центру точкової деформації. Виявилось, що в кристалах кубічної симетрії деформація, створювана точковим джерелом, найбільш відчутна уздовж напрямків (100), (010) і (001), тому при обраній геометрії задачі розподіл потенціалу у площині xy дійсно не повинен залежати від z . Крім того, пряме порівняння розрахованих розподілів потенціалу в двох різних площинах xy , одна з яких розташована під основою піраміди, а інша перетинає піраміду, підтверджує справедливість зазначеного припущення.

$$\varphi_0 = \text{Re} \left[\iiint \tilde{\varphi} e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} \right] = \iiint \text{Re} \left[\tilde{\varphi} e^{i\vec{k}\vec{r}} \right] d\vec{k}. \quad (6)$$

У рамках наближення методу функцій Гріна для розрахунку квантоворозмірних включень [6] усередині включення є деяка початкова деформація S_0 , стала по всьому об'єму включення, а кожна точка межі поділу матриця-включення є точковим джерелом напруги, унаслідок чого в об'ємі включення й навколо нього виникає додаткова деформація релаксації. При цьому початкова деформація для кристалів кубічної симетрії є:

$$S_{ij} = \frac{a_M - a_{QD}}{a_{QD}} \delta_{ij} = S_0 \delta_{ij}, \quad (7)$$

де a_M і a_{QD} – сталі ґратки матриці та включення відповідно. Для InAs включення у матриці GaAs $S_0 = -0,067$. Тоді в явному вигляді рівняння (6) можна подати:

Як наслідок, у роботі розраховувався розподіл $\varphi(x, y, z_0)$ на фіксованій глибині $z_0 = -h/2 - 1$ нм, тобто на відстані 1 нм нижче основи піраміди. Крім того, розраховувалась функція $f(z)$ залежності потенціалу від координати z у максимумі його розподілу у площині xy . Тоді в довільній точці (x, y, z) в околі піраміди величина п'єзопотенціалу є:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, z_0) \frac{f(z)}{f(z_0)}. \quad (9)$$

Зазначимо, що в методі функцій Гріна передбачається [2–5], що включення занурене у безмежну матрицю, так що матриця і включення не мають вільних границь. Існуючі на сьогодні методи урахування граничних умов на вільних поверхнях або передбачають існування напівнескінченного середовища з однією поверхнею поділу (що спричинює обмеження – висота нарощеного на поверхні включення має бути малою), або засновані на методі фінітних елементів. В останньому випадку суттєвим недоліком є необхідність розрахунку розподі-

лу потенціалу в усьому околі піраміди, що передбачає значні обчислювальні ресурси. Тому в даній роботі запропоновано методику врахування граничних умов в рамках більш зручного методу функцій Гріна, без обмежень на висоту нарощених на поверхні включень.

Загальноживаною граничною умовою для потенціалу на вільній поверхні п'єзоелектричної структури, є умова еквіпотенціальності цієї поверхні. У припущенні високої концентрації поверхневих центрів цей потенціал можна прийняти рівним нулю [7]. Тоді при розробці методу врахування граничних умов скористаємось електростатичною аналогією. Відомо, що для врахування взаємодії заряду з провідною площиною використовується метод відображень, коли вводиться фіктивний заряд протилежного знака, розташований дзеркально симетрично до першого заряду відносно провідної площини. При цьому система двох різнойменних зарядів еквівалентна вихідній системі заряд-провідна пло-

щина. У межах цього загального підходу для розв'язку розглядуваної задачі введемо фіктивну піраміду, аналогічну розглядуваній. Ця фіктивна піраміда розташована так, що її бічна грань суміщається з тією бічною гранню вихідної піраміди, граничні умови на якій аналізуються. Унаслідок того що створюваний пірамідою п'єзопотенціал є антисиметричною функцією у площині ху, то на спільній границі між двома пірамідами сума створюваних ними потенціалів дорівнює нулю. Тоді результуючий п'єзопотенціал φ можна виразити через п'єзопотенціал φ_0 для пірамідального включення, за-нуреного в безмежну матрицю таким чином:

$$\varphi = \varphi_0(\vec{r}) + \varphi_0(\vec{r}'). \quad (10)$$

Для знаходження зв'язку між векторами $\vec{r}'$ і $\vec{r}$ використаємо геометричну побудову, представлену на рис. 1.

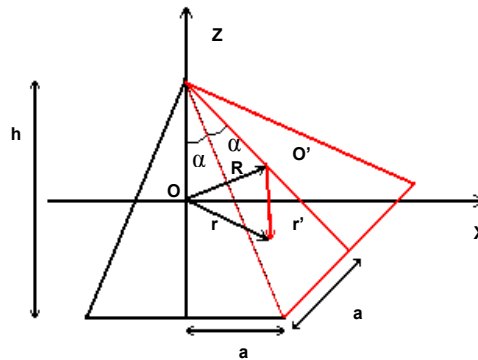


Рис. 1. Схема розташування вихідної та фіктивної пірамід, для врахування граничних умов на вільній бічній грані вихідної піраміди

Бачимо, що $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$, де $\vec{R}$ – вектор, що пов'язує центри координат обох пірамід, тоді

$$\varphi = \varphi_0(\vec{r}) + \varphi_0(\vec{r} - \vec{R}). \quad (11)$$

Зауважимо, що другий доданок у (11) описує фіктивну піраміду, власна система координат якої повернута на кут α навколо осі у відносно вихідної піраміди (на

рис. 1 ця вісь спрямована перпендикулярно до площини рисунка). Тому вектор $\vec{r} - \vec{R}$ можна розкласти по компонентах в повернутій системі координат фіктивної піраміди. Тригонометричні міркування ведуть до наступного зв'язку між векторами $\vec{r}'$ і $\vec{r}$:

$$\begin{aligned} x' &= \left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \cos 2\alpha + \left(z - h \sin^2 \alpha \right) \sin 2\alpha \\ y' &= y \\ z' &= \left(z - h \sin^2 \alpha \right) \cos 2\alpha - \left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \sin 2\alpha. \end{aligned} \quad (12)$$

Тоді вираз (11) набуває вигляду

$$\varphi = \varphi_0(x, y, z) + \varphi_0 \left[\left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \cos 2\alpha + \left(z - h \sin^2 \alpha \right) \sin 2\alpha, y, \left(z - h \sin^2 \alpha \right) \cos 2\alpha - \left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \sin 2\alpha \right]. \quad (13)$$

Зазначимо, що розподіл $\varphi_0(x, y, z)$ визначається формулою (8). З урахуванням (9) остаточно матимемо:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0(x, y, z_0) \times \frac{f(z)}{f(z_0)} + \varphi_0 \left[\left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \cos 2\alpha + \left(z - h \sin^2 \alpha \right) \sin 2\alpha, y, z_0 \right] \times \\ &\quad \frac{f \left[\left(z - h \sin^2 \alpha \right) \cos 2\alpha - \left(x - \frac{h}{2} \sin 2\alpha \right) \sin 2\alpha \right]}{f(z_0)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Визначення φ через φ_0 за формулою (14) враховує граничні умови по одній з чотирьох бічних граней піраміди. Наступним кроком додамо ще одну фіктивну пі-

раміду, аналогічну першій доданій і розташованій на протилежній до неї грані вихідної піраміди. Двома введеними таким чином пірамідами фактично враховані

внески вершин основи і бічних ребер піраміди на генерацію п'єзоелектричних полів та розподіл п'єзопотенціалу в розглядуваній системі. При цьому результуюче п'єзополе є сумою п'єзополів трьох пірамід, а вираз для нього буде аналогічним (14) із третім доданком, що отримується із другого у виразі (14) заміною α на $-\alpha$.

Вирази (12) – (14) побудовані для випадку коли фіктивні піраміди розташовані на гранях вихідної піраміди, перпендикулярних осі x . Аналогічні вирази можна записати й для фіктивних пірамід, розташованих на парі граней, перпендикулярній осі y .

На рис. 2 наведено розраховані розподіли п'єзопотенціалу $\varphi_0(x, y, z_0)$ для піраміди з параметрами $h = 4$ нм, $a = 1$ нм, зануреної в нескінченну матрицю, на фіксованій глибині $z_0 = 1$ нм під основою піраміди, тобто без урахування граничних умов. Як і очікується із загальних міркувань та підтверджується попередніми дослідженнями [8, 9], потенціал сягає екстремумів поблизу вершин основи піраміди, набуваючи протилежних значень для пар вершин, розташованих уздовж різних діагоналей [6].

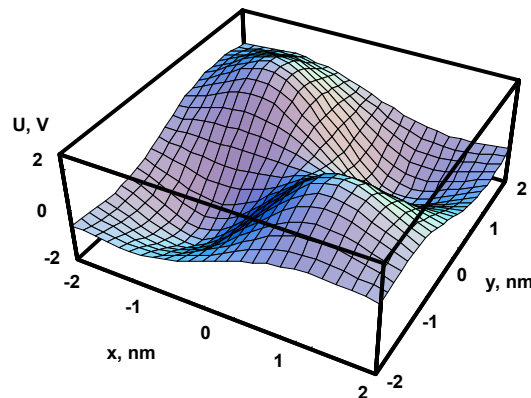


Рис. 2. Розподіл $\varphi_0(x, y, z_0)$ (у вольтах), для зануреної в матрицю GaAs піраміди InAs висотою 4 нм, довжиною сторони основи 2 нм, на глибині 1 нм під її основою, без врахування граничних умов. Максимуми та мінімуми на рисунку розташовані напроти вершин основи піраміди

Рис. 3 ілюструє відповідний розподіл для поверхнево розташованої піраміди. Видно, що характер розподілу залишається незмінним, що й слід очікувати, зважаючи

на симетрію задачі. Водночас, амплітуда потенціалу при поверхневому розташуванні зменшилась

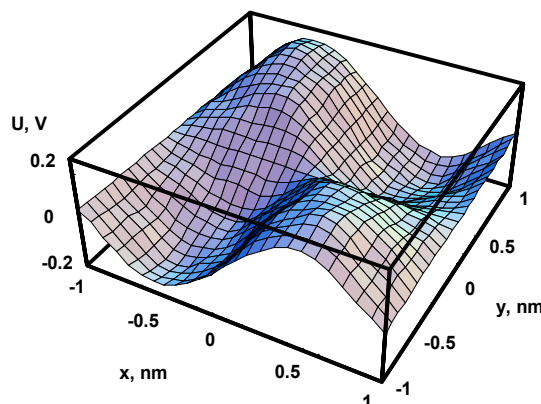


Рис. 3. Розподіл $\varphi(x, y, z_0)$ (у вольтах) для розміщеної на поверхні GaAs піраміди InAs з тими самими параметрами, що й на рис. 2, але з урахуванням граничних умов. Максимуми і мінімуми на рисунку розташовані аналогічно

Висновки:

1. За допомогою методу функцій Гріна запропонований зручний засіб врахування граничних умов на вільних поверхнях поділу при розрахунках п'єзоелектричного потенціалу під основою піраміди в системі матриця GaAs – піраміда InAs, вирощена на поверхні матриці. Він полягає у введенні двох фіктивних пірамід, аналогічних досліджуваним.

2. Отриманий розподіл п'єзопотенціалу у площині, паралельній основі піраміди, має однаковий характер для піраміди, зануреної в матрицю, і розташованої на її поверхні. Сама величина потенціалу менша у другому

випадку. Вказані особливості можна використовувати при аналізі експериментів із напівпровідниковими структурами з квантовим точками.

1. Дьелесан Э, Руайе. Упругие волны в твердых телах. – М.: Наука, 1982.
2. Andreev A., Downes J., Faux D., O'Reilly E. Strain distribution in quantum dots of arbitrary shape // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, – № 1. – P. 297-305.
3. Andreev A., O'Reilly E. Theoretical study of the electronic structure of self-organized GaN/AlN QDs // Nanotechnology – 2000. – Vol. 11, № 4. – P. 256-262.
4. Andreev A., O'Reilly E. Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots // Phys. Rev. B – 2000. – Vol. 62, – № 23. – P. 15851-15870.
5. Davies J. Elastic and piezoelectric fields around a buried quantum dot: A simple picture // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84, – № 3. – P. 1358-1365.
6. Davies J., Larkin I. Theory of potential modulation in lateral superlattices // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 49, – № 7.

– P. 4800–4812. 7. Davies J. Theory of potential modulation in lateral surface superlattices. III. Two-dimensional superlattices and arbitrary surfaces // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 58, – № 16. – P. 10789–10799. 8. Faux D., Downes J., O'Reilly O. A simple method for calculating strain distributions in quantum-wire structures // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, –

№ 4. – P. 2515–2517. 9. Niquet Y. Inhomogeneous strain relaxation in etched quantum dots and wires: From strain distributions to piezoelectric fields and band-edge profiles // Phys. Rev. B – 1998., – Vol. 57, № 23. – P. 14850–14859.

Надійшла до редколегії 05.06.06

УДК 535.32/34

Т. Носач, студ., М. Озеров, асп.,
Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
П. Шпильовий, мол. наук. співроб.

ДІАГНОСТИКА СТРУКТУРИ ПЛІВОК ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНІ СКЛА МЕТОДАМИ ЕЛІПСОМЕТРІЇ ТА АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

Об'єктом дослідження є скляні пластинки із плівкою золота, що призначені для спостереження поверхневого плазмонного резонансу в приладі Плазмон-4м. Зразки плівок золота різної товщини в межах від 45 нм до 70 нм виготовлено методом термічного розпилення у вакуумі. Контроль товщини золотої плівки здійснено вимірюванням та моделюванням еліпсометричних кутів ψ і Δ . За допомогою атомно-силової мікроскопії визначено параметри шорсткості поверхні.

The glass plates with gold film intended for monitoring of surface plasmon resonance were investigated. The samples with film thickness range from 45 to 70 nm were manufactured by thermal sputtering technique in vacuum. The thickness of gold films was controlled due to ellipsometric measurements with further fitting of experimental data. The reliefs of film surface were studied by atomic force microscopy.

Вступ. Прилади на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу (ППР) є незамінними для аналізу поверхневих шарів матеріалу, а також моніторингу різних хімічних реакцій на поверхні. Завдяки проникненню хвилі ППР у контактну рідину виникає можливість реєструвати малу зміну концентрації досліджуваної речовини, що дозволяє використовувати цей ефект для створення високочутливих сенсорів. Так, наприклад, вимірювання показників заломлення (оптичних констант) рідин виконують за допомогою приладу ПЛАЗМОН-4м [4]. Калібрувальна система приладу дозволяє визначити кут падіння лазерного променя ($\lambda=632.8$ нм), при якому в шарі золота виникає ППР. Для даного приладу використовуються змінні скляні пластинки ($n=1.61$) з нанесеним на них тонким шаром металу, котрий сприяє виникненню поверхневого плазмонного резонансу.

При зміні кута падіння поверхневий плазмонний резонанс в схемі Кречмана проявляється шляхом різкого зменшення коефіцієнта відбивання, що інколи спадає майже до нуля. Кут, при якому інтенсивність відбитого р-поляризованого променя сягає мінімуму, є саме кутом поверхневого плазмонного резонансу, який і є чутливим до зміни показника заломлення зовнішнього середовища. Умова виникнення ППР на межі середовищ метал-діелектрик визначається з умови рівності тангенціальних складових вектора напруженості електричного поля для р-поляризованої хвилі. У спрощеному випадку для прошарку металу (e_m) на границі поділу двох напівнескінчених середовищ з діелектричними проникностями e_d та e_{gl} . Ця умова набуває вигляду

$$\sin \varphi_{SPR} = \sqrt{\frac{e_d e_m}{e_{gl}(e_d + e_m)}},$$

де e_d , e_m , e_{gl} – діелектричні проникності діелектрика, металу і скляної призми відповідно. Ця формула не

враховує існуючої залежності кута φ_{SPR} від товщини металу (середовище e_m), але її можна ввести в розрахунок коефіцієнта відбивання за допомогою матриць Абелеса [3].

Експериментальні результати. Серед основних металів, спроможних активно підтримувати поверхневу хвилю густини заряду, для експериментальних досліджень обрано золото як матеріал, що володіє найменшою здатністю окислюватися. Для з'ясування характеру впливу товщини плівки або умов, при яких нею можна знехтувати, методом термічного розпилення виготовлено зразки плівок золота різної товщини в межах від 45 нм до 70 нм, половина з яких (зразки-свідки) була відпалена. Зразки представляють собою прямокутні скляні пластинки розміром $1.5 \times 2 \times 0.8$ см³, на одну з поверхонь яких і нанесена плівка золота. Як підкладка використовувалась скляна пластинка з показником заломлення 1.61, у межах якої розподіл матеріалу по всій поверхні плівки вважається однорідним. Золота плівка виготовлялась методом термічного випаровування золота чистоти 99.99 % у вакуумній камері при початковому тиску 5×10^{-5} мбар. Контроль товщини плівки під час її осадження здійснювався по зсуву частоти кварцового резонатора, встановленого за отвором у тримачі підкладок. Дві скляні підкладки розміщувались по обидві сторони від отвору для одночасного осадження плівки на поверхню кварцового резонатора. Це забезпечувало виготовлення двох ідентичних плівок під час одного технологічного циклу з фіксованою товщиною. Усього було одержано п'ять пар зразків, для яких, згідно з показаннями кварцового вимірювача частоти, очікувана товщина плівок становила 45, 50.4, 55, 65 та 70.4 нм відповідно. Усі зразки-свідки кожної пари були відпалені при середній температурі 137.5 °С протягом 50 хв.

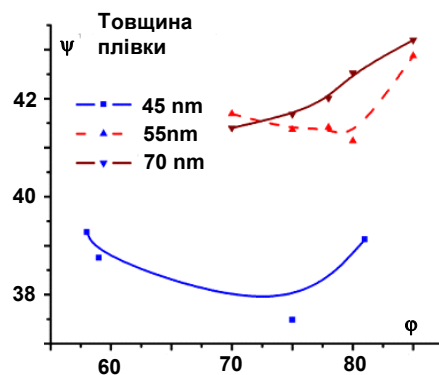
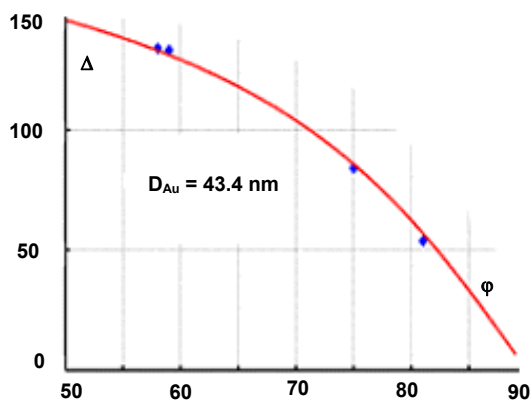


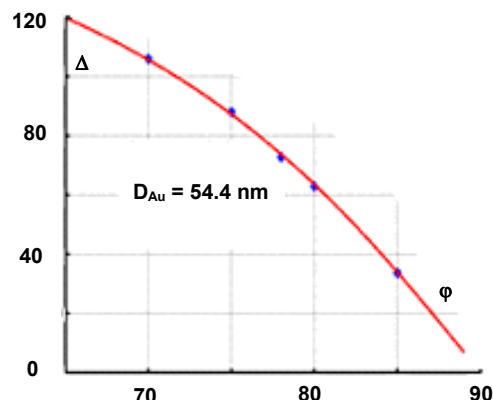
Рис. 1. Кутова залежність азимута відновленої лінійної поляризації для різної товщини плівки золота

Для контролю товщини золотої плівки проведено вимірювання еліпсометричних кутів ψ (рис. 1) і Δ (рис. 2) залежно від кута падіння світла на зразок, де ψ - це азимут відновленої лінійної поляризації, а Δ - зсув фаз між р- та s-компонентами відбитого лазерного випромінювання. Виміряні кутові залежності моделювалися одношаровою системою скло-плівка золота з ідеально гладкими межами поділу за допомогою спеціально розробленої в середовищі MATLAB програми. Шляхом апроксимування експериментальних еліпсометричних даних встановлено, що такі зразки не можна описувати такою спрощеною моделлю одношарової системи, оскільки слід враховувати такі чинники як шорсткість

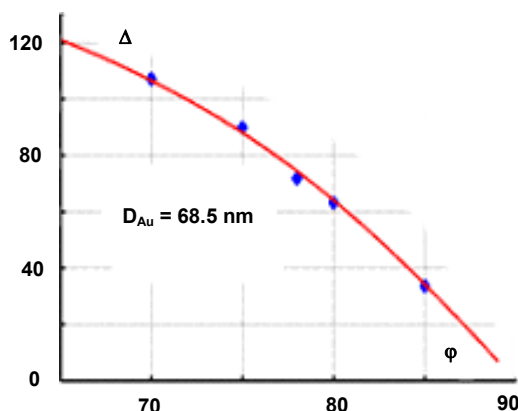
поверхні, відмінність показника заломлення золота плівки від його значення для масивного матеріалу внаслідок зернистої структури плівки. Тому замість оптичних констант масивного матеріалу стає можливою спроба підставити значення оптичних констант з літературних даних для плівок, виготовлених аналогічним чином [1]. За залежностями Δ від кута падіння розв'язувалась обернена задача еліпсометрії, згідно з якою визначались уточнені значення товщини кожної із плівок. Лише для трьох зразків таке моделювання дало результат, що добре узгоджується з очікуваними значеннями товщини з урахуванням збіжності відповідних розрахункових та експериментальних залежностей $\Delta(\phi)$ (рис. 2).



а)



б)



в)

Рис. 2. Моделювання кутової залежності $\Delta(\phi)$ для плівок золота товщини 45 (а), 55 (б) і 70 нм (в)

Таблиця. Порівняння товщин плівок отриманих методами вимірювання зміни частоти варцового резонатора та еліпсометрії

Очікувана товщина	Обчислена товщина	СКВ
45 ±1.5 нм	43.4 ±1 нм	2.9 нм
55 ±1.5 нм	54.4 ±1 нм	1.13 нм
70.2 ±1.5 нм	68.5 ±1 нм	1.42 нм

За допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) отримано знімки поверхні плівок золота площею 1*1 мкм² (рис. 3). Поверхня зразків має виражену зернисту структуру, із характерним поперечним розміром зерна 20–30 нм. Шорсткості поверхонь плівок товщинами 55 нм та 70 нм сильно не відрізняються між собою. Для зразка з товщиною 45 нм виявлено найбільше значення середньо-квадратичного відхилення параметра шорсткості (СКВ), в той час як для зразків із більшими товщинами плівки значення СКВ є майже в два рази меншим. Така відмінність є наслідком утворення в товщі плівки невеликої кількості великих за розміром мікрочастин

з середньою висотою 11 нм на фоні малорозмірних нерівностей 2–3 нм. Це дозволяє стверджувати, що саме в околі даної товщини сформованого шару золота відбувається зміна механізму росту плівки з острівцевого на планарний. Параметри шорсткості поверхні корелюють з даними еліпсометричних вимірювань параметра Ψ . Мінімальній шорсткості відповідає максимальне значення Ψ в мінімумі кривої $\Psi(\varphi)$ [2]. Таким чином, за допомогою кутових залежностей еліпсометричних параметрів можна здійснювати контроль шорсткості поверхні.

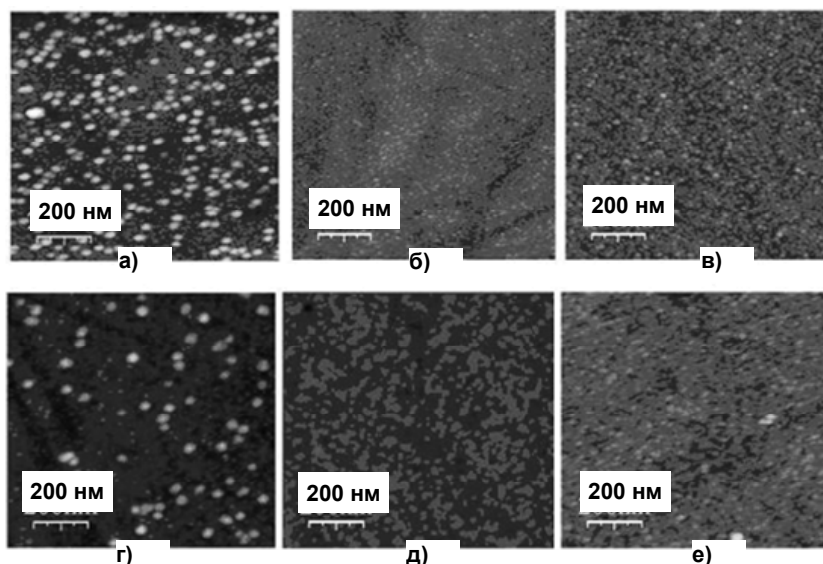


Рис. 3. Одержані за допомогою АСМ знімки поверхні плівок золота з товщинами 45, 55 і 70 нм до (а, б, в) і після (г, д, е) відпалу

Після відпалу плівок для всіх випадків значення СКВ шорсткості зменшилось. Це спричинено тим, що частинки золота, які були спочатку локалізовані на вершинах нерівностей поверхні плівки, під час відпалу сповзають вниз і, як наслідок, поверхня стає згладженою, а кількість високих піків зменшується [5].

Висновки. Для тонких плівок золота кутові залежності азимута відновленої лінійної поляризації Ψ і зсуву фаз Δ між р- та s-компонентами вектора поляризації не описуються простою одношаровою моделлю з оптичними константами, що відповідають масивному матеріалу. Шляхом розв'язання оберненої задачі еліпсометрії визначено товщини плівок золота, які узгоджуються в межах 3 % зі значеннями, що оцінені безпосередньо під час їхнього осадження. Встановлено кореляцію між спаданням рівня мінімуму еліпсометричного параметра Ψ на кривій $\Psi(\varphi)$ і зростанням параметра шорсткості поверхні плівки. Відпалювання плівок призводить до зменшення шорсткості поверхні внаслідок зменшення кількості і збільшення поперечних розмірів мікрочастин у самій плівці.

Автори висловлюють щирі вдячність науковим співробітникам О.П. Литвин за допомогу в експерименті із залученням АСМ і Т.С. Лебедеві за сприяння у виготовленні зразків.

1. Шайкевич І.А., Дрозд П.И., Поперенко Л.В. Малогабаритный гониометр-эллипсомер и его применение для исследования шероховатой поверхности // Завод. лаб. – 1985. – вып.7. – С. 35-36. 2. Chopra K.L. Thin film phenomena // N.Y.; McGraw Hill. – 1969. – P. 270. 3. Ohta K., Ishida H. Matrix formalism for calculation of electric field intensity of light in stratified multilayered films // Appl. Opt. – 1990. – Vol. 29. 4. Shirshov Yu.M., Chegel V.I., Popereenko L.V., Skoretskiy V.V. Determination of refractive indexes (optical constants) of water solutions by surface plasmon resonance method. // Problems of Optics & High Technology Material Science –SPO-2003: Abs. of Fourth Intern. Young Scientists Conf., Kyiv, 2003. – K., 2003. 5. Snopok B., Strizhak P., Kostyukovich E. and others. Interfacial architecture on the fractal support: polycrystalline gold films as support for self-assembling monolayers // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 1999. – Vol. 2, N. 3. – P. 86-97.

Надійшла до редколегії 05.06.06

УДК 532.783

В. Решетняк, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Т. Слукін, проф., С. Шелестюк, асп.

КРИТИЧНА НАПРУГА ПЕРЕХОДУ ФРЕДЕРІКСА В НЕМАТИЧНІЙ РІДКОКРИСТАЛІЧНІЙ КОМІРЦІ, НАПОВНЕНІЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

Ключовою характеристикою електрооптичних явищ у рідкокристалічних системах є критична напруга переходу Фредерікса. Нещодавні експериментальні дослідження рідкокристалічних колоїдних систем сегнетоелектричних наночастинок з сильним зчепленням на поверхні частинок демонструють помітне зменшення критичної напруги переходу Фредерікса. Запропонована у даній статті теоретична модель дозволяє пояснити це явище, якісно узгоджуючись з експериментом.

A key liquid crystalline property for electro-optic effects is the Frederiks transition critical voltage. Recent experimental researches of liquid crystal-based colloidal suspensions, in which ferroelectric nanoparticles provide strong director anchoring on the particle surface, show that filling the nematic liquid crystal with such nanoparticles can significantly decrease the Frederiks transition critical voltage. The proposed in this article theoretical model, in qualitative agreement with experiment, justifies this effect.

Вступ. Останнім часом зріс інтерес до колоїдних систем на основі рідких кристалів [5]. Крім наукової цінності це пов'язано також і з можливістю технологічного використання зазначених сумішей у виробництві рідкокристалічних дисплеїв нового покоління. В 1970-х рр. почалися дослідження внесених у нематик наночастинок, які виявляють постійний магнітний момент і тому отримали назву феромагнітних. Ф. Брошар (F. Brochard) і П. де Жен [1] вказали на те, що орієнтація таких частинок повинна бути пов'язана з директором нематика, що приводить до нових фізичних ефектів. Такі системи отримали назву феронематиків. Подальші дослідження, як теоретичні, так і експериментальні, підтвердили припущення Брошара і де Жена [2; 3; 6].

Більш цікаві фізичні ефекти очікується отримати в аналогічних системах на основі сегнетоелектричних частинок на відміну від феромагнітних. Такі суспензії були виготовлені нещодавно групою Резнікова [4]. Було показано, що у більшості випадків за умов малих концентрацій наночастинок система подібна до "чистого" рідкого кристала. Зокрема, частинки є практично невидимими, оскільки майже не розсіюють світло, як того можна було очікувати. Сегнетоелектричні частинки виготовляють і обробляють так, щоб мало місце сильне зчеплення на їх поверхні з молекулами рідкого кристала. Завдяки цьому переорієнтація частинок пов'язана з переорієнтацією нематика, і таким чином відбувається вплив колоїдних частинок на рідкокристалічну матрицю. Зокрема, було виявлено, що критична напруга переходу Фредерікса може помітно зменшуватися у таких системах. Це може знайти своє практичне застосування у виробництві енергозберігаючих рідкокристалічних дисплеїв.

У даній статті пропонується проста теоретична модель колоїдної системи сегнетоелектричних частинок, внесених у нематик. Пропонована модель базується на таких припущеннях:

- колоїдні частинки не впливають на пружні властивості рідкокристалічної матриці, а також на діелектричну проникність останньої;
- на поверхні частинок існує сильне зчеплення з молекулами нематика;
- кожна сегнетоелектрична частинка має електричний дипольний момент, який збігається за напрямом з довгою віссю частинки;
- між частинками не існує прямої взаємодії;
- індукованою зовнішнім електричним полем поляризацією частинок можна нехтувати.

Модель, якісно узгоджуючись з експериментом, дозволяє пояснити помітне зменшення критичної напруги електричного переходу Фредерікса при наповненні нематичного рідкого кристала сегнетоелектричними наночастинами.

Базові рівняння. Розглянемо однорідну колоїдну систему сегнетоелектричних наночастинок, внесених у рідкокристалічну матрицю. Система поміщена у плоский капіляр товщини L з сильним планарним зчепленням на стінках комірки. Перпендикулярно до капіляру прикладено напругу V . Оскільки зчеплення на поверхні частинок за припущенням є сильним, то останні можуть орієнтуватись лише паралельно до локального директора нематика.

Функціонал вільної енергії такої системи складається з пружної, електричної та ентропійної частин:

$$F = F_{el} + F_E + F_{entr}, \quad (1)$$

де вказані складові мають вигляд

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int_0^L \left(K_1 (\operatorname{div} \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n})^2 + K_3 [\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n}]^2 \right) dz,$$

$$F_E = -\frac{1}{2} \int_0^L \vec{D}_0 \cdot \vec{E} dz - \int_0^L \vec{P} \cdot \vec{E}_0 dz,$$

$$F_{entr} = \int_0^L f \frac{kT}{v} (\rho_+ \ln \rho_+ + \rho_- \ln \rho_-) dz.$$

Тут $\vec{D}_0 = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E}$ – електрична індукція рідкокристалічної матриці, $\vec{D} = \vec{D}_0 + \vec{P}$ – загальна електрична індукція суміші; $\vec{P} = f d \vec{n} (\rho_+ - \rho_-)$ – поляризація системи частинок; де d – постійна поляризація одиниці об'єму частинок, f – об'ємна частка частинок у суміші, v – об'єм частинки, ρ_+ , ρ_- – частки сегнетоелектричних частинок, електричні дипольні моменти яких становлять з напрямком зовнішнього поля відповідно гострий та тупий кут. Враховуючи аксіальну симетрію рідкокристалічної комірки, приймемо локальне поле частинок, яке орієнтує їх дипольні моменти, у вигляді $\vec{E}_0 = \lambda \vec{E}$, де λ – фактор корекції локального поля, що виникає внаслідок явища деполіаризації [8].

Додатково умовою задачі є прикладена до стінок комірки напруга

$$V = \int_0^L E_z(z) dz. \quad (2)$$

Вважаємо досліджувану систему ідеальним діелектриком, тому записуючи рівняння Максвелла $\operatorname{div} \vec{D} = 0$ або $\frac{\partial D_z}{\partial z} = 0$ (оскільки немає залежності від координат x та y) одержуємо $D = D_z = \text{const}$. Подібно до цього з рівняння $\operatorname{rot} \vec{E} = 0$ та умов $E_x = E_y = 0$ на межі комірки,

маємо напруженість зовнішнього електричного поля у вигляді $\vec{E} = (0, 0, E(z))$.

Мінімізуючи функціонал вільної енергії (1) щодо $\rho_{\pm}$ з додатковою умовою $\rho_{+} + \rho_{-} = 1$, отримуємо

$$\frac{f}{\beta v} (\rho_{+} \ln \rho_{+} + \rho_{-} \ln \rho_{-}) = \lambda f d (\vec{n} \cdot \vec{E}) (\rho_{+} - \rho_{-}) - \frac{f}{\beta v} \ln \left[\exp(\lambda d v \beta (\vec{n} \cdot \vec{E})) + \exp(-\lambda d v \beta (\vec{n} \cdot \vec{E})) \right], \quad (4)$$

і таким чином, перший доданок дорівнює з оберненим знаком члену взаємодії дипольних моментів сегнетоелектричних частинок із зовнішнім поляризованим полем $-\lambda (\vec{P} \cdot \vec{E})$.

Ми розглядаємо так званий splay-ефект [7]. У цьому випадку зручно обрати компоненти директора у вигляді $\vec{n} = (\cos \theta, 0, \sin \theta)$. Компоненти тензора діелектричної проникності рідкокристалічної матриці

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\perp} \delta_{ij} + \varepsilon_a n_i n_j,$$

$$\rho_{\pm} = \frac{\exp(\pm \lambda d v \beta (\vec{E} \cdot \vec{n}))}{\exp(\lambda d v \beta (\vec{E} \cdot \vec{n})) + \exp(-\lambda d v \beta (\vec{E} \cdot \vec{n}))}, \quad (3)$$

де $\beta \equiv \frac{1}{kT}$. Крім цього

де $\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ – анізотропія діелектричної проникності. Електрична індукція в цьому випадку запишеться як

$$D = \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \theta) E_z(\theta) + f d (\rho_{+} - \rho_{-}) \sin \theta. \quad (5)$$

Підставляючи вирази (3) – (5) у повний функціонал вільної енергії (1), одержимо останній відносно невідомих локального директора $\theta(z)$ та електричного поля $E_z(z)$ у вигляді

$$F = \int_0^L \left\{ \frac{1}{2} (K_1 \cos^2 \theta + K_3 \sin^2 \theta) \theta'^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \theta) E_z^2(\theta) - \frac{f}{\beta v} \ln \left[\exp(\lambda d v \beta E_z(\theta) \sin \theta) + \exp(-\lambda d v \beta E_z(\theta) \sin \theta) \right] \right\} dz, \quad (6)$$

який має мінімізуватися з урахуванням додаткової умови (2).

Надалі розглядатимемо малі частинки в невеликому зовнішньому полі, для яких виконується умова $\lambda d v \beta E \ll 1$, при цьому маємо

$$\exp(\lambda d v \beta (\vec{n} \cdot \vec{E})) + \exp(-\lambda d v \beta (\vec{n} \cdot \vec{E})) \approx 2 + (\lambda d v \beta (\vec{n} \cdot \vec{E}))^2$$

Вираз (6) спроститься до вигляду

$$F = \int_0^L \left\{ \frac{1}{2} (K_1 \cos^2 \theta + K_3 \sin^2 \theta) \theta'^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \theta) E_z^2(\theta) \right\} dz + \text{const}, \quad (7)$$

де введена ефективна анізотропія діелектричної проникності $\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \frac{\lambda^2 f d^2 v \beta}{\varepsilon_0}$.

Використовуючи вираз (5), перепишемо умову (2) таким чином:

$$V = \int_0^L \frac{D}{\varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2 \theta) + \lambda f d^2 v \beta \sin^2 \theta} dz. \quad (8)$$

Для малих кутів θ маємо

$$E_z(\theta) \approx \frac{D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{\lambda f d^2 v \beta}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \right) \theta^2 \right]. \quad (9)$$

Для того, щоб позбавити функціонал вільної енергії (7) залежності від змінної $E(z)$, підставимо останнє співвідношення у функціонал (7). При цьому отримаємо останній у вигляді

$$F = \int_0^L \left\{ \frac{K_1}{2} \theta'^2 - \frac{1}{2} \frac{D^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{f d^2 v \beta \lambda (2 - \lambda)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \right) \theta^2 \right] \right\} dz + \text{const} \quad (10)$$

з додатковою умовою

$$V = \int_0^L \frac{D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{\lambda f d^2 v \beta}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \right) \theta^2 \right] dz. \quad (11)$$

Виражаючи з останнього співвідношення індукцію електричного поля з точністю до θ^2 як

$$D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} V}{L} \left[1 + \frac{1}{L} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{\lambda f d^2 v \beta}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \right) \int_0^L \theta^2 dz \right] \quad (12)$$

і підставляючи його у вираз (10), одержимо функціонал вільної енергії:

$$F = \int_0^L \left\{ \frac{K_1}{2} \theta'^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{V}{L} \right)^2 \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_a \theta^2 \right\} dz + \text{const}. \quad (13)$$

Мінімізуючи останній за кутом θ , отримаємо відповідний перший інтеграл рівняння Ейлера-Лагранжа:

$$K_1 \theta'^2 + \left(\frac{V}{L} \right)^2 \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_a \theta^2 = \text{const}. \quad (14)$$

Оскільки рідкокристалічна комірка симетрична відносно площини $z = L/2$, то покладемо максимальний кут відхилення директора від початкового положення $\theta\left(\frac{L}{2}\right) = \theta_{\max}$ і відповідно $\theta'\left(\frac{L}{2}\right) = 0$. Перейдемо в (11) до інтегрування за кутом θ , використовуючи для цього (14). Отримаємо вираз для прикладеної напруги:

$$V = 2 \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_a}} \frac{D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \frac{L}{V} \int_0^{\theta_{\max}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{\lambda f d^2 v \beta}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}} \right) \theta^2 \right] \frac{d\theta}{\sqrt{\theta_{\max}^2 - \theta^2}},$$

куди підставляємо співвідношення для електричної індукції D з (11). Критичну напругу електричного переходу Фредерікса знайдемо, покладаючи максимальний кут відхилення $\theta_{\max} \rightarrow 0$. У результаті маємо:

$$V_{thr} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_a}} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a + f d^2 v \beta \lambda^2}}. \quad (15)$$

За відсутності сегнетоелектричних наночастинок у рідкокристалічній матриці, тобто при $f = 0$, вираз (15) перейде у класичне значення порогової напруги переходу Фредерікса [7]:

$$V_{thr}^{classical} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}}. \quad (16)$$

Оцінки. Для оцінок використаємо експериментальні дані для сегнетоелектричних наночастинок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [4], внесених у рідкий кристал ZLI-4801 (Merck). Параметри такої системи за кімнатної температури наступні: спонтанна поляризація колоїдних частинок $d = 14$ мКл/см², анізотропія діелектричної проникності рідкого кристала становить $\varepsilon_a = 5.1$. У результаті для об'ємної частки частинок $f = 0.3$ об. % та об'єму однієї частинки $v = 10^{-26}$ м³ маємо наступне падіння критичної напруги переходу $V_{thr}^{classical} / V_{thr} \approx 2$, де фактор корекції локального поля обирався рівним $\lambda = 1$.

УДК 535.3

ФІЗИЧНИЙ ЗМІСТ ПЛАНКІВСЬКОЇ ОДИНИЦІ ДОВЖИНИ

Розглянуто властивості електромагнітного випромінювання, довжина хвилі якого дорівнює планківській одиниці довжини. Для пучка такого випромінювання дифракційна розбіжність "врівноважується" гравітаційною самодією. Розглянуто проблеми, що виникають при врахуванні ефекту Доплера.

The properties of electromagnetic radiation that have a length of a wave of Planck's unit are considered. The diffraction divergence of a beam such radiation "is counterbalanced" by gravitational self-influence. Problems that arise at the account of effect of Doppler are discussed.

Здебільшого, коли йдеться про фізичний зміст деякої величини, мають на увазі фізичний об'єкт або явище, характеристики якого природним чином пов'язані з даною величиною. Як приклад, можна вказати на ситуацію, що виникає при тлумаченні змісту хвильової функції, або безрозмірних величин n , l , m , що характеризують розв'язки рівняння Шредінгера для атома водню.

У даній роботі зроблено спробу відшукати фізичний об'єкт, у якого одна з фізичних характеристик природним чином пов'язана із планківською одиницею довжини. Планківська система одиниць була запропонована Планком в 1900 р. [7]. Вона належить до природних систем одиниць і ґрунтується на трьох світових константах: h – стала Планка, c – швидкість поширення світла у вакуумі та G – гравітаційна стала. Одиниці довжини l_{Pl} , маси m_{Pl} і часу t_{Pl} у планківській системі одиниць визначаються за формулами

$$l_{Pl} = \sqrt{\frac{Gh}{c^3}}, \quad m_{Pl} = \sqrt{\frac{hc}{G}}, \quad t_{Pl} = \sqrt{\frac{Gh}{c^5}}. \quad (1)$$

Характеризуючи запропоновану систему Планк зазначав: "Ці величини зберігають своє природне значення до-

Висновки. У даній статті розглянуто колоїдну систему сегнетоелектричних частинок, внесених у нематичний рідкий кристал. У межах запропонованої теоретичної моделі суміш схожа за своїми властивостями на "чистий" рідкий кристал з ефективною анізотропією діелектричної проникності

$$\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \frac{\lambda^2 f d^2 v \beta}{\varepsilon_0}.$$

Унаслідок цього відбувається помітне спадання критичної напруги електричного переходу Фредерікса, що добре узгоджується з експериментальними дослідженнями [4]. Згодом нами буде запропоновано більш досконалий модель для опису таких систем, де буде враховано форму сегнетоелектричних частинок, їх поляризованість під дією зовнішнього електричного поля, а також анізотропію локального поля частинки.

1. Brochard, F., de Gennes, P.-G. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals // Journ. de Phys. – 1970. – Vol. 31. – P. 691–708. 2. Burylov, S.V., Zadorozhnyi, V.I., Pinkevich, I.P. et al Weak anchoring effects in ferromagnetic systems // JMMM. – 2002. – Vol. 252. – P. 153–155. 3. Liang, B.J., Chen, S.-H. Electric-field-induced molecular reorientation of a magnetically biased ferromagnetic liquid-crystal film // Phys. Rev. A. – 1989. – Vol. 39. – P. 1441–1446. 4. Reznikov, Yu., Buchnev, O., Tereshchenko, O. et al Ferroelectric nematic suspension. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 1917–1919. 5. Stark, H. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals // Phys. Rep. – 2001. – Vol. 351, № 6. – P. 387–474. 6. Zadorozhnyi, V.I., Vasil'ev, A.N., Reshetnyak, V.Yu. et al Nematic director response in ferromagnetic cells // Europhys. Lett. – 2006. – Vol. 73, № 3. – P. 408–414. 7. де Жен, П. Физика жидких кристаллов. – М., 1977. 8. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Теоретическая физика: В 10 т. Т. 8: Электродинамика сплошных сред. – М., 1982.

Надійшла до редколегії 10.12.06

Б. Охріменко, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ти, поки справедливі закони тяжіння, поширення світла у вакуумі та обидва начала термодинаміки..." [7, с. 162].

Обраховані Планком значення введених одиниць та їх порівняння із сучасними дано в табл. 1. Помітна розбіжність між одиницями зумовлена більш точним визначенням світових сталих – h , c та G , для яких в таблиці 1 наведені, як сучасні значення, так і ті, що були використані Планком.

Слід зазначити, що в даній роботі планківські одиниці визначаються, як і в роботі Планка, із використаним сталою h , хоча в сучасній літературі часто використовується стала $\hbar$ замість h . Із наведених у табл. 1 даних можна бачити, що одиниця довжини на багато порядків менша ніж, наприклад, комптонівська довжина хвилі електрона

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{m_e c} = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}$$

або класичний радіус електрона

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ см},$$

де m_e – маса електрона. Водночас одиниця маси у планківській системі одиниць на багато порядків пере-

вищує масу будь якої елементарної частинки.

Таблиця 1. Обчислені Планком і сучасні значення планківських одиниць

Величина	Формула	Планк [7]	Сучасне значення
l_{Pl}	$\sqrt{\frac{Gh}{c^3}}$	$4,13 \cdot 10^{-33}$ см	$4,05 \cdot 10^{-33}$ см
m_{Pl}	$\sqrt{\frac{hc}{G}}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$ г	$5,46 \cdot 10^{-5}$ г
t_{Pl}	$\sqrt{\frac{Gh}{c^5}}$	$1,38 \cdot 10^{-43}$ с	$1,35 \cdot 10^{-43}$ с
h		$6,885 \cdot 10^{-27}$ см ² г/с	$6,626 \cdot 10^{-27}$ см ² г/с
c		$3,00 \cdot 10^{10}$ см/с	$2,9979 \cdot 10^{10}$ см/с
G		$6,685 \cdot 10^{-8}$ см ³ /гс ²	$6,672 \cdot 10^{-8}$ см ³ /гс ²

Відсутність реального фізичного об'єкту, параметри якого близькі до одиниць планківської системи, призвела до поступової втрати уваги до неї. Ця обставина сприяла тому, що однією з найбільш поширених природних систем одиниць стала система одиниць Хартрі [6], яку часто називають атомною системою одиниць. У цій системі як одиниць маси, заряду та довжини обрано масу електрона, його заряд і радіус першої борівської орбіти атома водню, відповідно. Поширенню цієї системи одиниць сприяли компактний запис рівняння Шредінгера в атомних одиницях та спрощення відповідних чисельних розрахунків.

Однак в останній час знову спостерігається зростання уваги до планківської системи одиниць. Свідченням цього є, зокрема, нова публікація давньої роботи [2] і передмови до неї [5]. У роботі [2] привертає увагу висновок авторів про принципову можливість створення теорії, яка буде містити "неквантовий, нерелятивістський, гравітуючий електрон". Той факт, що такий важливий висновок зроблено на підставі аналізу співвідношень між світовими сталими, вказує на глибокий фізичний зміст прихований в формулах (1).

У даній роботі під час "відшукування" фізичного об'єкту, який можна характеризувати планківською одиницею довжини, використано декілька припущень, які за змістом відповідають висловлюванню Планка, наведеному вище.

Перше припущення ґрунтується на наступних міркуваннях. Відомо, що спеціальна теорія відносності не поширюється на явища, які пов'язані із гравітацією. Це можна розглядати як своєрідну "заборону" на використання співвідношень спеціальної теорії відносності там, де використовується гравітаційна стала. Однак, як свідчить М. Борн [1, с. 70], Хазеньорль (вчитель Шредінгера) в 1904 р., ще до створення спеціальної теорії відносності, знайшов, що для електромагнітного випромінювання справедлива формула

$$E = mc^2, \quad (2)$$

де m – маса електромагнітного поля з енергією E .

Вказані обставини появи співвідношення (2) для електромагнітного випромінювання можна розцінювати як "дозвіл" на його використання одночасно із використанням гравітаційної сталої. Тому в подальшому буде спиратися на співвідношення (2).

Друге припущення полягає в тому, що закон всесвітнього тяжіння Ньютона в даній роботі вважається справедливим для будь яких матеріальних об'єктів – як

речовини, так і випромінювання, маса якого визначається відповідно до формули (2).

Третє припущення полягає в тому, що рівняння Максвелла та їх відомі розв'язки вважаються справедливими як для довільних просторових і часових масштабів, так і для довільних значень електричного та магнітного полів. На підставі останнього припущення можна вважати, що мінімальний об'єм закритого резонатора, в якому існує електромагнітна хвиля з довжиною λ , можна покласти рівним $\sim \lambda^3$. Мінімальна енергія електромагнітної хвилі, що міститься в такому об'ємі, відповідає одному кванту електромагнітного випромінювання $E = h\nu$, а відповідна маса може бути визначена із співвідношення (2).

Базуючись на вказаних припущеннях можемо вважати, що між окремими частинами пучка електромагнітного випромінювання виникає гравітаційна взаємодія, яка деякою мірою "протидіє" дифракційній розбіжності пучка. При певних умовах можна очікувати прояву явища, яке є аналогом відомого в нелінійній оптиці явища самофокусування.

Явище самофокусування оптичного випромінювання в багатьох середовищах вдалося відкрити завдяки створенню за допомогою лазерів потужних світлових променів. Це явище обумовлено залежністю властивостей середовища і, зокрема, його показника заломлення від густини потужності оптичного випромінювання. Часто, щоб підкреслити наявність такої залежності, середовище називають нелінійним.

Як правило, у центральних областях світлового пучка густина потужності вище, ніж на периферії. В багатьох середовищах показник заломлення зростає разом із густиною потужності випромінювання. За таких умов показник заломлення середовища для центральної частини пучка більше, ніж для периферійної. В результаті цього фронт центральної частини пучка відстає від фронту периферії. При початково плоскому фронті хвилі спостерігається його викривлення, він стає схожим на фронт такої плоскої хвилі, яка пройшла через двоопуклу лінзу. Викривлення світлового фронту призводить до перетворення початково плоскої хвилі у хвилю із угнутим фронтом і до наступного її фокусування при поширенні в нелінійному середовищі.

У результаті самофокусування підвищується густина потужності пучка, ще більш зростає показник заломлення нелінійного середовища, унаслідок чого пучок поширюється у вузькому каналі з підвищеним значенням показника заломлення. Якщо всупереч другому

припущенню зовсім не враховувати гравітаційну взаємодію між окремими частинами пучка електромагнітного випромінювання, то відповідно до третього припущення явище самофокусування не повинно спостерігатися у вакуумі внаслідок відсутності нелінійних ефектів. Поширення електромагнітного випромінювання має характеризуватися дифракційною розбіжністю незалежно від густини потужності пучка.

Відомо, що кут дифракційної розбіжності пучка електромагнітного випромінювання визначається як

$$\varphi = \frac{\lambda}{d}, \quad (3)$$

де d – діаметр пучка, λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання. При поширенні пучка відбувається зростання його перерізу. Можна вважати, що на ділянці шляху s діаметр пучка зростає на величину $s\varphi$. Хвильовому фронту для подолання вказаної від-

тані потрібний час $t_d = \frac{s}{c}$. Вважаючи, що $s\varphi = d$, можемо оцінити час, який потрібен для подвоєння діаметра пучка за рахунок дифракції

$$t_d = \frac{d}{c\varphi} = \frac{d^2}{c\lambda}. \quad (4)$$

Якщо на цьому етапі врахувати можливість гравітаційної взаємодії між фотонами, то можна оцінити можливість самофокусування електромагнітного випромінювання у вакуумі за рахунок гравітаційної самодії. Для такої оцінки скористаємось спрощеними модельними уявленнями.

Розглянемо такий випадок, коли пучок електромагнітного випромінювання має густину енергії, якій відповідає величина $\frac{h\nu}{\lambda^3}$, тобто на об'єм λ^3 припадає один фотон. У

межах запропонованих модельних уявлень є можливість такий пучок електромагнітного випромінювання розглядати як "фотонний дощ", де відстань між найближчими краплинами дорівнює λ . При відстані λ між двома масами m виникає гравітаційна взаємодія, що викликає взаємне зближення з прискоренням $\frac{Gm}{\lambda^2}$. Скорочення відстані вдвічі має відбуватися приблизно за час

$$t_g = \sqrt{\frac{\lambda^3}{Gm}}. \quad (5)$$

Таким чином, пучок електромагнітного випромінювання прагне розширитися за рахунок дифракції, але цьому певним чином протидіє гравітаційна взаємодія. Розглянуті два ефекти компенсують один одного за умови $t_g = t_d$, звідки одержуємо

$$\sqrt{\frac{\lambda^3}{Gm}} = \frac{d^2}{c\lambda}. \quad (6)$$

Оскільки оцінки t_g виконані для випадку $d \approx \lambda$, то на підставі (2,6) отримаємо

$$\nu_g = \sqrt{\frac{c^5}{Gh}}, \quad \lambda_g = \sqrt{\frac{Gh}{c^3}} \quad (7)$$

Частоту ν_g можна тлумачити як деяку граничну частоту електромагнітної хвилі, при якій дифракційна розбіжність електромагнітної хвилі компенсується гравітаційною самодією, а за умови $\nu > \nu_g$ має спостерігатися гравітаційне самофокусування. Із порівняння (1) та (7) можна бачити, що

$\nu_g = \frac{1}{t_{Pl}}$. Маса фотона з частотою ν_g дорівнює планківській одиниці маси. Граничній частоті ν_g відповідає гранична довжина хвилі λ_g (7), яка дорівнює планківській одиниці довжини. На цій підставі квант електромагнітного випромінювання із частотою ν_g та довжиною хвилі λ_g можна назвати планківським фотоном.

Якщо розглянути пучок випромінювання з більшою густиною потужності та вважати, що в об'ємі λ^3 міститься не один фотон, а N фотонів, тобто густина енергії пучка електромагнітного випромінювання дорівнює $\rho_E = \frac{N h \nu}{\lambda^3}$, а відповідна густина маси

$\rho_m = \frac{N h}{c \lambda^4}$, то при збереженні інших умов незмінними замість (7) отримаємо

$$\nu_g(N) = \sqrt{\frac{c^5}{N G h}}, \quad \lambda_g(N) = \sqrt{\frac{N G h}{c^3}}. \quad (8)$$

Такий результат можна розцінити як вказівку на те, що гравітаційна самодія може спостерігатися і для більших довжин хвиль, але при відповідному збільшенні густини потужності електромагнітного випромінювання.

Формально рівняння Максвелла не містять параметрів, які б обмежували їх застосування залежно від часових або просторових інтервалів. Не містять вони і обмежень, які б вказували на неприпустимість їх використання при дуже великих значеннях електричного та магнітного полів. Однак отримані результати вказують на можливість гравітаційного самофокусування, що вказує на порушення принципу суперпозиції електромагнітних полів. Такий висновок дозволяє вважати, що в майбутньому можливе таке доповнення рівнянь Максвелла, з якого природним чином буде впливати вказане обмеження. Це можуть бути, наприклад, нелінійні доданки, які не відіграють помітної ролі при звичайних умовах і мають суттєвий вплив у екстремальних умовах. Природним чином виникає припущення, що розв'язок таких нелінійних рівнянь буде нагадувати солітон, а самі рівняння – рівняння Кортевега – де Фріза [4].

На необхідність введення нелінійних доданків у рівняння Максвелла вказують не лише зроблені вище оцінки, а й відносно давня теоретична робота М. Дельбрюка, який у 1933 р., розглядаючи нелінійні ефекти квантової електродинаміки, теоретично передбачив можливість розсіяння фотонів на фотонах і в кулонівському полі ядра. Переріз розсіювання фотонів у кулонівському полі ядра пропорційний до $(Z\alpha)^4$, де Z – порядковий номер елемента в періодичній системі елементів Менделєєва,

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ – стала тонкої структури.

Перше експериментальне підтвердження теоретичних передбачень М. Дельбрюка було одержано в 1953 р. Р. Вільсоном. В 1997 р. у Сибірському відділенні РАН уперше спостерігалось в кулонівському полі ядра явище розщеплення одного фотона на два, сумарна енергія яких дорівнює енергії початкового фотона [8]. Останнє явище нагадує відомий у нелінійній оптиці процес параметричної генерації світла.

Перелічені факти як і зроблені в даній роботі оцінки вказують на те, що в рівняння Максвелла мають бути введені нелінійні доданки, якими не можна нехтувати при певних умовах. Один із доданків для врахування

можливої гравітаційної самодії має містити гравітаційну сталу G , а інший – сталу тонкої структури. Ця стала досить часто зустрічається в різноманітних теоретичних виразах і на думку Дірака [3, с. 66] у майбутній фізичній теорії її величина має бути обчислена на підставі загальних фізичних принципів. У зв'язку із цим доречно звернути увагу на те, що стала тонкої структури може бути представлена як відношення класичного радіуса електрона до його комптонівської довжини хвилі $\alpha = \frac{r_e}{\lambda_C}$.

Урахування розглядуваних нелінійних доданків у рівняннях Максвелла веде до обмежень застосовності як рівнянь Максвелла в сучасному вигляді, так і відомих перетворень Лоренца, що вказує на принципове значення введеного поняття граничної частоти ν_g і пов'язаного з ним поняття граничної довжини хвилі λ_g . Щоб пояснити сказане, розглянемо уявний експеримент. Нехай у інерціальній системі координат, яку назвемо першою, із джерела, розташованого в початку системи координат, в обидва боки вздовж координатної осі x поширюються потоки електромагнітного випромінювання з однаковою частотою, близькою до ν_g але такою, що явище гравітаційного самофокусування ще не спостерігається. У другій інерціальній системі, що рухається відносно першої вздовж вибраної осі, частота одного з потоків унаслідок ефекту Доплера перевищить значення ν_g . Відповідно до зроблених вище висновків для випромінювання з частотою $\nu > \nu_g$ має відбуватися явище гравітаційного самофокусування. Однак, оскільки за умовою задачі в першій координатній системі самофокусування немає, то воно має бути відсутнім і в

другій інерціальній системі, хоча частота випромінювання одного з потоків перевищує граничну частоту.

Будемо поступово збільшувати частоту обох потоків у першій інерціальній системі до значення $\nu_1 > \nu_g$, яке відповідає виникненню явища гравітаційного самофокусування. В другій інерціальній системі також буде спостерігатися самофокусування, але для одного потоку це явище буде спостерігатися при частоті $\nu_1 + \Delta\nu_d$, а для іншого – при частоті $\nu_1 - \Delta\nu_d$, де $\Delta\nu_d$ відповідає доплерівському зсуву. Такі міркування вказують на те, що разом з врахуванням нелінійності рівнянь Максвелла виникає проблема коректного переходу від одної інерціальної системи координат до іншої.

Таким чином, прийняття припущення про можливість гравітаційної взаємодії між фотонами веде до висновку про існування граничної частоти електромагнітного випромінювання, якій відповідає довжина хвилі, що дорівнює планківській одиниці довжини. Для таких електромагнітних хвиль дифракційна розбіжність компенсується гравітаційною самодією. Врахування ефекту Доплера веде до висновку, що в різних інерціальних системах координат може проявитися залежність граничної частоти від напрямку поширення електромагнітного випромінювання.

1. Борн М., Атомная физика. – М., 1970. 2. Гамов Г.А., Иваненко Д.Д., Ландау Л.Д. Мировые постоянные и предельный переход // Ядерная физика. – 2002. – Т. 65. С. 1405–1408. 3. Дирак П.А.М., Воспоминания о необычной эпохе. – М., 1990. 4. Ньюэлл А., Солитоны в математике и физике. – М., 1989. 5. Окунь Л.Б. О статье Г. Гамова, Д. Иваненко и Л. Ландау "Мировые постоянные и предельный переход" // Ядерная физика. – 2002. – т.65. – с.1403-1405. 6. Хартри Д. Расчеты атомных структур. – М., 1960. 7. Шенф Х.-Г. От Кирхгофа до Планка. – М., 1981. 8. <http://www.inp.nsk.su/activity/annuals/report97.ru.shtml>

Надійшла до редколегії 26.12.05

УДК 535.21.9+535.341.08

L. Poperenko, Dr. Sci., Prof.,
E. Loza, stud.

THE KRAMERS-KRONIG ANALYSIS OF ELECTRON PROPERTIES OF FE-BASED AMORPHOUS ALLOYS AFTER CRYSTALIZATION

This work deals with application of Kramers-Kronig transform method for optical constants and electron characteristic determination for Fe-based amorphous alloys in wide spectral range. The parameters of the specimens, analyzed, were obtained with relatively high accuracy allowing plasma frequency determination. A reliable correlation of plasma frequency value with element compound of $Fe_{80}TM_{20}$ (TM – the element of 3-d row) alloy is found.

Розглядається застосування методу перетворення Крамерса-Кроніґа для визначення оптичних сталей та електронних характеристик аморфних сплавів на основі заліза в широкому спектральному інтервалі після кристалізації. Значення плазмових частот проаналізованих зразків були отримані з малою відносною похибкою. Знайдена гарна узгодженість між поведінкою плазмової частоти та елементним складом сплаву $Fe_{80}TM_{20}$, де TM – елемент 3d-перехідного ряду.

Introduction. The investigation of optical and electron properties of amorphous and nano-scale systems is of current importance. Therefore it is required to improve both experimental methods of such systems investigations and numerical algorithms for its subsequent analysis. One of the most accurate methods of specimen near-surface layer investigation is ellipsometry. The significant imperfection of the method is fundamentally limited spectral interval of measurements. The method based on Kramers-Kronig relations is almost unconfined respective to spectral interval, unfortunately having lower accuracy. Moreover, the experimental apparatus is relatively cheap in comparison with other methods.

It is well known that Kramers-Kronig transform requires experimental data in wide spectral region to produce quality results. In the majority of cases this condition may not be fulfilled. Therefore advanced extrapolation method should be used to maximize the

accuracy, allowing determination of electron characteristics, such as the plasmon frequency. From this point of view the analysis of Fe-based amorphous alloys is important because of these materials application.

Basic theory. The generalized Kramers-Kronig relation for reflectivity R and reflectivity phase θ may be written in the following form [1]:

$$\theta(w_0) = -\frac{w_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(w)/R(w_0)]}{w^2 - w_0^2} dw, (1)$$

where w and w_0 are proportional to the frequency. The singularity in the integral is removed by the Lopital method. The integral may be taken numerically by adapted open quadrature formula [2] with increased number of digits. One should note that expression (1) is scaling invariant respective to R or w . Also integration introduces experimental errors averaging therefore reducing their influence. The values of the optical constants are defined according to [1,2]:

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta}; \quad (2)$$

$$k = \sqrt{\frac{R \cdot (1+n)^2 - (n-1)^2}{1-R}}. \quad (3)$$

where n is the refraction index, and k is the absorption index. Hence the extreme values of optical constants are:

$$k^{\max} = \frac{2\sqrt{R}}{1-R}; \quad k^{\min} = 0;$$

$$n^{\max} = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}; \quad n^{\min} = \frac{1-\sqrt{R}}{1+\sqrt{R}}.$$

Let us introduce the appropriate value for description of experimental range:

$$Sw = |\lg(w_{\max}/w_{\min})|. \quad (4)$$

The expression (1) implies that $R(w)$ is known for all frequencies within the range $[0; +\infty)$. Therefore in order to obtain maximal accuracy, appropriate extrapolations for the reflectivity outside experimental range should be applied. The accuracy gain introduced by correct extrapolation determination may be of several orders. The first extrapolation to be considered in the UV is linear [2]:

$$\ln[R(w)] \approx a + b \ln(w), \quad (5)$$

where b is close to "-4" [3]. One may also consider three-step extrapolation: from plasma frequency w_p (about $3 \cdot 10^{15}$ Hz for amorphous alloys) to $5 \cdot 10^{17}$ Hz the coefficient b is close to "-3" and after $5 \cdot 10^{17}$ Hz is close to "-4". Corresponding to the Hagen-Rubens formula [4] the extrapolation in the far infrared will be

$$R(w) \approx 1 - \left(\frac{2w}{\pi\sigma_s} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

where σ_s is the static conductivity and its value may be considered as a constant in the area $w \ll w_p$ [4]. On the other hand, linear extrapolation is also satisfactory. The integral (1) from (5) and (6) is taken by the Taylor expansion.

The further extrapolation accuracy increase may be obtained by additive approximation extrapolation for amorphous alloys in case the reflectivity of every component is known over a wide spectral range:

$$R_0(w) = \sum_i s_i R_i(w), \quad (7)$$

$$R(w) = R_0(w) \cdot \delta(w), \quad (8)$$

where $R_i(w)$ is the reflectivity of every separate component of amorphous alloy and s_i is its concentration. $\delta(w)$ is the correction function containing information on the alloy components interaction and should be used for the extrapolation of $R(w)$. In the present paper we consider $\delta(w)$ constant outside experimental range.

The formula (7) is also applicable for amorphous alloys with nano-scale inclusions. In case extrapolation (8) produces high accuracy in experimental range, the expression (1) may be used for extrapolation of optical constants. The further w_0 is from experimental range the greater is the error [5]. The extrapolation errors affect the magnitude of optical constants much more than the shape and position of spectral structure [6].

Results and discussion. In this work the appropriate set of Fe-based alloys after crystallization was analyzed (table.1) earlier investigated by spectroellipsometric method [7, 8]. All the specimens have Sw of about unit, therefore it is almost pointless to analyze them with classical method [2]. The advanced extrapolation data was obtained from [9]. In the result of new method yielded the error for optical constants that does not exceed 10 % for the refraction index, 5 % for the absorption index.

Table 1. The plasma frequency of crystalline $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$ (TM = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)

N	Alloy	w_p , eV
22	$\text{Fe}_{80}\text{Ti}_{20}\text{B}_{15}$	10,2
23	$\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}\text{B}_{15}$	9,7
24	$\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$	9,9
25	$\text{Fe}_{80}\text{Mn}_{20}\text{B}_{15}$	7,0
27	$\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}\text{B}_{15}$	8,9
28	$\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}\text{B}_{15}$	6,2

The specimens in Table 1 are given in periodic table order N of the added 3d transition metal (TM) in $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$. The plasma frequency was determined as $n(w)$ and $k(w)$ intersection [3]. On the other hand according to [10] this value may be significantly altered by contribution of the interband transitions to the dielectric function, and therefore we obtain the observed value w_p defined as $w_p = w_p^* / \sqrt{1 + \text{Re} \epsilon_b}$, where w_p^* is characteristic plasmon frequency and $\text{Re} \epsilon_b$ is the real part of the dielectric function induced by the interband transitions.

According to the abovementioned generalizations we may consider statement, that substituting 5 % of Fe atoms by an element prior to Fe in periodic table to amorphous alloy does not significantly alter interband transitions, while the addition of Mn atoms and post-Fe elements (Co and Ni) in periodic table creates an additional 3d-impurity level leading to excitation of the interband transitions and therefore decreasing the calculated plasmon frequency [11]. The test calculations made for Al yield the plasma frequency equal to 15,0 eV instead of experimental value 15,3 eV and therefore the error denoted in table 1 for w_p is quiet satisfactory.

Conclusions. Typically the Kramers-Kronig integral and the extrapolation permit error estimate up to 50 % [6] in case experimental range is wide. The proposed method allows to decrease the error of the optical constants determination down to 10 % and therefore to allows calculate optical parameters in case the experimental range is relatively small.

In any case a few base points defined by direct method allow significant accuracy increase and adequate error estimation. The advanced extrapolation not only allows to increase the abovementioned accuracy but also proposes a possibility of amorphous metallic alloys electron characteristics extrapolation.

It is shown that while adding a small amount of Ti, V or Cr the observed plasma frequency tends to be about 3 to 4 eV higher than in case Mn, Co or Ni was added. This may be explained by appropriate contribution of the interband transitions in the dielectric function, decreasing the observed plasma frequency.

1. Greenaway D.L., Harbeck G. Optical properties and band structure of semiconductors. – Pergamon Press, 1968.
2. Лоза Є.А. Обчислення оптичних сталей за допомогою перетворення Крамерса-Кроніга. // Вісн. Київ. ун-ту. – Серія: фізико-математичні науки. – 2005, №1 – С. 358–362.
3. Wooten F. Optical properties of solids // Academic Press, N.Y. and London. 1972.
4. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970.
5. Поперенко Л.В., Лоза Є.А. Про можливість визначення плазмової частоти аморфних сплавів за допомогою перетворення Крамерса-Кроніга // Вісн. Київ. ун-ту. – Серія: фізико-математичні науки, 2005. № 4. – С.399–403.
6. Weaver J.H., Krafka C., Lynch D.W., Koch E.E. Optical properties of metals I: the transition metals; $0.1 \leq h\nu \leq 500$ eV.
7. Краєвц В.Г. Температурные зависимости дисперсии оптических характеристик аморфных сплавов на основе железа // Дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. – К., 1990.
8. Поперенко Л.В. Оптические свойства и электронная структура аморфных сплавов на основе элементов группы железа // Дис. на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук. – К., 1992.
9. David Windt's IDL Software, <ftp://cletus.phys.columbia.edu/pub/idl/imd.zip>.
10. Raether H. Excitation of plasmons and interband transitions by electrons // Berlin. 1980.
11. Popperenko L.V., Kravets V.G. Optical Properties of the Amorphous Structure of Strips of Rapidly Quenched Metal Alloys // Optics and Spectroscopy. – 1999. – Vol. 86, N 4. – P. 553–558.

ВЕРШИННА ФУНКЦІЯ У ТРИВИМІРНІЙ КВАНТОВІЙ ЕЛЕКТРОДИНАМІЦІ

Знайдено аналітичний вигляд для електрон-фотонної вершинної функції у 2+1-вимірному просторі в першому порядку теорії збурень по 1/N для безмасового випадку.

The analytic form of electron-photon vertex in 2+1-dimensional space is obtained to the first order of 1/N perturbation theory for massless case.

Вступ. Квантову електродинаміку у 2+1-вимірному просторі-часі (КЕД₃) вивчають з декількох причин. По-перше, ця теорія має багато спільних рис із квантовою хромодинамікою (КХД) – теорією сильних взаємодій. Для неї, як і для КХД, характерні явища конфайнменту та порушення кіральної симетрії [3]. Водночас КЕД₃ значно простіша математично, що дає нам можливість вивчати механізми зазначених явищ на спрощеному прикладі. По-друге, КЕД₃ застосовується для опису квазічастинкових збуджень у фізичних системах з двома ступенями вільності. Прикладами таких систем є високотемпературні надпровідники та отриманий зовсім нещодавно графен – атомарний шар вуглецю. Релятивістська польова теорія служить ефективною моделлю (роль швидкості світла у цьому випадку відіграє швидкість Фермі) для їх описання [4,7]. При цьому важливим є врахування електромагнітної взаємодії між квазічастинками.

Взаємодія електрона (квазічастинки) з електромагнітним полем описується в КЕД вершинною функцією

$$\Gamma^\mu(p, p'; q) = \gamma^\mu + \Lambda^\mu(p, p'; q), \quad (1)$$

де p і p' – вектори імпульсів, які відповідають електронним лініям, $q = p' - p$ – імпульс фотона (рис. 1). У нульовому порядку теорії збурень вершинна функція дорівнює матрицям Дірака γ^μ ($\mu=0,1,2$), які у (2+1)-вимірному випадку вибирають розмірність 2×2 або 4×4 , залежно від властивостей моделі (для чотиривимірного представлення наявність маси ферміона порушує кіральну симетрію, а для двовимірного кіральна симетрія відсутня, і замість неї порушується просторова парність). Поправка $\Lambda^\mu(p, p'; q)$ враховує всі можливі поляризаційні внески у вигляді петель.

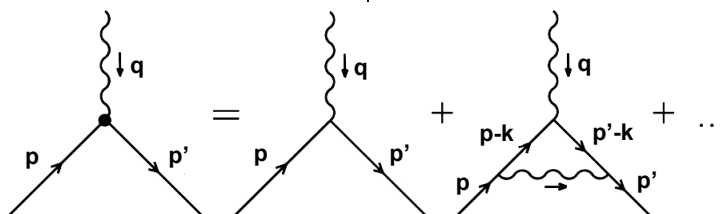


Рис. 1. Діаграма для повної вершини

Точна вершинна функція. $\Gamma^\mu(p, p'; q)$ має одночасно як векторну (індекс μ), так і матричну (два спинорні індекси, які не виписані явно) структуру. Вона входить до нескінченного ланцюжка рівнянь Швінгера-Дайсона, які застосовуються для непертурбативних (поза рамками теорії збурень) обчислень. Щоб отримати з цих рівнянь вирази для повного електронного та фотонного пропагаторів, необхідно знати точний вигляд вершинної функції для довільних імпульсів частинок, які в загаль-

ному випадку не лежать на масових поверхнях ($p^2, p'^2, q^2 \neq m_i^2$). Знаходження точного вигляду $\Gamma^\mu(p, p'; q)$ є нерозв'язаною на сьогоднішній день задачею, до якої підходять, зокрема, і шляхом теорії збурень. Є результати для КЕД₃ [6] та КЕД₄ [5] в однопетльовому наближенні, тобто в першому порядку теорії збурень за константою взаємодії (рис. 2).

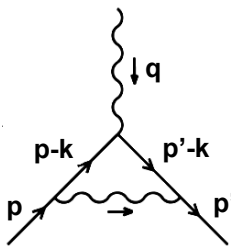


Рис. 2. Діаграма для однопетльової поправки

Виявляється, що в КЕД₃, при звичайному розкладі по теорії збурень за константою взаємодії немає звичних для КЕД₄ ультрафіолетово (при великих імпульсах) розбіжних інтегралів, однак у безмасовому випадку проблемою є інфрачервоні (при малих імпульсах) розбіжності [1]. Причиною цьому є те, що у (3+1)-вимірному

випадку константа зв'язку e^2 безрозмірна, а в (2+1)-вимірному вона має розмірність маси. Одним із способів позбутися інфрачервоних розбіжностей є використання видозміненої теорії збурень – розкладу по степеням безрозмірної константи $1/N$. Параметр N – кількість типів ферміонів – визначається конкретною фізичною

системою. При такому розкладі змінюється тільки фотонний пропагатор – у нульовому порядку він визнача-

ється сумою діаграм з послідовно розміщеними електронними петлями (рис. 3).



Рис. 3. Фотонний пропагатор у нульовому порядку по $1/N$

Ця нескінченна сума діаграм має структуру геометричної прогресії:

$$D_{\mu\nu}(k) = D_{\mu\nu}^0(k) + D_{\mu\lambda}^0(k) \Pi^{\lambda\sigma}(k) D_{\sigma\nu}^0(k) + D_{\mu\lambda}^0(k) \Pi^{\lambda\sigma}(k) D_{\sigma\rho}^0(k) \Pi^{\rho\tau}(k) D_{\tau\nu}^0(k) + \dots, \quad (2)$$

де $D_{\mu\nu}^0(k)$ – вільний фотонний пропагатор:

$$D_{\mu\nu}^0(k) = \frac{1}{ik^2} \left(g_{\mu\nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right) + \xi \frac{k_\mu k_\nu}{k^4}, \quad (3)$$

а $\Pi_{\mu\nu}(k) = (g_{\mu\nu} k^2 - k_\mu k_\nu) \Pi(k^2)$ – тензор поляризації вакууму, який відповідає діаграмі з однією електронною петлею.

Знаходимо $D_{\mu\nu}(k)$ як суму геометричної прогресії (2):

$$D_{\mu\nu}(k) = \frac{1}{ik^2} \left(g_{\mu\nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right) \frac{1}{1 + \Pi(k^2)} + \xi \frac{k_\mu k_\nu}{k^4}. \quad (4)$$

Тензор поляризації вакууму, обчислений за діаграмою на рис. 4, залежить від вибору представлення для γ -матриць:

$$\Pi(k^2) = \frac{\tilde{\alpha}}{\sqrt{-k^2}}, \quad \tilde{\alpha}_{(2 \times 2)} = \frac{e^2 N}{16}, \quad \tilde{\alpha}_{(4 \times 4)} = \frac{e^2 N}{8}. \quad (5)$$



Рис. 4. Діаграма поляризації вакууму

Для фотонного пропагатора в нульовому порядку по $1/N$ з (4) і (5) отримуємо:

$$D_{\mu\nu}(k) = \frac{-i}{k^2 - \tilde{\alpha}\sqrt{-k^2}} \left(g_{\mu\nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right) + \xi \frac{k_\mu k_\nu}{k^4}. \quad (6)$$

При малих імпульсах фотона ($|k^2| \ll \tilde{\alpha}^2$), у калібровці Ландау ($\xi = 0$) фотонний пропагатор дорівнює

$$D_{\mu\nu}(k) = \frac{i}{\tilde{\alpha}\sqrt{-k^2}} \left(g_{\mu\nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \right). \quad (7)$$

Він обернено пропорційний імпульсу фотона (а не квадрату імпульсу, як для звичайного фотонного пропагатора (3))

Метою даної роботи є обчислення однопетльової вершинної діаграми із фотонним пропагатором у формі (7) для безмасового випадку. Це відповідає поправці першого порядку по $1/N$ (рис. 5), але оскільки використовується наближений вигляд замість точного (6), то результат буде справедливим для малих зовнішніх імпульсів $|p|, |p'|, |q| \ll e^2$.

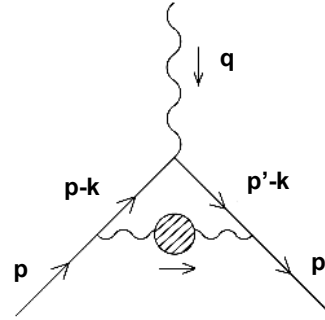


Рис. 5. Поправка до вершини порядку $1/N$

Обчислення вершинної функції. За правилами Фейнмана запишемо вираз для діаграми на рис. 5:

$$\Lambda^\mu(p, p'; q) = e^2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \gamma^\nu G_0(p' - k) \gamma^\mu G_0(p - k) D_{\lambda\nu}(k) \quad (8)$$

Після підстановки відповідних виразів для електронного та фотонного (7) пропагаторів, отримуємо (використано позначення $\hat{p} \equiv p_\mu \gamma^\mu$):

$$\Lambda^\mu(p, p'; q) = \frac{ie^2}{\tilde{\alpha}} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\gamma^\nu (\hat{p}' - \hat{k}) \gamma^\mu (\hat{p} - \hat{k}) \gamma^\lambda}{(p' - k)^2 (p - k)^2 \sqrt{-k^2}} \left(g_{\lambda\nu} - \frac{k_\lambda k_\nu}{k^2} \right). \quad (9)$$

Задача полягає в обчисленні даного інтеграла. Для зручності будемо виконувати це окремими етапами: а) зведення до набору однотипних інтегралів; б) обчис-

лення отриманих інтегралів; в) відновлення вигляду вершинної функції.

Після перетворення чисельника підінтегрального виразу в (9):

$$\Lambda^\mu(p, p'; q) = \frac{ie^2}{\tilde{\alpha}(2\pi)^d} \left[\gamma^\nu \hat{p}' \gamma^\mu \hat{p} \gamma_\nu J^{(0)} + \gamma^\mu K^{(0)} + \gamma^\nu \gamma^\sigma \gamma^\mu \gamma^\rho \gamma_\nu J_{\sigma\rho}^{(2)} - \right. \\ \left. - (\gamma^\nu \hat{p}' \gamma^\mu \gamma^\sigma \gamma_\nu + \gamma^\nu \gamma^\sigma \gamma^\mu \hat{p} \gamma_\nu - \gamma^\mu \hat{p} \gamma^\sigma - \gamma^\sigma \hat{p}' \gamma^\mu) J_\sigma^{(1)} + \gamma^\sigma \hat{p}' \gamma^\mu \hat{p} \gamma^\rho I_{\sigma\rho}^{(2)} \right] \quad (10)$$

приходимо до набору з двох скалярних

$$J^{(0)} = \int d^3k \frac{1}{(p-k)^2 (p'-k)^2 \sqrt{-k^2}}, \quad (11)$$

$$K^{(0)} = \mu^{3-d} \int d^3k \frac{\sqrt{-k^2}}{(p-k)^2 (p'-k)^2}, \quad (12)$$

одного векторного

$$J_{\mu}^{(1)} = \int d^3k \frac{k_{\mu}}{(p-k)^2 (p'-k)^2 \sqrt{-k^2}}, \quad (13)$$

і двох тензорних інтегралів

$$J_{\mu\nu}^{(2)} = \mu^{3-d} \int d^3k \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{(p-k)^2 (p'-k)^2 \sqrt{-k^2}}, \quad (14)$$

$$I_{\mu\nu}^{(2)} = \int d^3k \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{(p-k)^2 (p'-k)^2 (-k^2)^{3/2}}. \quad (15)$$

Розв'язок цієї системи рівнянь

$$J_A(p, p') = \frac{1}{\Delta^2} \left[(p \cdot p') p'^{\mu} J_{\mu}^{(1)} - p'^2 p^{\mu} J_{\mu}^{(1)} \right], \quad J_B(p, p') = J_A(p', p), \quad (18)$$

де $\Delta^2 = (p \cdot p')^2 - p^2 p'^2$. Після алгебраїчних перетворень з (18) отримуємо такий вираз для $J_A(p, p')$:

$$J_A = \frac{1}{2\Delta^2} \left[p'^2 (p \cdot p' - p^2) J^{(0)} + (p'^2 - p \cdot p') K^{(0)} - p \cdot p' N(p) + p'^2 N(p') \right], \quad (19)$$

у який входять, крім вже відомих $J^{(0)}$ та $K^{(0)}$, такі інтеграли:

$$M(p) = \mu^{3-d} \int \frac{d^d k}{(p-k)^2 (-k^2)^{3/2}}, \quad (20)$$

$$N(p) = \mu^{3-d} \int \frac{d^d k}{(p-k)^2 \sqrt{-k^2}}. \quad (21)$$

Таким чином, векторний інтеграл $J_{\mu}^{(1)}$ зведено до скалярних інтегралів $J^{(0)}$, $K^{(0)}$, $M(p)$ та $N(p)$. Аналогічним чином перетворюємо інтеграли $J_{\mu\nu}^{(2)}$ та $I_{\mu\nu}^{(2)}$ (подібні перетворення детально описані в [6]). У результаті вони виражаються через ті самі інтеграли, що й $J_{\mu}^{(1)}$, а також такі скалярні:

$$R(p) = \mu^{3-d} \int d^d k \frac{\sqrt{-k^2}}{(p-k)^2}, \quad (22)$$

$$I^{(0)} = \mu^{3-d} \int \frac{d^d k}{(p-k)^2 (p'-k)^2 (-k^2)^{3/2}}, \quad (23)$$

$$L^{(0)} = -i\pi q^2 \left[\Im_2(x, y) - 4 \left(x + y - \frac{8}{9} \right) + 2 \left(x + y - \frac{2}{3} \right) \left(\frac{2}{\varepsilon} + \frac{16}{3} - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi q^2} \right] \right) \right], \quad (30)$$

де $x \equiv p^2/q^2$, $y \equiv p'^2/q^2$, $\gamma \approx 0,5772$ – стала Ейлера, а через $\Im_n(x, y)$ позначено таку функцію:

$$\Im_{\delta}(x, y) = \int_0^1 dt \frac{(x/t)^{\delta} \ln(x/t) - (yt)^{\delta} \ln(yt)}{\sqrt{t} \sqrt{yt^2 + (1-x-y)t + x}}, \quad -\frac{1}{2} < \delta < \frac{1}{2}. \quad (31)$$

У (12), (14) введено $d = 3 - \varepsilon$ для розмірної регуляризації розбіжних інтегралів, μ – довільний множник з розмірністю маси.

Наступний крок – зведення (13), (14), (15) до набору більш простих скалярних або векторних інтегралів. Покажемо це на прикладі інтеграла $J_{\mu}^{(1)}$. Він має таку векторну структуру:

$$J_{\mu}^{(1)} = p_{\mu} J_A(p, p') + p'_{\mu} J_B(p, p'), \quad (16)$$

де $J_A(p, p')$ та $J_B(p, p')$ – скалярні функції імпульсів.

Щоб знайти їх, домножимо (16) на p^{μ} і p'^{μ} :

$$\begin{cases} p^{\mu} J_{\mu}^{(1)} = p^2 J_A + p \cdot p' J_B, \\ p'^{\mu} J_{\mu}^{(1)} = p \cdot p' J_A + p'^2 J_B. \end{cases} \quad (17)$$

$$L^{(0)} = \mu^{3-d} \int d^d k \frac{(-k^2)^{3/2}}{(p-k)^2 (p'-k)^2}, \quad (24)$$

і векторні інтеграли

$$S_{\nu}(p) = \int d^3k \frac{k_{\nu}}{(p-k)^2 (-k^2)^{3/2}} = p_{\nu} S(p), \quad (25)$$

$$T_{\nu}(p) = \mu^{3-d} \int d^d k \frac{k_{\nu}}{(p-k)^2 \sqrt{-k^2}} = p_{\nu} T(p). \quad (26)$$

Тепер потрібно обчислити інтеграли (11), (12), (20) – (26), які можна розділити на три види. Для інтегралів (11), (12), (23), (24) використано результат роботи [2]:

$$I^{(0)} = -\frac{2\pi i}{p^2 p'^2} \left(\frac{2}{\varepsilon} + 2 - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi q^2} \right] \right) + \frac{i\pi}{q^4} \Im_{-1}(x, y), \quad (27)$$

$$J^{(0)} = -\frac{i\pi}{q^2} \Im_0(x, y), \quad (28)$$

$$K^{(0)} = 2\pi i \left(\frac{2}{\varepsilon} + 2 - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi q^2} \right] \right) + i\pi \Im_1(x, y), \quad (29)$$

Якщо δ виходить за межі вказаного інтервалу, то замість інтегрального представлення (31) треба використовувати аналітичне продовження за цим параметром. Функція $\Im_{\delta}(x, y)$ є симетричною відносно перестановки $x \leftrightarrow y$ і може бути виражена через функції Апеля F_1 [8].

До другого типу належать інтеграли (22) – (24), які досить легко обчислюються стандартним мето-

дом, за допомогою фейнманівських параметрів. У результаті отримуємо:

$$M(p) = -\frac{2\pi i}{p^2} \left(\frac{2}{\varepsilon} - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi p^2} \right] \right), \quad (32)$$

$$N(p) = -2\pi i \left(\frac{2}{\varepsilon} + 4 - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi p^2} \right] \right), \quad (33)$$

$$R(p) = -\frac{2\pi i}{3} p^2 \left(\frac{2}{\varepsilon} + \frac{16}{3} - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi p^2} \right] \right). \quad (34)$$

Аналогічно знаходимо інтеграли третього типу (25), (27):

$$S_v(p) = \frac{4\pi i}{p^2} p_v, \quad (35)$$

$$T_v(p) = -\frac{4\pi i}{3} p_v \left(\frac{2}{\varepsilon} + \frac{13}{3} - \gamma + \ln \left[-\frac{\mu^2}{4\pi p^2} \right] \right). \quad (36)$$

Залишається відновити вигляд вершинної функції. Результат запишемо у такому вигляді: поправку Λ^μ , яка має одночасно матричну та векторну структуру, представимо у вигляді розкладу за базисом V_i^μ :

$$\Lambda^\mu(p, p'; q) = \sum_{i=1}^{12} P_i(p^2, p'^2, q^2) V_i^\mu, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} V_1^\mu &= p^\mu \hat{p}, & V_2^\mu &= p'^\mu \hat{p}', & V_3^\mu &= p^\mu \hat{p}', & V_4^\mu &= p'^\mu \hat{p}, \\ V_5^\mu &= \gamma^\mu \hat{p} \hat{p}', & V_6^\mu &= \gamma^\mu, & V_7^\mu &= p^\mu, & V_8^\mu &= p'^\mu, \\ V_9^\mu &= p'^\mu \hat{p} \hat{p}', & V_{10}^\mu &= p^\mu \hat{p} \hat{p}', & V_{11}^\mu &= \gamma^\mu \hat{p}, & V_{12}^\mu &= \gamma^\mu \hat{p}', \end{aligned} \quad (38)$$

де $P_i(p^2, p'^2, q^2)$ – 12 скалярних функцій, з яких у безмасовому випадку лише перші шість є відмінними від нуля. Підставивши вирази (23)–(26), (32)–(36) у формулу (19) та аналогічні їй, знаходимо $J_\mu^{(1)}$, $J_{\mu\nu}^{(2)}$ і $I_{\mu\nu}^{(2)}$. Потім з (10) після перетворень виразів з γ -матрицями знаходимо коефіцієнти розкладу (37):

$$P_i = \frac{e^2}{12\pi^2 \tilde{\alpha} q^2 \lambda^4} \tilde{P}_i, \quad \lambda^2 = x^2 + y^2 - 2xy - 2x - 2y + 1, \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}_1(x, y) = \tilde{P}_2(y, x) &= -3y \left[(2x + y + 3)\lambda^2 + 24xy \right] \mathfrak{Z}_0 + 3 \left[(x + 2y - 1)\lambda^2 + 12y(x + y - 1) \right] \mathfrak{Z}_1 - \\ &- 2 \left[(2y + 1)\lambda^2 + 4y(3y^2 - 5x^2 + 2xy + 7x - 3y) \right] \ln x - 4y(9x^2 - 7y^2 - 2xy - 12x + 8y + 3) \ln y \\ &- 3xy^2 \left[\lambda^2 + 4(x + y - 1) \right] \mathfrak{Z}_{-1} - 3(\lambda^2 + 8y) \mathfrak{Z}_2 - 4 \left[(x + 15y - 4/3)\lambda^2 + 8y(4x + 4y - 13/3) \right], \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}_3(x, y) = \tilde{P}_4(y, x) - 2\tilde{P}_5(x, y) &= -3xy \left[(x + 1)\lambda^2 + 8xy \right] \mathfrak{Z}_{-1} - 3 \left[\lambda^4 - (2x^2 + y^2 - x - 1)\lambda^2 - 12xy(x + y - 1) \right] \mathfrak{Z}_0 - \\ &- 3 \left[(2x + y + 6)\lambda^2 + 24xy \right] \mathfrak{Z}_1 + 3 \left[\lambda^2 + 4(x + y - 1) \right] \mathfrak{Z}_2 + 4 \left[(11x + 5y + 32/3)\lambda^2 + (4/3)(1 - x - y) + 64xy \right] \\ &- 2 \left[3(4x - 2y + 1)\lambda^2 + 4x((8y - 1)(x - y) + 1) \right] \ln x - 4 \left[3(y - 2x + 1)\lambda^2 + 2y((8x - 1)(y - x) + 1) \right] \ln y, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\tilde{P}_5(x, y) = 3\lambda^2 \left[(1 - x - y) \mathfrak{Z}_0 + 2(\mathfrak{Z}_1 + \ln xy + (x - y) \ln(x/y) - 4) \right], \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}_6(x, y) &= \lambda^2 q^2 \left[\left(\lambda^2 - 3x - 3y + 2 \right) \ln xy - 2\lambda^2 \left(\frac{2}{\varepsilon} + \frac{19}{3} - \gamma + \ln \left[\frac{-\pi\mu^2}{q^2} \right] \right) + \right. \\ &\left. + (x + y)(x - y - 2) \ln(x/y) - 3(xy\mathfrak{Z}_0 + \mathfrak{Z}_2) + \frac{3}{2}(x + y - 1)(xy\mathfrak{Z}_{-1} + \mathfrak{Z}_1) \right]. \end{aligned} \quad (43)$$

Висновок. Знайдено точний аналітичний вигляд електрон-фотонної вершинної функції в КЕД₃ у першому порядку $1/N$ -розкладу для довільних імпульсів зовнішніх частинок, які можуть бути віртуальними – жодна з них не лежить на масовій поверхні. Результат поданий у вигляді шести коефіцієнтів розкладу по векторно-матричному базису (37) і містить функції $\mathfrak{Z}_n(x, y)$, які виражаються через спеціальні функції Аппеля F_1 і мають інтегральне представлення (31). Отриманий результат може бути застосований для непертурбативних обчислень за допомогою рівнянь Швінгера–Дайсона.

Автор щиро вдячний професору В.П. Гусиніну за постановку задачі, корисні поради та зауваження в процесі її розв'язання.

1. Applequist T., Bowick M.J., Karabali D., Wijewardhana L.C.R. Spontaneous chiral-symmetry breaking in three-dimensional QED // Phys. Rev. – 1986. – Vol. D33 – P. 3704.
2. Davydychev A.I., Tausk J.B. A magic connection between massive and massless diagrams // Phys. Rev. – 1996. – Vol. D53 – P. 7381.
3. Gusynin V.P., Hams A.H., Reenders M. (2+1)-dimensional QED with dynamically massive fermions in the vacuum polarization // Phys. Rev. – 1996 – Vol. D53 – P. 2227-2235.
4. Herbut I.F. QED₃ theory of underdoped high temperature superconductors // Phys. Rev. – 2002 – Vol. B66, 094504.
5. Kizilersu A., Reenders M., Pennington M.R. One-loop QED vertex in any covariant gauge: Its complete analytic form // Phys. Rev. – 1995 – Vol. D52 – P. 1242.
6. Raya A. Gauge invariance and construction of the fermion-boson vertex in QED3 // Ph.D. Thesis – 2004 – ArXiv: hep-ph/0404138.
7. Semenoff G.W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly // Phys. Rev. Lett. – 1984 – Vol. 53 – p. 2449.
8. Бэйтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции, т.1. – М., 1973.

УДК 539

С. Репецький, д-р фіз.-мат. наук,
Є. Лень, канд. фіз.-мат. наук,
В. Лізунов, асп., Н. Єрисова, студ.

СПІНОВИЙ ТРАНСПОРТ У СПЛАВАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Розвинуто метод розрахунку провідності неупорядкованих систем з сильними електронними кореляціями. Отримано кластерний розклад для двочастинкової функції Гріна (електропровідності) неупорядкованої системи з урахуванням електрон-електронної взаємодії. Отримані вирази дозволяють дослідити явище спінового транспорту в сильнокорельованих системах. Проведено розрахунок спінового транспорту для еквіатомного сплаву Fe-Co. Показано, що різниця потоків електронів з різною орієнтацією спіна залежить від положення рівня Фермі відносно квазіщелини в енергетичному спектрі електронів.

The method for calculation of conductivity of disorder systems with strong electron correlations is developed. The cluster expansion is derived for two-particle Green's function of a disorder system with the account electron-electron interaction. The received expressions allow investigating the phenomenon of spin transport in strong correlated systems. Calculation of spin transport for Fe-Co equiatomic alloy is carried out. It is shown, that the difference of electron streams for various spin orientation depends on position of Fermi level in respect of quasi-gap in electron energy spectrum.

Ідея використання в мікроелектроніці матеріалів, для яких суттєвим є не лише заряд носія струму, але і його спин, поклати початок цілому напрямку у прикладній фізиці – спінтрониці. Бурхливий розвиток спінової електроніки пов'язаний з новими можливостями керування електричними, оптичними і магнітними характеристиками приладів за допомогою зовнішнього магнітного поля.

На даний час пошук нових матеріалів для спінтроники ведеться як серед напівпровідників, так і металів. Прилади на основі феромагнітних напівпровідників характеризуються майже 100 % спіноюю поляризацією. Однак їх основним недоліком являється низька температура Кюрі (значно нижче кімнатної). З іншої сторони, використання металів у виробі спінтроники забезпечує широкий температурний діапазон їх функціонування, виробництво сильнострумових приладів, а також зменшення розмірів елементної бази. Основною ж проблемою в цьому випадку являється низька степінь спінової поляризації носіїв у феромагнітних металах ~10% [2]. Отже, повинна вирішуватися задача підбору магнітних металів або напівметалів з максимальними спін-транспортними показниками, які залежать від багатьох параметрів. Її вирішенню може сприяти попереднє чисельне моделювання електронної структури і транспортних властивостей систем, які досліджуються. Зараз у літературі широко представлені методи розрахунку електронних властивостей впорядкованих або ж повністю неупорядкованих систем, які стикаються зі складностями при розгляді систем з проміжними станами атомного і магнітного порядків.

У даній роботі представлений метод розрахунку електронної структури і електропровідності неупорядкованої системи з сильними електронними кореляціями, вміщеної в зовнішнє магнітне поле, коли проявляється різниця у властивостях електронів з різною орієнтацією спіна. Гамільтоніан системи електронів неупорядкованого кристала (металічного сплава, неупорядкованого напівпровідника) у представленні Ван'є має вигляд $H = H_0 + H_1$, де гамільтоніан нульового наближення $H_0 = \Phi_0 + H_{e0}$ складається з енергії електростатичної взаємодії іонів у положенні рівноваги і гамільтоніана підсистеми невзаємодіючих електронів.

Гамільтоніан збурення $H_1 = H_{ei} + H_{ee} + H_m$ складається з гамільтоніана електрон-іонної (електрон-домішкової) взаємодії, гамільтоніана парної електрон-електронної взаємодії і зеєманівської добавки за рахунок взаємодії магнітного моменту електрона з магнітним полем

Густина електронних станів на один атом виражається через конфігураційно усереднену одностатинкову функцію Гріна [1] $G(\varepsilon) = [E - H]^{-1}$:

$$g(\varepsilon) = \mp \frac{1}{\pi v N} \operatorname{Im} Sp < G(\varepsilon^\pm) >, \\ \varepsilon^\pm = \varepsilon \pm i\delta, \quad \delta \rightarrow +0,$$

$G(\varepsilon^+)$ – запізнювальна функція Гріна, а $G(\varepsilon^-)$ – випереджаюча.

Функція Гріна задовольняє рівняння Дайсона $G(\varepsilon) = \tilde{G}(\varepsilon) + \tilde{G}(\varepsilon) T(\varepsilon) \tilde{G}(\varepsilon)$, де $\tilde{G}(\varepsilon)$ – функція Гріна ефективного середовища. T -матрицю розсіяння можна записати, застосовуючи метод кластерного розкладу [4], [5], у вигляді суми членів, які описують розсіяння на одностатинкових, двочастинкових і т.д. кластерах

$$T = \sum_{(n_1 i_1)} t^{n_1 i_1} + \sum_{\substack{(n_1 i_1) \\ (n_2 i_2) \neq (n_1 i_1)}} T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2)} + \dots, \\ T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2)} = T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2d)} + T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2n)}, \\ T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2n)} = [I - t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2} \tilde{G}]^{-1} t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2}, \\ T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2d)} = T_{(n_1 i_1, n_2 i_2)}^{(2n)} \tilde{G} t^{n_1 i_1},$$

де $t^{n_1 i_1}$ – оператор розсіяння на одному вузлі, який залежить від діагональних за індексами вузлів матричних елементів гамільтоніана, а також функції Гріна й потенціалу ефективного середовища.

Після конфігураційного усереднення при врахуванні розсіяння електронів лише на двочастинкових кластерах тензор статичної електропровідності сплаву для нульової температури має вигляд

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\substack{\sigma, \gamma, i, 0 \\ \lambda_i, m_i}} P_{i0}^{\lambda_i, m_i} (\sigma_{\alpha\beta})_{i0\sigma}^{\gamma\gamma, \lambda_i, m_i} = \sum_{\sigma} (\sigma_{\alpha\beta})_{\sigma},$$

де

$$\begin{aligned}
 (\sigma_{\alpha\beta})_{i0\sigma}^{\gamma\gamma, \lambda_i, m_i} = & -\frac{e^2 \hbar}{4\pi\Omega_0} \text{Re} \left\{ [v_\alpha (\tilde{G}^+ - \tilde{G}^-) v_\beta (\tilde{G}^+ - \tilde{G}^-)]_{i0i0} + \sum_{s=\pm} (2\delta_{s+} - 1) \times \right. \\
 & \times \left(\sum_{\substack{jm \neq i0 \\ \lambda_j m_j}} P_{jmi0}^{\lambda_j m_j / \lambda_i m_i} [M(\alpha, \beta, s) + M(\beta, \alpha, s)] \times (T_{(i0, jm)\sigma}^{(2d) \lambda_i m_i \lambda_j m_j}(s) + T_{(jm, i0)\sigma}^{(2n) \lambda_j m_j \lambda_i m_i}(s)) + \right. \\
 & + \sum_{s, s'=\pm} (2\delta_{ss'} - 1) \sum_{\substack{jm \neq i0 \\ \lambda_j m_j}} P_{jmi0}^{\lambda_j m_j / \lambda_i m_i} K_{i0 jm \sigma}(s, \alpha, s') \times (t_{jm \sigma}^{\lambda_j m_j}(s') K_{jmi0 \sigma}(s' \beta s) t_{i0 \sigma}^{\lambda_i m_i}(s) + \\
 & + t_{jm \sigma}^{\lambda_j m_j}(s') K_{jmi0 \sigma}(s' \beta s) T_{(i0, jm)\sigma}^{(2d) \lambda_i m_i \lambda_j m_j}(s) + T_{(jm, i0)\sigma}^{(2d) \lambda_j m_j \lambda_i m_i}(s) K_{jmi0 \sigma}(s' \beta s) t_{i0 \sigma}^{\lambda_i m_i}(s) + \\
 & \left. \left. + T_{(jm, i0)\sigma}^{(2d) \lambda_j m_j \lambda_i m_i}(s') K_{jmi0 \sigma}(s' \beta s) T_{(i0, jm)\sigma}^{(2d) \lambda_i m_i \lambda_j m_j}(s) + T_{(jm, i0)\sigma}^{(2n) \lambda_j m_j \lambda_i m_i}(s') K_{i0 jm \sigma}(s' \beta s) T_{(jm, i0)\sigma}^{(2n) \lambda_j m_j \lambda_i m_i}(s) \right) \right\}^{\gamma\gamma}, \\
 K(s\beta s') = & \tilde{G}(s) v_\beta \tilde{G}(s'), \quad M(\alpha, \beta, s) = \tilde{G}(s) v_\alpha (\tilde{G}^+ - \tilde{G}^-) v_\beta \tilde{G}(s),
 \end{aligned}$$

$v_{\beta \vec{k}}^{i_1 \gamma_1 i_2 \gamma_2} = \hbar^{-1} \partial h_{\vec{k}}^{i_1 \gamma_1 i_2 \gamma_2} / \partial k_\beta$ – оператор β – компоненти вектора швидкості електрона, $h_{\vec{k}}^{i_1 \gamma_1 i_2 \gamma_2}$ – інтеграли перескоку в $\vec{k}$ -представленні; $\alpha, \beta = x, y, z$; γ_1, γ_2 – індекси енергетичних зон (s, p, d); e – заряд електрона; $\hbar$ – стала Планка; Ω_0 – атомний об'єм, v – кількість підґраток, $P_{jmi0}^{\lambda_j m_j / \lambda_i m_i}$ – умовна ймовірність знайти у вузлі (j) атом сорту λ' з проекцією локалізованого магнітного моменту $m_{\lambda', j}$ за умови, що у вузлі (i) перебуває атом виду λ з проекцією локалізованого магнітного моменту $m_{\lambda, i}$, $P_{ni}^{\lambda m_{\lambda, i}}$ – ймовірність знайти у вузлі (n) атом виду λ з проекцією локалізованого магнітного моменту $m_{\lambda, j}$. Положення рівня Фермі E_F у енергетичному спектрі електронів визначається з умови $Z = \int_{-\infty}^{E_F} g(E) dE$, де Z – середня кількість валентних електронів на один атом. Рівноважні значення локалізованих магнітних моментів знаходяться шляхом мінімізації вільної енергії при фіксованих значеннях параметрів кореляції [6].

Як систему для чисельного дослідження електронної структури і спінового транспорту залежно від напруженості зовнішнього магнітного поля, був обраний феромагнітний сплав $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. На рис. 1 представлені сумарна електропровідність системи ($\sigma_{zz \text{ sum}}$), внески в неї від електронів зі спінами, напрямленими вздовж ($\sigma_{zz s}$) і проти ($\sigma_{zz -s}$) зовнішнього магнітного поля і їх різниця ($\Delta\sigma_{zz} = \sigma_{zz s} - \sigma_{zz -s}$) залежно від величини цього поля. Можна побачити, що при зростанні напруженості магнітного поля величина $\Delta\sigma_{zz}$ змінюється немонотонно, що пов'язане з зєсманівським зсувом енергетичних зон для електронів з різними спіновими поляризаціями (див. рис. 2).

Розраховане при нульових зовнішньому магнітному полі і температурі значення електропровідності інтерметаліду $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ добре узгоджується з визначеними експериментально [3] значеннями, представленими на рис. 1 (круглий маркер). Вирахуване значення намагніченості насичення ($M = 2,7 \mu_B$ при $H_z = 16000 \text{ A/m}$) близько до аналогічної експериментальної величини ($M = 2,4 \mu_B$).

Як видно з рис. 1, при магнітних полях до 6000 A/m основний внесок у електропровідність вносять електрони у стані з проекцією спіну проти зовнішнього поля ($\Delta\sigma_{zz} < 0$), а при значеннях магнітного поля більших 9000 A/m електрони з протилежною орієнтацією спіну ($\Delta\sigma_{zz} > 0$). Зміна спінової поляризації електронів, які визначають ефект спінового транспорту, пов'язана зі зміною при зростанні магнітного поля значень густин станів на рівні Фермі для

електронів з різною проекцією спіна (рис. 2). При значеннях поля до 6000 A/m густина станів електронів зі спіном вздовж поля на рівні Фермі спочатку зменшується, а потім зростає до значень близьких до густини станів електронів з протилежною орієнтацією спіну, що відображається на ході залежності $\sigma(H)$.

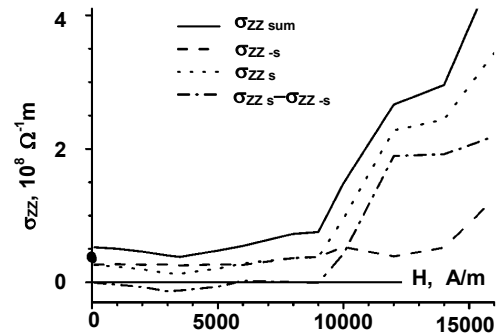


Рис. 1. Залежність електропровідності системи $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ від величини зовнішнього магнітного поля

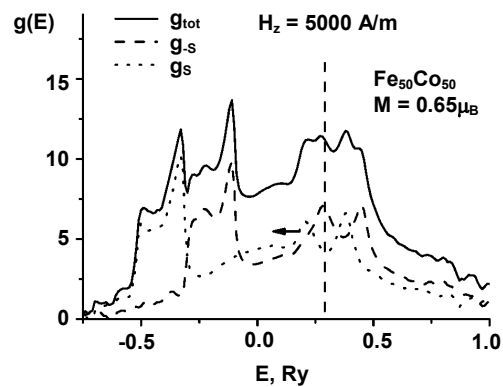


Рис. 2. Енергетична залежність густини електронних станів (стрілка вказує напрямком зміщення підзони для електронів зі спіном, напрямленим уздовж зовнішнього магнітного поля, при збільшенні напруженості останнього)

Близькі значення густин станів для електронів зі спінами вздовж і проти поля на рівні Фермі являються причиною зменшення ефекту спінового транспорту в області полів від 6000 до 9000 A/m . При подальшому збільшенні зовнішнього магнітного поля більша частина електронів набуває спінової поляризації вздовж поля, що призводить до збільшення як їх внеску до ефекту спінового транспорту, так і до зростання сумарної електропровідності неупорядкованої системи (через збільшення степені магнітного порядку). Описаний вище ефект можна використати в приладах мікроелектроніки

для зміни достатньо слабкими магнітними полями поляризації електронів, яка визначає спіновий транспорт.

1. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1962. 2. Кесслер И. Поляризованные электроны. М., 1988. 3. Шматко О.А., Усов Ю.В., Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. — К., 1987. 4. Los' V.F., Repetsky S.P. // J.Phys.: Condens. Matter. — 1994. — № 6. 5. Repetsky S.P., Len' Ye.G. and Chubinsky N.V. // Met. Phys. Adv. Technol. — 1999. — №17. 6. Repetsky S.P., Shatnii T.D., Len' T.S., Len' E.G. Atomic and Magnetic Ordering of Transition Metal Alloys with Narrow Energy Bands. // The Physics of Metals and Metallography. — 2002. — Vol. 93, № 3.

Надійшла до редколегії 29.05.06

УДК 539.4

Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб.,
М. Мельниченко, ст. наук. співроб.,
В. Ткач, ст. наук. співроб.

УТВОРЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ В АЛМАЗАХ З МЕТАЛЕВИМИ ПОКРИТТЯМИ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

В алмазах при кімнатній температурі одержано дислокації великого діаметру. Проаналізовано механізми гальмування дислокацій та встановлено, що утворення дислокацій у пластичному покритті під дією високих зовнішніх напруг призводить до збудження локальних фононів, тобто до локального розігріву матеріалу в області інденування. Тепло від покриття легко передається до алмазу, і утворення дислокацій відбувається при нормальних для даного матеріалу умовах, а не в області крихкого руйнування.

The dislocations of large diameter in diamonds at room temperature has been obtained. Having analyzed dragging mechanisms of dislocations moving at high speeds, it is determined that dislocations formation in plastic covering under high external pressure leads to the local phonons excitation, that is to local warming up of the material in the indentation area. Heat from the covering is easily transmitted to the diamond, and the dislocations formation occurs in normal conditions for the given material, and not in the region of fragile destruction.

Вступ. Як відомо в природі не існує конкурента для алмазу щодо міцності, однак при найвищій міцності алмаз має й високу крихкість, [3, 4, 14], тому одним з найважливіших аспектів розробки нових матеріалів на основі алмазів є підвищення їх в'язкості або, іншими словами, їх пластифікація. Крім того, алмаз має низку важливих властивостей, таких як висока теплопровідність, високий коефіцієнт відбиття, широку заборонену зону. На всі ці властивості великий вплив має пластична деформація, тому останнім часом зростає інтерес як до теоретичних, так і до експериментальних досліджень дислокацій у кристалах алмазів [8–13, 15] і, зокрема, до механізмів утворення та міграції температурних перегинів на дислокаціях [8, 11].

Рух дислокацій у ковалентних кристалах зі структурою алмазу визначається величиною потенціалу Пайєрлса, тобто напругою, необхідною для подолання дислокацією бар'єра без термічної активації [5, 6]. Дислокація, що рухається у площині ковзання, займає положення з мінімальною енергією. Процес термічного переходу дислокації з однієї долини потенціалу Пайєрлса в іншу починається з перекидання в сусідню долину (у результаті термічної флуктуації) короткої ділянки дислокації, утворюються два різноименних перегини, які починають рухатись у протилежних напрямках. У ковалентних кристалах рух дислокацій зручно описувати за допомогою моделі різних перегинів. Проте експериментально за допомогою цієї моделі вдається спостерігати рух дислокацій тільки в умовах високих температур та низьких напруг. В умовах низьких температур і високих напруг відбувається руйнування матеріалу при зовнішніх напругах багато менших від напруги Пайєрлса.

При термічній рівновазі та відсутності напруг деформації вздовж дислокації мають утворюватись парні перегини з лінійною щільністю [6]:

$$c_k = \frac{1}{a^2} \exp\left(-\frac{2F_k}{kT}\right), \quad (1)$$

де

$$F_k = W_k \frac{\mu b^2 a}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \frac{a}{\epsilon p} - (1-\nu) \right] \quad (2)$$

F_k – вільна енергія утворення перегинів, W_k – енергія утворення перегинів, μ – модуль зсуву, ν – коефіцієнт Пуассона, $p = b/2a$, $\alpha = 4$ для неметалів, L – довжина дислокаційного відрізка, a – відстань між точками повторення симетрії кристала вздовж дислокації.

У роботі [13] нами була розрахована енергія утворення термічного перегину та їх концентрація для різних типів кристалів. Встановлено, що у речовин з високим рельєфом Пайєрлса енергія утворення термічних перегинів суттєво нижча ніж у речовин з низьким рельєфом, а, отже, концентрація перегинів більш висока. Найбільш висока вона для алмазів. Це свідчить про те, що якщо створити відповідні умови, тобто якимось чином збільшити кількість переходів подвійних перегинів у сусідню долину Пайєрлса, має відбуватись інтенсивний рух дислокацій. Цього легко досягти підвищенням температури при малих зовнішніх напругах. При цьому збільшується ймовірність термічних флуктуацій, а концентрація термічних перегинів залишається практично незмінною. Підвищення температури є найпоширенішим, класичним методом пластифікації. Але існує метод утворення дислокацій при низьких температурах, тобто в області крихкого руйнування кристалів, що, на перший погляд, суперечить теорії [5, 6].

Уперше здійснили спробу введення дислокацій при кімнатних температурах у кристали кремнію в [1]. Була розроблена методика поверхневого навантаження кристалічних матеріалів у області крихкого руйнування "м'який укол". При "м'якому укол" кристал навантажують пуансоном через прокладку з пластичного матеріалу, що дозволяло створювати напруження не за рахунок безпосереднього жорсткого локального контакту індентора з поверхнею матеріалу, а внаслідок дії контактного тертя, що виникає при осаджуванні та розтіканні пластичної прокладки по поверхні кристала. Слід зауважити, що в [1] отримали дислокаційні петлі розміром від часток мікрона до декількох мікрон, фактично приповерхневі дислокаційні петлі.

Уперше пластичну деформацію при інденуванні алмазу пірамідкою Кнупа при кімнатній температурі спостерігали за допомогою електронного мікроскопу в роботі [7]. Змінивши методику запропоновану в [1] ми

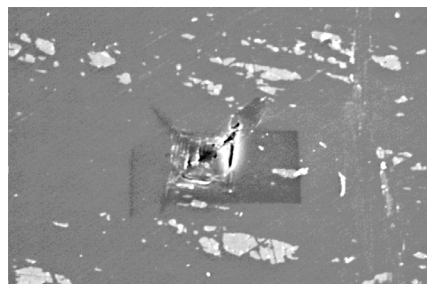
одержали дислокації розміром більше 100 мкм, але для пояснення цього необхідно було провести комплекс експериментів.

Методика експерименту. Для досліджень були відібрані природні алмази з максимально можливою досконалою структурою, тобто з мінімальною кількістю ростових дефектів. Дефектну структуру в монокристалах алмазу контролювали за допомогою рентгенівської топографії методом Ланга. Цей метод використовує ефект збільшення інтенсивності відбивання при наявності локалізованих недосконалостей у кристалі та дозволяє виявляти окремі дислокації за умови, що вони є основним типом недосконалостей та їх густина не перевищує 10^5 – 10^6 см⁻². За допомогою сканування зразка та фотопластинки відносно рентгенівського променя отримували топограми з великою площею. Потім рентгенотопографічні зображення зразків за допомогою відеокамери, оптичного мікроскопа та відеоадаптера переводили в електронний вигляд, вводили в комп'ютер для подальшої обробки та вивчення за допомогою комп'ютерних програм. Але, поряд з перевагами, такими як висока роздільна здатність, не руйнування зразка і т.д. метод Ланга має великий недолік – тривалий час експозиції зразків з великою площею. Тому в деяких випадках для експресності досліджень використовували метод катодолюмінісценції.

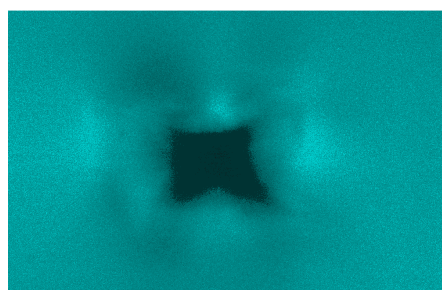
Із відібраних монокристалів алмазів виготовляли пластинки товщиною до 500 мкм з ретельно відполірованими поверхнями {001}. На пластинки методами ре-

зистивного напорошення та газотранспортних реакцій наносили покриття з Al і Cr. Дислокації вводили шляхом нанесення відбитків на поверхню алмазу {001} з металевим покриттям використовуючи мікротвердомір ПМТ-3 з індентором Вікерса при кімнатній температурі. Навантаження на індентор складало 500–900 Г, час навантаження – 10–60 с. Алмазна пластинка при введенні дислокацій фіксувалась на спеціальному столику, який дозволяв розташовувати поверхню {001} строго горизонтально. При найменшому відхиленні від горизонтальності індентор ковзав по поверхні алмазу і його кінчик відламувався вже при першому навантаженні.

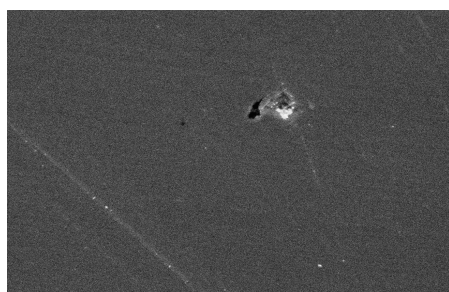
Експериментальні результати та їх обговорення. На рис. 1 представлено фотографії відбитків індентора на монокристалі природного алмазу (ліва сторона) отримані при кімнатній температурі без покриття (рис. 1 а) та через покриття з Al (рис. 1б), нанесених методом резистивного напорошення. З правої сторони представлені катодолюмінісцентні зображення цих відбитків. Біля відбитка, отриманого без металевго покриття чітко видно радіальні тріщини, що свідчить про крихке руйнування алмазу. В той же час біля відбитків, отриманих через металеві покриття вони відсутні. Відсутність радіальних тріщин стає зрозумілим після катодолюмінісцентних та рентгенотопографічних досліджень.



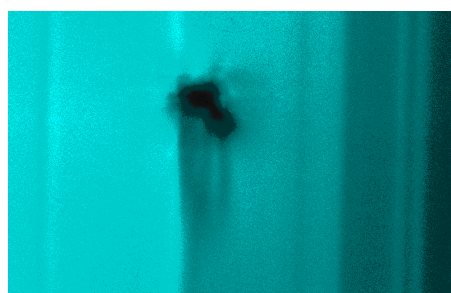
1.а



1.а



1.б



1.б

Рис. 1 Фотографії відбитків індентора (ліва частина) та їх катодолюмінісцентне зображення (права частина): алмаз без покриття (а); алмаз з покриттям Al 926 нм (б), навантаження нн індентор 700 Г, час навантаження 10 с

На рис. 2 представлено тривимірне зображення рентгенівської топограми монокристала алмазу після комп'ютерної обробки. Видно три різні області, де було проведено індентування. У зоні, що знаходиться всередині кристала, видно поля напружень від відбитків на монокристалі алмазу без покриття, а в нижній зоні – з покриттям з Cr. У другому випадку поля напружень після індентування найбільші. Це можна пояснити тим, що в першому випадку відбулася релаксація напружень, створених індентором шляхом утворення тріщин. У дру-

гому випадку утворення тріщин не відбулося, і зона біля відбитка залишилась найбільш напруженою. На верхній частині кристала бачимо відбитки з найменшою зоною напружень. Ці відбитки отримані через покриття з алюмінію, як і у випадку з хромом, нанесеного методом резистивного розпорошення. У цій області кристала спостерігається скупчення дислокацій з типовими для алмазу площинами ковзання. У цьому випадку релаксація напружень, створених зовнішніми навантаженнями відбулася за рахунок утворення та руху дислокацій.

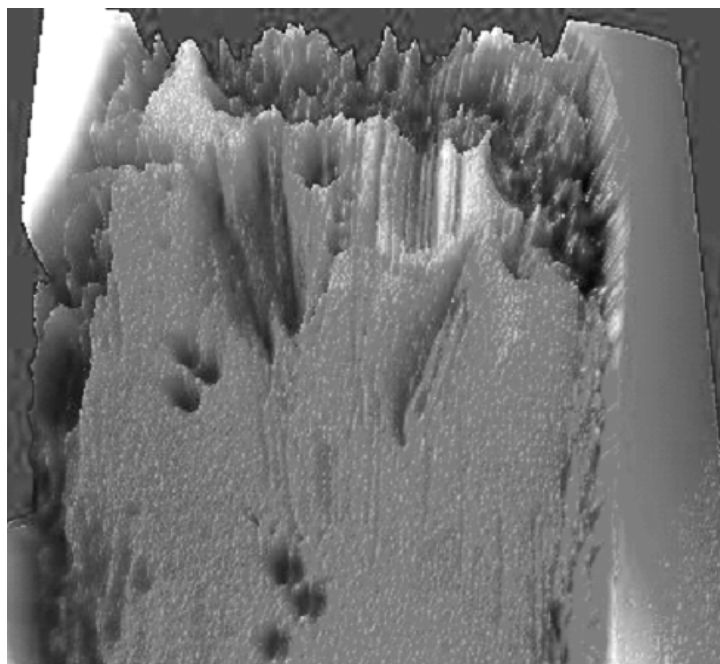


Рис. 2. Тривимірне зображення рентгенівської топографії монокристала алмазу після комп'ютерної обробки

Для того, щоб пояснити утворення дислокацій при кімнатній температурі в монокристалах алмазів, проведено комплекс досліджень, де вивчали кристали з покриттями, отриманими різними способами, різної товщини та з різних металів. Найсильніше ефект пластичності виявлявся при нанесенні досконалих покриттів, які не мали розривів і тріщин. У нашому випадку з покриттів Cr та Al, нанесених резистивним способом, кращими виявились покриття з Al. У випадку нанесення покриттів газотранспортним способом,

покриття були навіть кращими, ніж при резистивному розпорошенні, проте псувалась поверхня алмазу, що також мало негативний вплив. Водночас суттєвого впливу адгезії покриттів не спостерігалось. На рис. 3 показано залежність глибини поширення дислокацій від товщини покриття з Al, нанесеного способом резистивного розпорошення, при навантаженні на індентор 700 Г та 900 Г. Видно, що найефективнішою є товщина 400–700 нм, причому ефект пластичності зростає при збільшенні навантаження на індентор.

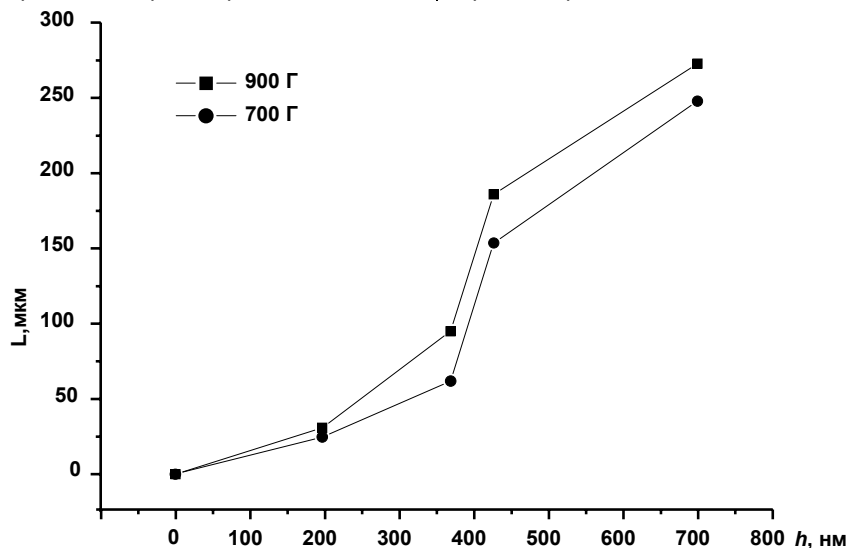


Рис. 3. Залежність глибини проникнення дислокацій від товщини покриття з Al

Приклад катодолюмінесцентних досліджень відбитків на алмазі з Al покриттям товщиною від 64 нм (ліва сторона) до 1500 нм (права сторона) показано на рис. 4а. На рис. 4б – рентгенотопографічне зображення цього кристала. Видно власні концентратори внутрішніх напружень, що виникли при рості кристала. Їх наявність також сильно впливає на утворення дислокацій і їх поширення всередину кристала.

У межах існуючих теорій пропонуємо таке пояснення низькотемпературної пластичності алмазів. Великі зовнішні напруження, які ми використовуємо при індентуванні алмазів, створюють у пластичних покриттях велику кількість дислокацій, що рухаються з високими швидкостями. А, як відомо, це викладено в багатьох теоретичних і експериментальних роботах з динаміки дислокацій і узагальнене в оглядовій роботі [7], зі збільшенням швидкості дис-

локацій, коли її кінетична енергія досягає висоти енергетичних бар'єрів, гальмування дислокацій має динамічну природу та лімітується перекачкою енергії від дислокації

до різних елементів збудження в кристалах (фононам, магнонам, електронам тощо).

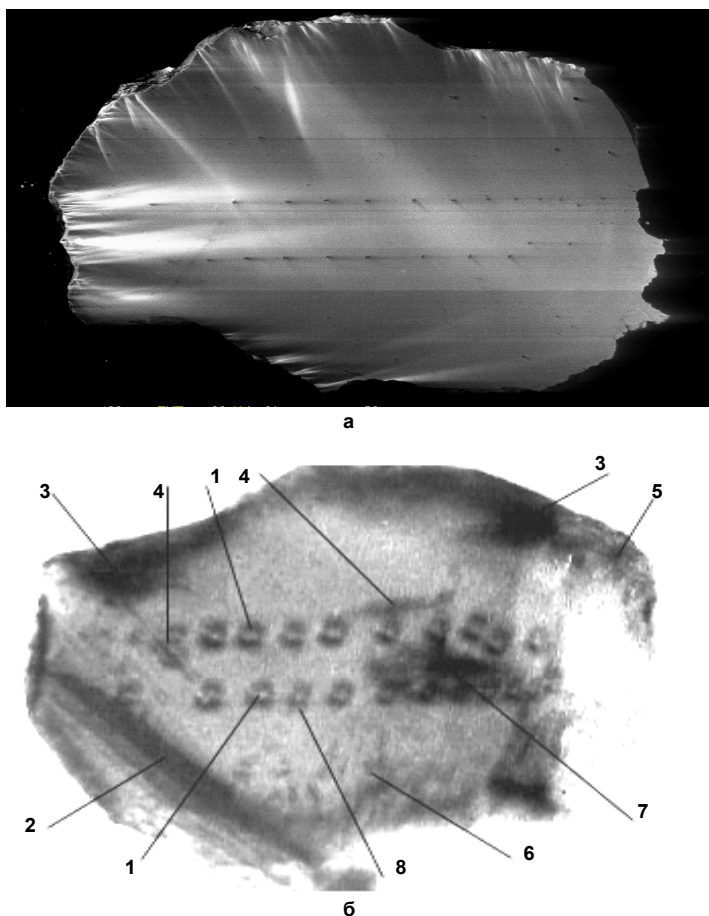


Рис. 4 Катодолумієсцентне зображення монокристала алмазу з відбитками індентора, нанесеними через покриття з Al різної товщини (а) і його топограма:

- 1) укол індентора; 2) область ліній ковзання дислокацій від краю кристала; 3) області внутрішніх напружень;
- 4) окремі лінії ковзання; 5) джерело генерації окремих дислокацій; 6) скупчення окремих дислокацій;
- 7) великий концентратор напружень від дислокаційного скупчення; 8) дислокаційні розетки від уколу індентора

У нашому випадку найбільш ймовірно, що пружне поле дислокацій, що рухаються в матеріалі покриття, збуджує коливання "фононного газу" [7], проте крім збудження фононного газу, при русі дислокації відбувається нагрівання та охолодження ділянок кристала, які піддаються швидкому розтягу та стисканню. Це викликає додаткові потоки фононів – потоки тепла від гарячих ділянок до холодних, які супроводжуються термoprужною дисипацією енергії. Разом із цими процесами відбувається розсіювання фононів на дислокаціях. В системі координат, зв'язаній з дислокацією, що рухається, потік фононів асиметричний, і фонони, розсіюючись на дислокаціях, передають їй імпульс пропорційний швидкості дислокації і направлений проти її руху. Дислокація немов відчуває тиск "фононного вітру". Слід також враховувати й інший механізм – флатер-ефект, обумовлений випромінюванням фононів дислокацією, що коливається в полі ґратки.

Висновки. Проаналізувавши механізми гальмування дислокацій, що рухаються з високими швидкостями, можна припустити, що утворення дислокацій у пластичному покритті під дією високих зовнішніх напру-

водить до збудження локальних фононів, тобто до локального розігріву матеріалу в області індентування. Відомо, що алмаз має високу теплопровідність. Тому тепло від покриття легко передається до алмазу і утворення дислокацій відбувається в нормальних умовах, а не в області крихкого руйнування. Розриви та тріщини в покриттях як і дефекти на поверхні та всередині монокристалів алмазів викликають розсіювання потоку фононів від покриття до алмазу, що суттєво зменшує ефект пластифікації.

1. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. – М., 1983. 2. Весна Г.В., Новиков М.М. Температурні залежності деформаційного старіння гвинтових і крайових дислокацій в монокристалах NaCl // УФЖ. – 2004. – Т. 49, № 12. – С. 1192–1196. 3. Сверхтвердые материалы. Получение и применение : монография. – В 6-ти т. – К, 2003. 4. Синтетические сверхтвердые материалы : В 3-х т. – К., 1986. 5. Судзуки Т., Есинага Ч., Такеуті С. Динамика дислокацій і пластичність. – М., 1989. 6. Хурт Дж., Ломе Й. Теория дислокаций. – М., 1972. 7. Alshits V.I., Indenbom V.L. Mechanisms of dislocations drag // Dislocat Solids.-1986, №7. – P.47–111. 8. Blumenau A.T., Fall C.J., Jones R. et al. Straight and kinked 90° partial dislocation in diamond and 3C-SiC // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 12741–12747. 9. Blumenau A.T., Heggie M.I., Fall C.J. et al. Dislocation in diamond: Core structures and energies // Phys. Rev B. – 2002. – Vol. 65. 10. Blumenau A.T., Jones R., Frauenheim T. The 60° dislocation in diamond and its

dissociation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. S2951–S2960. 11. Fall C.J., Blumenau A.T., Jones R. et al. Dislocation in diamond: Electron energy-loss spectroscopy // Phys.Rev. B. – 2002. – Vol. 65. 12. Jenkins S., Heggie M. Quantitative analysis in 90° partial dislocation in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 10325–10333. 13. Jones R., Fall C., Gutierrez-Sosa A. et al. Calculated and experimental low-loss electron energy loss spectra of dislocations in diamond and GaN // J.

Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 12793–12800. 14. Lang A.R. Properties of Diamond ed J E Field (N.Y.: Academic), 1982. 15. Pantea C., Gubicza J., Ungar N. et al. High-pressure on dislocation density in nanosize diamond crystals // Diamond and related materials. – 2004. – Vol. 13. – P.1753–1756.

Надійшла до редколегії 15.12.06

УДК 535.37

В. Дегода, д-р фіз.-мат. наук,
А. Софієнко, асп.

ВПЛИВ ХАРАКТЕРУ ЗБУДЖЕННЯ НА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ТА ПРОВІДНІСТЬ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

Проведено експериментальні дослідження провідності та люмінесценції монокристалічного ZnSe при збудженні ультраріфолетовим та рентгенівським випромінюванням. Характер збудження суттєво не впливає на спектри рекомбінаційної люмінесценції, але фото- і рентгенопровідність відрізняються, що обумовлено в першу чергу просторовим розподілом генерації вільних носіїв заряду при реєстрації рентгенівського випромінювання. Показано, що загальні закономірності кінетичної теорії фотолюмінесценції ще іноді можна застосовувати для рентгенолюмінесценції. Проте застосовувати кінетичну теорію фотопровідності для кінетики рентгенопровідності практично неможливо.

Experimental researches of conductivity and luminescence of single-crystal ZnSe at excitation of ultraviolet and X-ray radiation was conducted. Character of excitation substantially does not influence on the spectrums of recombination luminescence, but photo- and X-ray conductivity differ, that conditioned primarily by spatial distributing of generation of free-carrier of charge. It was shown, that it is sometimes possible to use the general conformities to the law of kinetic theory of photoluminescence for X-ray luminescence. But it is impossible to use the kinetic theory of photoconductivity for kinetic of X-ray conductivity.

Вступ. Селенід цинку (ZnSe) належить до найбільш перспективних широкозонних матеріалів типу A^{IV}B^{VI} і знаходить широке застосування у створенні приладів короткохвильової напівпровідникової електроніки і систем відображення інформації [4; 17–19]. Інші перспективні напрямки застосування монокристалічного ZnSe пов'язані з його використанням як детектора іонізуючого випромінювання, що стало можливим після розвитку технологій вирощування досить якісних кристалів з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором матеріалу на рівні $10^{10} - 10^{11}$ Ом·см [7; 8]. Відносно високе значення середнього атомного номеру $\bar{Z} = 32$ і ширини забороненої зони $E_g = 2.7$ еВ (300 K) [15; 16] робить селенід цинку перспективним матеріалом для створення рентгенівських детекторів, які не потребують охолодження в силу надзвичайно малих темнових струмів провідності ($j \sim 10$ pA/mm², 300 K). В той же час такі широкоживані детектори як p-i-n-діоди [20] і діоди Шоткі [14] характеризуються більш значними темновими струмами на рівні $10\text{--}30$ pA/mm², що зменшує чутливість таких датчиків та обмежує їх практичне застосування в умовах підвищеної температури та при реєстрації малих потоків іонізуючого випромінювання.

Для впевненого використання ZnSe як датчик рентгенівського випромінювання необхідно в першу чергу проаналізувати його вольт-амперні характеристики, що характеризуються особливостями рентгенопровідності матеріалу залежно від величини збудження та створеного в кристалі електричного поля. Спотворення електричного відгуку кристала при реєстрації рентгенівського кванту в першу чергу є наслідком процесів розсіяння вільних носіїв заряду на фонах і домішкових центрах, а також унаслідок їх локалізації на пастках. Вплив останніх приводить до нелінійної залежності величини струму провідності від прикладеного електричного поля. Теоретичний розгляд всіх процесів від моменту поглинання рентгенівського кванту в кристалі до моменту збору заряду на електродах детектора значно ускладнюється нелінійністю кінетичних рівнянь переносу заряду та заповнення пасток [5], оскільки виникає необхідність врахування початкового просторового розподілу згенерованих електрон-діркових збуджень [6], що виникають при реєстрації і характеризуються високими

початковими концентраціями $10^{18}\text{--}10^{20}$ см⁻³ і величиною власного електричного поля. Саме цей принциповий момент не враховується в роботах по дослідженню фотопровідності напівпровідників [2, 3, 9, 12], а отже, вони не можуть бути застосованими для повноцінного пояснення особливостей рентгенопровідності (РП) та рентгенолюмінесценції (РЛ) широкозонних напівпровідників, у т. ч. і ZnSe.

Основна мета даної роботи – дослідження рентгено- і фотопровідності монокристалічного ZnSe і виявлення основних відмінностей у вказаних процесах залежно від температури кристала та величини створеного в зразку електричного поля.

1. Методика експериментальних досліджень.

Досліджували люмінесценцію і провідність монокристалів ZnSe при зон-зонному збудженні оптичними та рентгенівськими квантами. Спеціально не леговані кристали ZnSe вирощували після попередньої очистки шихти для одержання кристалів з мінімальними концентраціями домішок та максимальним питомим опором. Для дослідження провідності на монокристали резистивним методом напильовали індієві електричні контакти, до яких підпаювали провідники. Відстань між електродами становила 5 мм. На один електрод подавалася напруга до 1000 В, а інший через наноамперметр був заземленим. Для всіх значень струму провідності виконувалася умова, що вхідний імпеданс наноамперметра є набагато меншим (на кілька порядків) за електричний опір зразка ZnSe. Експериментальні дослідження проводилися в діапазоні температур від 85 K до 450 K. Рентгенівське збудження здійснювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ7 (Re, 20 кВ, 5–25 мА, L=120 мм) через берилієве вікно криостату. Для фотозбудження використовували сім ультрафіолетових світлодіодів UF-301 (395 нм, 7 x 5–30 мА), що одночасно опромінювали зразок через кварцове вікно криостату. Слід зазначити, що інтенсивність випромінювання рентгенівської трубки та світлодіодів пропорційна величині струму їх живлення, а форма спектра випромінювання залишається незмінною. Люмінесцентне випромінювання реєстрували через світлосильний монохроматор МДР-2 за допомогою фотоелектронних помножувачів ФЕП-106 і ФЕП-83 у режимі охолодження.

Експериментально одержані спектри люмінесценції в області 400–1200 нм (температура зразка 85 K і 295 K) при фото- та рентгенівському збудженні; температур-

на залежність темної провідності; вольт-амперні залежності. Також спостерігається помітна фосфоресценція та релаксація струму, термостимульована люмінесценція та термостимульована провідність в діапазоні температур 85–300 K.

2. Спектри свідчення ZnSe. У спектрах рентгенолюмінесценції (РЛ) і фотолюмінесценції (ФЛ) монокристалів ZnSe (рис. 1, 2) спостерігаються при температурах 85 і 295 K тільки широкі рекомбінаційні смуги свідчення з максимумами при 626 нм та 963 нм (85 K). У короткохвильовій області спектра з енергіями фотонів близькими до ширини забороненої зони не спостерігається крайове свідчення та свідчення донорно-акцепторних пар (ДАП). Відсутність у спектрах свідчення ДАП указує на низьку концентрацію неконтрольованих домішок, а відсутність крайового свідчення при 85 K указує на помітну концентрацію власних дефектів. Домінуючою у спектрі є смуга самоактиваційної люмінесценції $\lambda_{\max} = 626$ нм (1.98 eV), яка приписується авторами [11] комплексному центру, що складається з вакансії цинку та домішкового мілкого донора ($V_{\text{Zn}} + D$). Інфракчервона (ІЧ) смуга свідчення з $\lambda_{\max} = 963$ нм (1.29 eV) також добре відома [10, 11] і обумовлена вакансіями селену (V_{Se}). З літератури [10] також відомі смуги свідчення з $\lambda_{\max} = 1300 - 1400$ нм, що в даному випадку спостерігалися лише частково при температурі зразка 85 K (рис. 2).

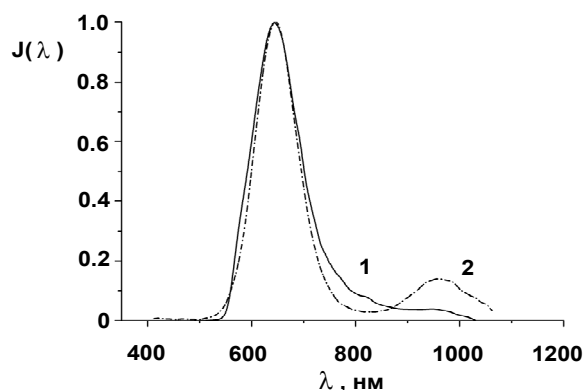


Рис. 1 Нормовані спектри фотолюмінесценції (1) і рентгенолюмінесценції (2) монокристалічного ZnSe при температурі 295 K

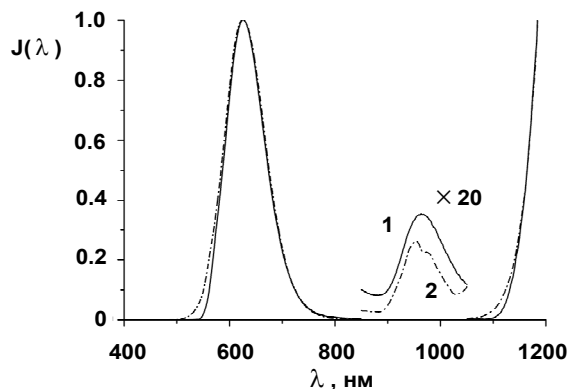


Рис. 2 Нормовані спектри фотолюмінесценції (1) і рентгенолюмінесценції (2) монокристалічного ZnSe при температурі 85 K

Важливою особливістю спектрів РЛ і ФЛ є їх різна температурна поведінка. Якщо при кімнатній температурі підібрати інтенсивність збудження ФЛ таким чином, щоб інтенсивності ФЛ і РЛ були одного рівня, то при низьких температурах (85 K) їх інтенсивності відрізнятимуться в 10 разів на користь ФЛ. Це свідчить про те, що температурне згасання люмінесценції визначається не внутрішньцентровим квантовим виходом центрів свідчення, а ймовірністю локалізації носіїв різного знака на точковому дефекті, який є центром свідчення. Тому, орієнтуючись лише на значення інтенсивності ФЛ і РЛ неможливо точно визначити таку ситуацію, коли кількість згенерованих носіїв заряду буде однаковою при рентгенівському та фотозбудженні. Якщо порівняти інтегральну інтенсивність РЛ монокристалів ZnSe з інтегральною РЛ класичного люмінофора ZnS–Cu, яка майже на порядок більша, то стає очевидним, що в ZnSe окрім випромінювальної рекомбінації відбувається ще й безвипромінювальна рекомбінація вільних носіїв заряду.

3. Фото- та рентгенопровідність ZnSe. Провідність ZnSe вивчається досить тривалий час [10; 11] як нелегованих так і легованих зразків. Селенід цинку легко легується мілкими донорами (Al, Ga, In), які забезпечують провідність *n*-типу навіть при гелієвих температурах, а нелеговані кристали ZnSe високої оптичної якості мають низьку темнову провідність (рис. 3), яка обумовлена термоактиваційною делокалізацією носіїв з рівня глибиною $\Delta E = 0,31$ eV. На рис. 3 наведено різні температурні залежності темної провідності для одного зразка після повторного нанесення електричних індійських контактів. При цьому зміна геометрії контактів (змінювалася їх площа і відстань між ними) впливала лише на амплітуду струму провідності, а нахил кривої темної провідності в координатах $\ln(i) - 10^3/T$, що визначається енергією активації, залишався сталим.

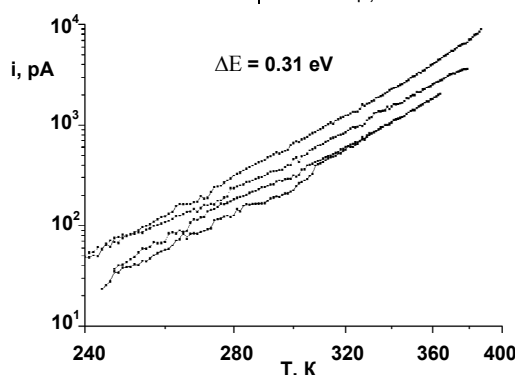


Рис. 3 Температурні залежності темної провідності для одного зразка ZnSe після повторного нанесення електричних індійських контактів. Напруженість електричного поля в зразку – 800 В/см

При фото- та рентгенівському збудженні спостерігається значна відмінність величини провідності (у декілька разів), також суттєво відрізняються вольт-амперні характеристики (ВАХ). На рис. 4 наведено ВАХ при різних типах збудження виміряні при кімнатній температурі, коли інтенсивності ФЛ і РЛ у видимій області однакові. При температурі 295 К рухливість вільних носіїв заряду значно менша, ніж при 85 К [13], що обумовлено розсіянням на акустичних фононах кристалічної ґратки.

При напруженостях електричного поля в зразку до 1000 В/см у ZnSe спостерігається монотонне зростання величини струму. Для рентгенопровідності ВАХ має практично лінійну форму, що є помітно вищою за величину фотоструму. Форма кривої ВАХ для фотопровідності має сублінійний характер (помітна тенденція до насичення). Така відмінність ВАХ для ФЛ і РЛ напевно обумовлена впливом пасток.

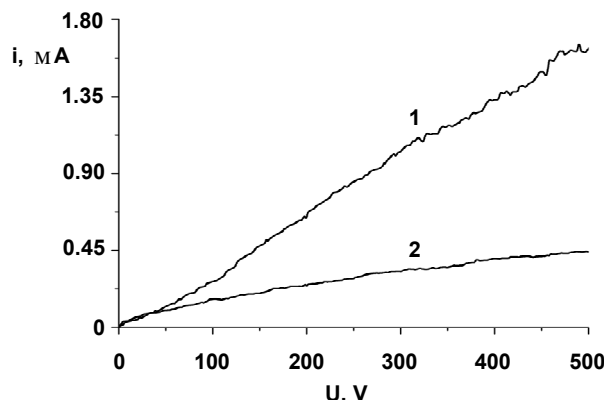


Рис. 4 ВАХ монокристалічного ZnSe при рентгенозбудженні (1) і фотозбудженні (2) при температурі 300 К

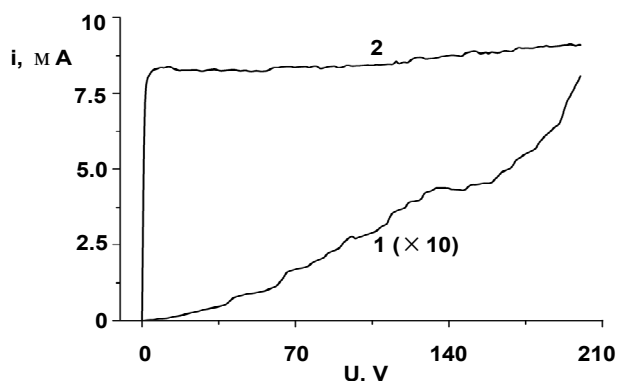


Рис. 5 ВАХ монокристалічного ZnSe при рентгенозбудженні (1) і фотозбудженні (2) при температурі 85 К

При низьких температурах рухливість вільних носіїв збільшується, оскільки ефекти розсіяння на фононах ґратки стають значно меншими. Теплова швидкість, що визначає хаотичність руху носіїв також зменшується у порівнянні із швидкістю дрейфу в зовнішньому електричному полі. Це призводить до збільшення амплітуди струму фото- та рентгенопровідності при температурі 85 К у порівнянні з 295 К при тих же рівнях збудження (рис. 5). Однак крім збільшення провідності експериментально спостерігається і зміна форми кривої ВАХ, що більше виражено саме при фотозбудженні зразка. На рис. 5 чітко помітним стає ефект насичення струму фотопровідності вже при значенні електричного поля в зразку 20 В/см, що може бути пояснено максимальним значенням ефективності збору заряду в даній геометрії. Натомість, ВАХ рентгенопровідності не характеризується тенденцією до насичення.

4. Аналіз експериментальних результатів.

При зон-зонному фотозбудженні, коли коефіцієнти поглинання збуджуючого випромінювання досягають значень 10^4 см^{-1} , кожен поглинутий квант світла генерує одну електрон-діркову пару вільних носіїв. При цьому

концентрація просторового розподілу згенерованих носіїв буде експоненційно спадати з відстанню від поверхні зразка, на яку потрапляє потік збуджуючого випромінювання. А величина проникнення оптичних квантів в зразок при фотозбудженні знаходиться на рівні $\sim 1 \text{ мкм}$. Це обумовлює високу концентрацію вільних носіїв в приповерхневій області зразка. Якщо врахувати теплову швидкість вільних носіїв та їх довжину вільного пробігу між актами розсіювання, то можна вважати, що відбувається більш-менш рівномірне збудження приповерхневої області зразка (подальша товщина зразка, що не приймає участі в ефектах генерації носіїв служить фактично як ізоляційна підкладка). Саме для випадку рівномірного просторового збудження будуть справедливими кінетичні теорії ФЛ і ФП. Інша ситуація виникає при рентгенівському збудженні. Коефіцієнти поглинання ZnSe рентгенівських квантів з енергіями 10–20 кеВ знаходяться на рівні 10 см^{-1} , а тому поглинання рентгенівських квантів також буде експоненційно спадати з глибиною, величина проникнення в зразок рентгенівського випромінювання становить $\sim 1 \text{ мм}$. Також необхідно брати до уваги, що в місці поглинання рент-

генівського кванта відбувається генерація 10^3 – 10^4 вільних електрон-діркових пар, а відстані між такими локальними областями ($\varnothing < 0.1$ мкм [6]) збудження досягають значень ~ 100 мкм. Такі відмінності в просторовому розподілі генерації вільних носіїв заряду суттєво відрізняють між собою випадки фото- та рентгенівського збудження. Особливо помітним це є при дослідженні ВАХ ФП і РП (рис. 4, 5) і більш слабо проявляється у спектрах люмінесценції, що свідчить про схожість у цілому процесів запасаання та рекомбінації носіїв при фото- та рентгенівському збудженні.

Слід зазначити, що при генерації однакової кількості вільних зарядів але різному їх просторовому розподілі отримуються, відповідно, різні значення концентрацій. Наявність нелінійної залежності РП при температурі 85 К свідчить про суттєвий вплив глибоких пасток на дифузійно-дрейфовий рух вільних носіїв. Концентрація глибоких пасток при охолодженні від 295 К до 85 К суттєво зростає внаслідок температурної залежності імовірності делокалізації захоплених носіїв [1], а наявність помітної концентрації глибоких пасток з температурою активації близько 150 К у досліджуваному зразку підтверджується наявністю інтенсивної термостимульованої люмінесценції та термостимульованої провідності. Перезарядка глибоких пасток (унаслідок локалізації носіїв заряду) створює додаткове внутрішнє електричне поле [9] направлене протилежно зовнішньому, а отже, ефективне значення електричного поля в зразку буде меншим від очікуваного, що призведе до зменшення дрейфової швидкості носіїв. Для ФП, коли суттєво зменшується об'єм зразка, де відбувається рух вільних носіїв заряду (в порівнянні з РП), маємо відповідно і меншу кількість пасток, на яких в подальшому відбувається локалізація, а отже при їх перезарядці їх внутрішнє електричне поле буде меншим від величини зовнішнього поля. Це створює при низьких температурах умови для максимального збору заряду на електродах зразка, що і спостерігається експериментально (рис. 5). Невелике збільшення струму ФП уже в режимі насичення при полях ($E > 20$ В/см) може бути обумовлено зменшенням кількості рекомбінацій за рахунок зменшення часу дрейфу носіїв до електродів. Насичення струму РП також має спостерігатися експериментально, але при значно вищих значеннях напруженості електричного поля.

УДК 534.286-8

Висновки. При генерації однакової кількості вільних електрон-діркових пар в монокристалах ZnSe унаслідок реєстрації фото- та рентгенівських квантів (зон-зонне поглинання) спостерігається не однакове значення інтенсивності люмінесценції та величини провідності. Існує суттєва відмінність як для ВАХ ФП і РП, так і для їх температурних залежностей. За допомогою класичної кінетичної теорії ФП і ФЛ отримано відмінності можуть бути пояснені лише на якісному рівні. Для кількісних порівнянь необхідним є створення кінетичної теорії саме для РП і РЛ, що спирається б на ефекти, характерні для процесів реєстрації рентгенівського випромінювання в твердому тілі.

Роботу виконано при фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект Ф25.4/138).

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М., 1966.
2. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. – М., 1978.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М., 1975.
4. Георгобиани А.Н., Шейнман М.К. Физика соединений $A^{III}B^{VI}$. – М., 1986.
5. Degoda V. Ya. A model of the spatial distribution kinetics for electron excitation in an X-ray track // УФЖ. – 1999. – Т. 44, № 4. – С. 482–486.
6. Дегода В.Я., Софієнко А.О. Просторова генерація електронних збуджень при поглинанні рентгенівського кванта // УФЖ. – 2007. – Т. 52, №3. – С. 256–263.
7. Ильчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Бекимбетов Р.Н., Иванов-Омский В.И., Украинцев Н.А. Фоточувствительность структур на основе монокристаллов ZnSe // ФТП. – 2000. – Т. 34. – Вып. 7. – С. 809–813.
8. Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Шапкин П.В. Инверсия типа проводимости в монокристаллах ZnSe, полученных методом свободного роста // ФТП. – Т. 37. – Вып. 2. – 2003.
9. Ламперт М.Ф. Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М., 1973.
10. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гавришук Е.М., Исследования спектров инфракрасной люминесценции ZnSe, содержащего медь и кислород // ФТП. – 2001, Т. 35, Вып. 5. – С. 534–536.
11. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. – К., 1984.
12. Рыбкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М., 1963.
13. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М., 1985.
14. Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Маслянчук О.Л. Особенности электрических характеристик диодов Шоттки на основе CdTe с почти собственной проводимостью // ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – Вып. 24. – С.29–37.
15. Brenda Van Mil. Doping and electron stimulated desorption of ZnSe Grown by Molecular Beam Epitaxy, Morgantown. – West Virginia, 2002.
16. Christopher Alan Coronado, Growth and Characterization of ZnSe by Metalorganic and Gas Source Molecular Beam Epitaxy. – Massachusetts Institute of Technology, 1994.
17. Gurskii A.L., Lutsenko E.V., Yablonskii G.P. et al. // Cryst. Res. Technol. – 1996. – Vol. 31. – P. 705–710.
18. Kolodziejski L.A., Gunshor R.G., Otsuka N. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48, P. 1482–1486.
19. Misiewicz J., Huber C., Heiman D. Japan. J. // Appl. Phys. – 1993. – Vol. 32. – P. 372–377.
20. McGregor D.S., Herman H. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.A. – 1998. – Vol. 410. – P.101–105.

Надійшла до редколегії 26.11.06

Л. Булавін, акад. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Б. Елеусінов, канд. фіз.-мат. наук, доц.

РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕЙОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ЇХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Досліджено релаксаційні властивості індивідуальних нейоногенних поверхнево активних речовин (ПАР) (оксигетильований 1.1.3.3-тетрабутилфенол з ступенем оксигетильовання 9.5, загальна формула $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9.5OH$, відомий як тритон ТХ-100) та їх водних розчинів методом акустичної спектроскопії. Встановлено механізми низькочастотної й високочастотної областей релаксації.

The relaxation properties of the individual nonionogenic surfactants (oxy-ethylated 1.1.3.3. tetra butyl phenol with the degree of the ethylation 9.5, general formula is $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9.5OH$, known as triton) and its aqueous solutions have been investigated by the method of acoustic spectroscopy. The mechanisms of the low-frequency and high-frequency regions of relaxation have been founded.

Незважаючи на численні експериментальні роботи з досліджень мицелярних розчинів і теоретичні дослідження, природа процесу мицелоутворення досі залишається предметом дискусії. А саме, своєрідність процесу асоціації амфифільних молекул створює певні складнощі для опису їх як з позиції хімічної рівноваги, так і з точки зору фазового підходу. Необхідно враховувати сильну розбавленість розчину; вузькість концентраційної області; скінченна кількість часток у термо-

динамічно стабільній мицелі, що утворилася; мікрогетерогенність нового стану, а отже й величезну поверхню поділу, її природу; різка зміна ряду властивостей; полідисперсність мицел тощо [1;2;5]. Для одержання інформації про фізичні властивості у таких системах необхідні прецизійні експериментальні дані, отримані з використанням сучасних методів фізичного й фізико-хімічного аналізу, які можуть внести істотний внесок у встановлення природи мицелоутворення [4].

© Булавін Л., Елеусінов Б., 2008

Нами були досліджені релаксаційні властивості індивідуальної нейоногенної ПАР (оксиетильований 1.1.3.3-тетрабутилфенол зі ступенем оксиетильовання 9.5, загальна формула $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{9.5}OH$, відомий як тритон $TX-100$) і її водних розчинів наступних концентрацій (моль/літр): $16.9 \cdot 10^{-5}$, $24 \cdot 10^{-5}$, $89 \cdot 10^{-5}$, $20.2 \cdot 10^{-4}$, $24 \cdot 10^{-4}$, $6.7 \cdot 10^{-3}$ і $1.19 \cdot 10^{-2}$. Критична концентрація мицелоутворення ККМ = $24 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Амплітудний коефіцієнт поглинання звуку (α) вимірювали імпульсним методом змінної відстані у діапазоні частот від 3 до 2500 МГц з похибкою 2–5 %, швидкість поширення звуку (c) вимірювали імпульсно-фазовим методом з похибкою 0.1 %. Густина (ρ) вимірювали пікнометричним методом з похибкою 0.05 %.

Коефіцієнт зсувної в'язкості (η_s) вимірювали за допомогою капілярного віскозиметра з похибкою 1–2 %. Вимірювання α , c , ρ та η_s проводили вздовж кривої рівноваги рідина–пара в інтервалі температур 278–353 К.

Аналіз результатів вимірювань ρ і η_s показав, що при постійній температурі зі збільшенням концентрації НПАР значення величин густини й в'язкості збільшуються, а при ($P = \text{const}$) – зменшуються зі збільшенням температури. Температурну залежність швидкості звуку в індивідуальних НПАР представлено на рис. 1.

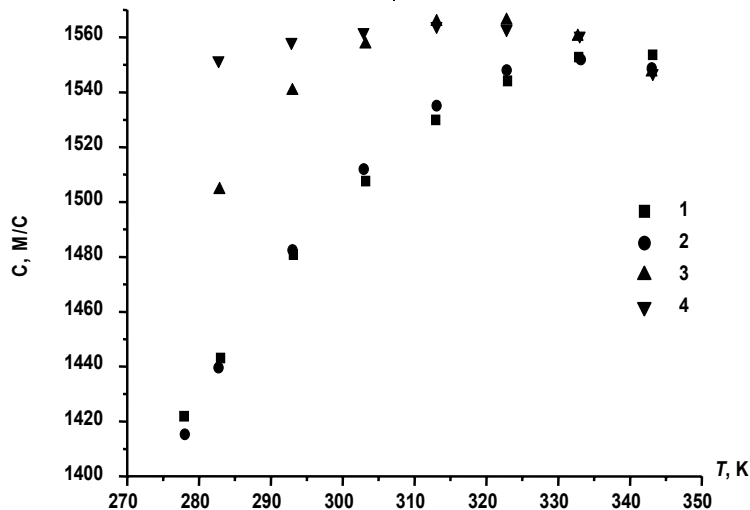


Рис. 1. Залежність швидкості поширення звуку у водних розчинах $TX-100$ від температури: 1 – $0.17 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $0.24 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $6.72 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 – $1.19 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Із рис. 1 випливає, що значення величини швидкості звуку зменшуються із зростанням температури за лінійним законом. Температурна залежність швидкості звуку у досліджених водних розчинах ПАР, як і у воді, має екстремальний характер. Такий характер температурної залежності швидкості звуку може бути обумовлений зміною густини й адіабатичної стисливості (β_s) при зміні структури розчину.

Зсув температури максимуму швидкості звуку в досліджених водяних розчинах зі збільшенням концент-

рації ПАР, очевидно, обумовлений, тим, що молекула води змушена орієнтуватися на поверхні мицел. При цьому починають утворюватися різної форми мицели, розміри яких сильно залежать від концентрації й температури.

На концентраційній залежності швидкості поширення звуку у водних розчинах $TX-100$ при $T = \text{const}$ (рис. 2.) проявляються три області.

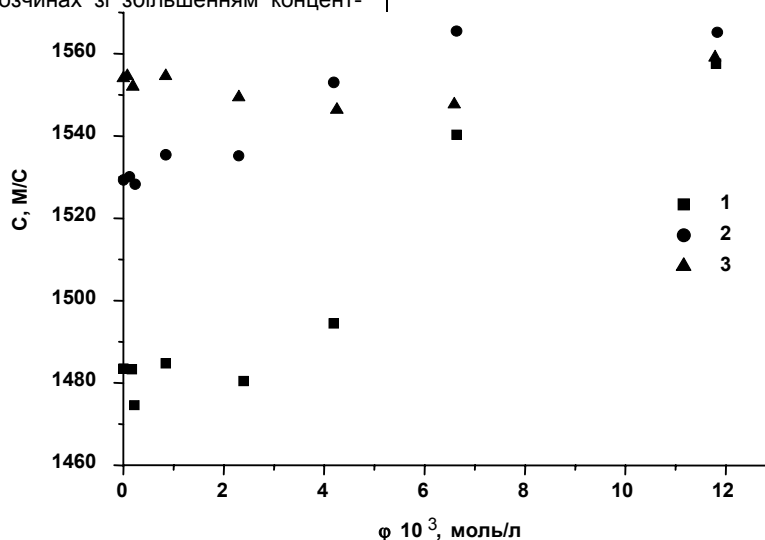


Рис. 2. Залежність швидкості поширення звуку у водяних розчинах $TX-100$ від концентрації: 1 – 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К

Перша область до концентрації 0.7 ККМ характеризується слабким зменшенням швидкості звуку. Друга область – спостерігається при подальшому збільшенні концентрації $TX-100$ до величини 1 ККМ. При цьому відбувається різкий спад швидкості звуку. Третя область від 2 ККМ до ~10 ККМ характеризується близьким до лінійного монотонним зменшенням швидкості звуку. В цій області перебувають мицели, не взаємодіючи одна з одною. При подальшому збільшенні концентрації $TX-100$ швидкість звуку починає монотонно збільшуватися.

В індивідуальних НПАВ і інших досліджених розчинах спостерігалася залежність поглинання звуку від частоти, тобто акустична релаксація. У межах похибки експерименту, залежність αf^{-2} від частоти для індивідуальних НПАВ і водних розчинів оксиетильованих фенолів слідує рівнянню, що враховує два часи релаксації [8]:

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + (f/f_{p1})^2} + \frac{A_2}{1 + (f/f_{p2})^2} + B, \quad (1)$$

де A_1 , A_2 і B – низькочастотна й високочастотна межі величини αf^{-2} , відповідно.

На підставі отриманих нами експериментальних даних з величин (ρ) , (η_s) і (c) за допомогою рівнянь (2), (3) і (4) були розраховані значення величин поглинання звуку $\alpha_{кл} f^{-2}$, обумовленого коефіцієнтом зсувної в'язкості, відношення коефіцієнту об'ємної в'язкості (η_v) до зсувної в'язкості та величини релаксаційних сил (b_{PSi}) :

$$\frac{\alpha_{кл}}{f^2} = 26,3 \frac{\eta_s}{\rho c^3}, \quad (2)$$

$$b_i \frac{A_i c f_{pi}}{\pi}, \quad (3)$$

$$\frac{\eta_{vi}}{\eta_i} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha \cdot f^{-2} - \alpha_{кл} \cdot f^{-2}}{\alpha_{кл} \cdot f^{-2}} \right). \quad (4)$$

Аналіз даних показує, що значення величин A_i , b_i зменшуються зі збільшенням температури й збільшуються з ростом концентрації НПАВ. Відповідно до існуючих уявлень, така залежність величин A_i , b_i від температури характерна для рідин, надлишкове поглинання в яких обумовлено конформаційними перетвореннями (поворотно-ізомерна релаксація) або структурними перебудовами (структурна релаксація) [6].

У табл. 1 наведено розраховані параметри для Тритона $TX-100$. Акустичні спектри $TX-100$ складаються із двох простих областей дисперсії. Низькочастотна область обумовлена конформаційними перетвореннями в молекулах НПАВ, а високочастотні – структурними перебудовами. Поворотно-ізомерні перетворення молекули $TX-100$ можуть бути зв'язані як з алкільним радикалом, так і з оксиетиленовим ланцюжком.

Проведені в [7] дослідження акустичної релаксації ряду алканів і ізоалканів показали, що релаксаційні частоти, що відповідають конформаційним переходам у них, на порядок перевищують виявлену нами частоту поворотно-ізомерної релаксації. Проте в акустичних спектрах рідких ізонілфенолу та оксиетильованого моноалкілфенолу [3] процес поворотно-ізомерної релаксації взагалі був відсутній. Спостережувана нами частота поворотно-ізомерної релаксації $TX-100$, у межах похибок експерименту, збігається із частотою поворотно-ізомерних перетворень молекул $ПЕГ-400$ [9;10]. Поворотно-ізомерна релаксація в $ПЕГ-400$ обумовлена конформаційними переходами в оксиетильному ланцюжку. Тому припускаємо, що спостережувана нами поворотно-ізомерна релаксація пов'язана з конформаційними перетвореннями оксиетильного ланцюжка молекули $TX-100$.

Таблиця 1. Залежність параметрів акустичної релаксації для Тритона $TX-100$

T, K	A_1	A_2	B	$\alpha_{кл} f^{-2}$	f_1	f_2	$b_1 \cdot 10^3$	$b_2 \cdot 10^2$	c_0
	$\cdot 10^{15}, m^{-1} s^2$				МГц				м/с
293	1400	1400	180	1866	27	300	18,9	21,2	1567
303	800	900	130	910	33,4	430	13,1	19,0	1537
313	500	550	100	490	41	645	9,8	17,1	1506
323	340	363	80	280	50	865	8,0	14,8	1475
333	250	238	60	180	61	1140	7,0	12,5	1444
343	170	168	45	120	67,5	1450	5,2	11,0	1413

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л., 1981. 2. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоев В.М. Молекулярна фізика. – К., 2006. 3. Лежнев И., Овлякулиев Б., Джулаев А. Акустическая спектроскопия оксиетилированных алкилфенолов // Изв. АН ТССР. – Сер.: физ.-мат. и геол. – Н. -1991. – № 2.-С.10-15. 4. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников В.П. Основы молекулярной акустики. М., 1964. 5. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттеля. – М., 1980. 6. Папулов Ю.Г., Халатур И.Г. Конформационные расчеты. Калинин, 1980. 7. Сперкач В.С. Меха-

низмы акустической релаксации в жидкостях: Дисс...докт.физ.-мат.наук. – Ташкент, 1990. 8. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М., 1980. 9. Spermach V., Spermach Ya. and Stribulevich A. Acoustic Spectroscopy of Polyethylene Glycols and Kinetics of Processes of Their Structural Reconstruction // Acoustical Physics – Vol. 43, № 4. – P. 462-465. 10. Spermach V., Spermach Ya. and Stribulevich A. Mechanisms of Structural Relaxation in Polyethylene Glycol // Acoustical Physics. – Vol. 43, № 5. – P. 618-620.

УДК 535.16:534.341

М. Ісаєв, студ., А. Кузьмич, канд. фіз.-мат. наук,
Р. Бурбело, д-р фіз.-мат. наук

ОСОБЛИВОСТІ ПОШИРЕННЯ ТЕПЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ОПРОМІНЕННІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР: ІМПУЛЬСНИЙ РЕЖИМ

Проведено аналіз фототермічного перетворення в матеріалах з модифікованими властивостями приповерхневого шару. Оцінено внесок як фізичної, так і геометричної нелінійності на процес поширення тепла в них.

The analysis of photothermal conversion in materials with the modified properties a surface layer is lead in the present work. Both physical and geometrical nonlinearities' influence on process of heat distribution in them is estimated.

Локальне нагрівання лазерним пучком широко застосовується для обробки різноманітних матеріалів. Використання модульованого або імпульсного лазерного випромінювання є базовим у дослідженнях фотоакустичних (ФА) і фототермічних (ФТ) явищ. Водночас фізичну природу процесу енергоперетворення через складність цього явища ще не остаточно досліджено, адже для повного опису необхідно враховувати те, що ефект ґрунтується на поширенні принаймні трьох типів полів (світлових, теплових, пружних) та енергоперетворенні між ними, часто із залученням електронної підсистеми досліджуваних матеріалів. Зрозуміло, що навіть для однорідних неперервних середовищ існують серйозні проблеми в його описі, які ще більше ускладнюються з розвитком моделі процесу енергоперетворення в неоднорідному середовищі.

Дана робота розглядає особливості процесу фототермічного перетворення (ФТП) при імпульсному лазерному опроміненні напівпровідникових матеріалів з модифікованими властивостями приповерхневого шару, фізичні властивості яких суттєво відрізняються від властивостей об'єму матеріалу (т. зв. шаруваті структури).

Зауважимо, що при використанні імпульсних джерел збудження гостро постають питання, пов'язані з нелінійністю процесу поширення тепла. Ця нелінійність може мати як фізичну, так і геометричну природу. Фізична складова пов'язана з температурною залежністю теплових параметрів, геометрична – зі структурною неоднорідністю матеріалу за значеннями теплових параметрів. За період дії світлового імпульсу ($\sim 10^{-8}$ с) система не встигає відновити стан термодинамічної рівноваги, тобто відбуваються процеси, що призводять до зростання температури в приповерхневій області матеріалу [1, 2]. Таким чином, починають відігравати вирішальну роль процеси не інтегрального, а загострювального характеру.

Розглянемо випадок температурної та просторової нелінійності коефіцієнта температуропровідності матеріалу. Запишемо рівняння теплопровідності у такому вигляді:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(T, z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I(1-R) \cdot \alpha \cdot g(t) \cdot e^{-\alpha z}$$

або

$$\frac{T_{ij} - T_{i,j-1}}{\tau} = D_{ij} \frac{T_{i+1,j} - 2T_{ij} - T_{i-1,j}}{h^2} + \frac{D_{i+1,j} - D_{i-1,j}}{h} \frac{T_{i+1,j} - T_{ij}}{h} + f_{ij},$$

або

$$D_{i+1,j} T_{i+1,j} - (D_{i,j} + D_{i+1,j} + \frac{h^2}{\tau}) T_{ij} + D_{i,j} T_{i-1,j} = -\frac{h^2}{\tau} T_{i,j-1} - f_{ij} h^2. \quad (2)$$

Дана система рівнянь, доповнена граничними умовами, які представлені у вигляді

$$c\rho D \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0-0} = 0 \Rightarrow c\rho D_{0j} \frac{T_{1j} - T_{0j}}{h} = 0 \Rightarrow T_{1j} - T_{0j} = 0, \quad T|_{z=z_{\max}} = 0 \Rightarrow T_{i_{\max}j} = 0,$$

буде задавати температурні профілі.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(T, z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{I(1-R) \cdot \alpha}{c\rho} \cdot g(t) \cdot e^{-\alpha z}, \quad (1)$$

де $D = \frac{K}{c\rho}$ – коефіцієнт температуропровідності, функція $g(t)$ описує часовий розподіл інтенсивності падаючого світла та у випадку одиничного імпульсу матиме такий вигляд:

$$g(t) = H(t) + H(\tau - t) - 1,$$

де $H(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t \geq 0 \end{cases}$ – функція Хевісайда. Цю задачу можна розбити на дві: 1) $D(T, z) = D(z)$ – зразок є структурно неоднорідним; 2) $D(T, z) = D(T)$ – зразок є структурно однорідним, але має місце залежність коефіцієнта температуропровідності від температури.

Випадок 1. Промодельємо структуру зразка окремими шарами, у межах кожного з яких $(l_{i-1} < z < l_i)$ коефіцієнт температуропровідності D_i є постійним. Для обчислення температурних профілів використаємо метод кінцевих елементів. Представивши часову та просторову координати у вигляді $z = ih$, $t = j\tau$ і використавши неявну схему, матимемо:

$$T(z, t) \rightarrow T_{ij}, \quad D(z, t) \rightarrow D_{ij}, \quad f(z, t) \rightarrow f_{ij},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \rightarrow \frac{T_{ij} - T_{i,j-1}}{\tau},$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \rightarrow \frac{T_{i+1,j} - T_{ij}}{h},$$

$$\frac{\partial D}{\partial z} \rightarrow \frac{D_{i+1,j} - D_{i-1,j}}{h},$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \rightarrow \frac{T_{i+1,j} - 2T_{ij} - T_{i-1,j}}{h^2}.$$

Тоді рівняння (1) матиме такий вигляд:

Для визначеності розглянемо випадок, коли товщина шару l знаходиться в межах від $0,1$ до $1 \mu\text{m}$, товщина зразка $z_{\text{max}} = 300 \mu\text{m}$. Величина температуропровідності для верхнього шару $D_1 = 0,09 \text{ cm}^2/\text{c}$, а матеріалу кристала-підкладки $D_2 = 0,94 \text{ cm}^2/\text{c}$. Прийняті вище оцінки відповідають реальному випадку, наприклад,

коли пластина монокристалічного Si проходить технологічний процес обробки поверхні (модифікацію).

На рис. 1 представлено розрахункові криві, що відповідають розглянутому ситуації. Суцільними лініями наведено температурні просторові розподіли в гомогенних зразках з D_1 та D_2 .

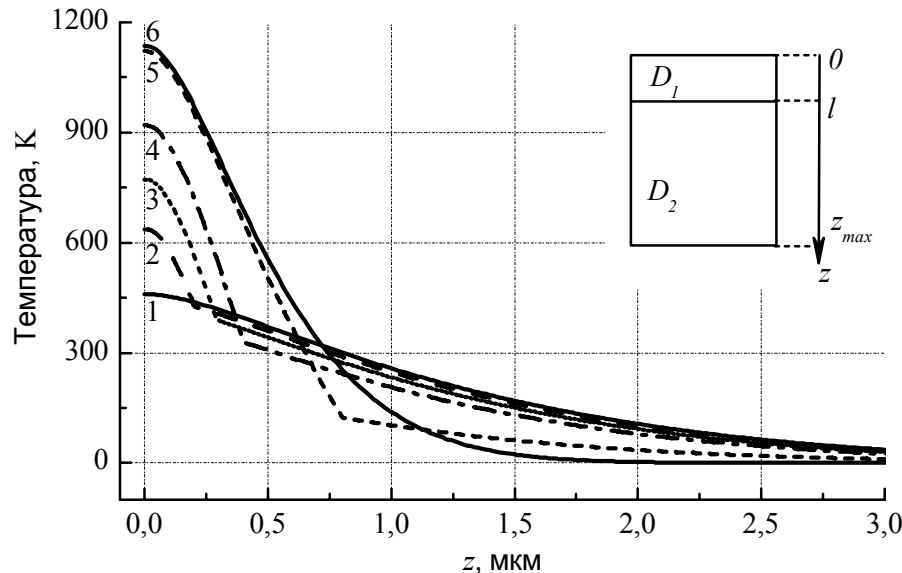


Рис. 1. Розподіл температури у зразках за глибиною при опроміненні імпульсом лазеру $\tau = 20 \text{ нс}$:
у гомогенних зразках криві 1 – $D = 0,94 \text{ cm}^2/\text{c}$, 6 – $D = 0,09 \text{ cm}^2/\text{c}$;
у двошаровій структурі з різною товщиною модифікованого шару криві 2 – $l = 0,2 \text{ мкм}$,
3 – $l = 0,3 \text{ мкм}$, 4 – $l = 0,4 \text{ мкм}$, 5 – $l = 0,8 \text{ мкм}$ ($D_1 = 0,09 \text{ cm}^2/\text{c}$, $D_2 = 0,94 \text{ cm}^2/\text{c}$)

Як видно з рис. 1:

- зміна величини *температуропровідності* матеріалу на порядок (розглянуто випадок, коли в результаті технологічного процесу обробки матеріалу змінюються теплові параметри приповерхневого шару $D_2 \rightarrow D_1$ призводить до суттєвого зростання температури (майже втричі) і зменшенню області локалізації тепла в приповерхневому шарі матеріалу;

- результати розрахунків вказують на те, що чим менша товщина (реально зміни товщини можуть бути в межах від одиниць-десятиків мікрометрів до часток мікрометрів) модифікованого шару, тим швидше відбувається процес спадання температури з наближенням її до температури однорідного зразка. Тобто розв'язок у цьому випадку буде ідентичним до розв'язку для одношарового зразка з величиною D , характерною для матеріалу кристала-підкладки. З іншого боку, при збільшенні товщини модифікованого шару крива, що відповідає розподілу температури, наближається до кривої для монозразка з коефіцієнтом температуропровідності, як у верхнього шару структури.

Випадок 2. Детально описати динаміку процесу поширення тепла можна лише за допомогою чисельних методів, тому зрозумілою є актуальність пошуку та розробки методів аналізу нелінійної задачі теплопровідності. Наприклад, у роботі [1] під час аналізу нелінійного рівняння теплопровідності, у випадку представлення $K(T, z) = K(T) \sim T^\sigma$, отримано частковий розв'язок,

який свідчить, що фронт теплової хвилі нерухомий, а півширина нагрітої області постійна. Отже, при врахуванні температурної залежності коефіцієнта теплопровідності має місце локалізація тепла в середовищі – т. зв. ефект інерції тепла.

У роботі [2] представлено наближений "метод параметричних збурень функції Гріна", який описує нелінійний динамічний процес переносу тепла в кремнії, що опромінюється лазерним імпульсом. Аналіз розв'язків, отриманих за допомогою цього методу при різних параметрах лазерного опромінення, показує, що при врахуванні нелінійності $D(T)$ відбувається процес зростання температури ґратки, а просторові температурні розподіли змінюються порівняно з лінійним випадком.

Нами розглянуто випадок апроксимації коефіцієнта температуропровідності у вигляді

$$D(T, z) = D(T) = \frac{D_0}{1 + a \cdot T}.$$

Таке представлення відповідає реальним експериментальним даним для Si [3]. Оскільки в цьому випадку система (2) стає нелінійною, то для знаходження розв'язків використаємо ітераційний метод Ньютона – Рафсона [4]. Для цього в нульовому наближенні візьмемо коефіцієнт температуропровідності, розрахований на попередньому інтервалі часу, тобто $D_{ij}^0 = D(T_{ij-1})$, тоді (2) матиме вигляд:

$$-T_{0j}^{(0)} + T_{1j}^{(0)} = 0$$

$$D_{i+1j}^{(0)} T_{i+1j}^{(0)} - (D_{ij}^{(0)} + D_{i+1j}^{(0)} + \frac{h^2}{\tau}) T_{ij}^{(0)} + D_{ij}^{(0)} T_{i-1j}^{(0)} = -\frac{h^2}{\tau} T_{i,j-1} - f_{ij} h^2$$

$$T_{i_{\max}j}^{(0)} = 0.$$

Розв'язавши цю систему, отримаємо набір $T_{ij}^{(0)}$, звідки знаходимо $D_{ij}^{(1)} = D(T_{ij}^{(0)})$ і знову підставимо в (2).

Отже, на k -му кроці отримаємо набір значень $D_{ij}^{(k)} = D(T_{ij}^{(k-1)})$, які підставимо в систему:

$$-T_{0j}^{(k)} + T_{1j}^{(k)} = 0$$

$$D_{i+1j}^{(k)} T_{i+1j}^{(k)} - (D_{ij}^{(k)} + D_{i+1j}^{(k)} + \frac{h^2}{\tau}) T_{ij}^{(k)} + D_{ij}^{(k)} T_{i-1j}^{(k)} = -\frac{h^2}{\tau} T_{i,j-1} - f_{ij} h^2$$

$$T_{i_{\max}j}^{(k)} = 0.$$

Звідки знаходимо $T_{ij}^{(k)}$. Цю процедуру будемо продовжувати доти, поки $|T_{ij}^{(k+1)} - T_{ij}^{(k)}| < \varepsilon$, де ε – наперед задана точність. Якщо ця умова виконується, то $T_{ij} = T_{ij}^{(k+1)}$.

На рис. 2 представлено результати чисельного розрахунку у разі залежності коефіцієнта температуропровідності від температури.

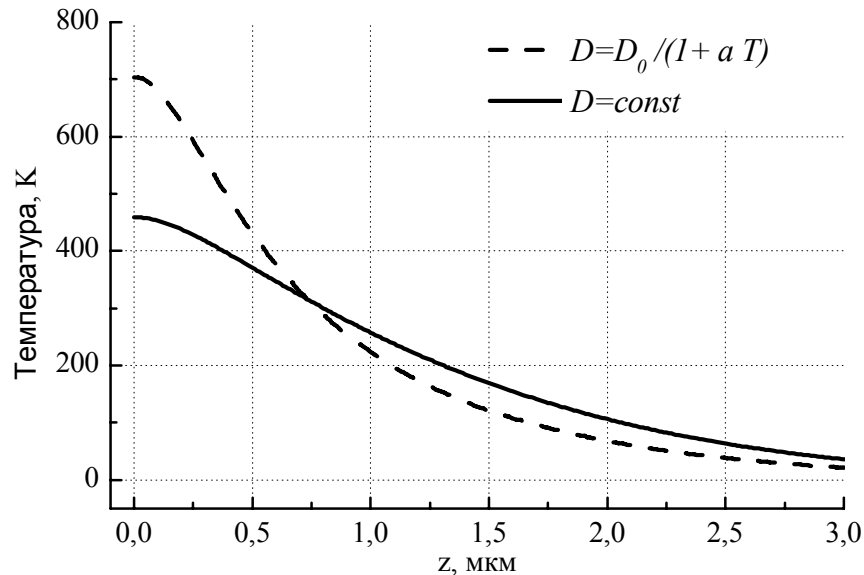


Рис. 2. Розподіл температури у гомогенному зразку за глибиною для різних залежностей коефіцієнта температуропровідності від температури

Таким чином, із наведених графічних результатів видно, що наявність як фізичної, так і геометричної нелінійності призводить до локалізації тепла в приповерхневій області матеріалу, що необхідно враховувати при дослідженні ФА та ФТ явищ.

теплопроводностью и объемными источниками тепла // ДАН СССР. – 1976. – № 2, № 2. 2. Dae M. Kim, Kwong D.L., Rajiv R. Stah et al. // Laser heating of semiconductors – effect of carrier diffusion in nonlinear dynamic heat transport process // J. Appl. Phys., 1981. – Vol. 52, № 8. 3. Теплопроводность твердых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. 4. Волков Е.А. Численные методы. – М.: Физматлит, 2003.

1. Самарський А.А., Змитренко Н.В., Курдюмов С.П., Михайлов А.П. Тепловые структуры и фундаментальная длина в среде с нелинейной

УДК 539.192:519.41

О. Чехоцька, студ.,
А. Науменко, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ФОРМИ НОРМАЛЬНИХ КОЛИВАНЬ НЕХІРАЛЬНИХ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Із використанням техніки оператора проектування та врахуванням вимоги ортогональності власних коливальних функцій побудовані наближені форми нормальних коливань нехіральних (зигзаг та крісельних) одностінних вуглецевих нанотрубок та проведено їх порівняння із коливаннями графенового листа.

Approximate forms of the normal vibrations of achiral (zigzag and armchair) single-wall carbon nanotubes were built using the projective operator technique. The results are compared with forms of normal vibrations of graphene.

З моменту відкриття у 1991 р. іджімою [7] вуглецевих нанотрубок, ці дивовижні об'єкти викликають незмінний інтерес дослідників – щороку з'являються сотні наукових і науково-популярних статей, присвячених дослідженню їхніх властивостей. Велику увагу привертає комп'ютерне моделювання різноманітних фізичних процесів, що відбуваються в них. Однак залишилось поза увагою використання методів теорії груп для побудови форм нормальних коливань.

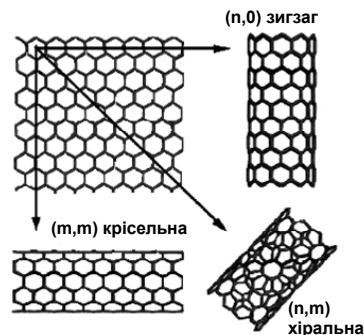


Рис. 1. Схема утворення одностінних вуглецевих нанотрубок: зигзагної (вгорі справа), крісельної (внизу зліва), хіральної (внизу справа)
крісельні нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки являють собою згорнутий у циліндр графеновий листок (моношар графіту). Взаємна орієнтація гексагональної сітки графену та повздовжньої осі нанотрубки визначають дуже важливу її характеристику – хіральність. Існують три основні види нанотрубок: зигзагні, крісельні та хіральні (рис. 1). Крісельні нанотрубки формуються, коли $n = m$, а хіральний кут становить 30° . Зигзагні трубки формуються у випадку, коли n або m дорівнює 0, а хіральний кут також дорівнює 0° . Усі інші трубки є хіральними.

Симетрія нескінченних одностінних вуглецевих трубок описується просторовою групою D_{2nh} . Представлення всіх зміщень атомів нанотрубки у просторі зміщень розкладається по незвідних представленнях групи D_{2nh} залежно від типу нанотрубки таким чином [5]:

$$\Gamma_{dis} = 2A_{1g} + 2A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2E_{1g} + 4E_{2g} + 2E_{3g} + \dots + \left[3 + (-1)^{N-1} \right] E_{(N-1)g} + 4E_{1u} + 2E_{2u} + 4E_{3u} + \dots + \left[3 + (-1)^{N-1} \right] E_{(N-1)u}$$

з яких активними в комбінаційному розсіянні (КРС) світла є $\Gamma_{RS} = 2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}$, моди $\Gamma_{IR} = 3E_{1u}$ активні в ІЧ поглинанні.

Зигзагні нанотрубки

$$\Gamma_{dis} = 2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + 2B_{2g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 3E_{1g} + 3E_{1u} + \dots + 3E_{(N-1)g} + 3E_{(N-1)u},$$

з яких активними в КРС є $\Gamma_{RS} = 2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g}$, моди $\Gamma_{IR} = A_{2u} + 2E_{1u}$ – в ІЧ поглинанні.

Хіральні нанотрубки:

$$\Gamma_{dis} = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E_1 + 6E_2 + 6E_3 + \dots + 6E_{N/2-1},$$

з яких активними в КРС є $\Gamma_{RS} = 3A_1 + 5E_1 + 6E_2$, моди $\Gamma_{IR} = A_2 + 5E_1$ – в ІЧ поглинанні. У всіх випадках акустичними модами є моди $A_{2u} + E_{1u}$. У наведених формулах N – кількість вуглецевих пар у елементарній комірці нанотрубки. Для розрахунків ми обрали найбільш прості варіанти одностінних трубок, а саме (3,0) та (3,3). Симетрія таких трубок описується просторовою групою D_{6h} .

На рис. 2 зображено у двох проекціях структуру крісельної та зигзагної нанотрубок, вказана обрана для проведення розрахунків їх орієнтація відносно прямоку-

тної декартової системи координат і показані відповідно обрані орієнтації трубок орієнтація елементів симетрії групи D_{6h} і вектори твірного базису. Вектори твірного базису ми обрали таким самим чином, як це було зроблено в [1]: вектор $\vec{z}$ спрямований уздовж осі нанотрубки, вектор $\vec{u}$ спрямований уздовж радіуса нанотрубки, вектор $\vec{v}$ перпендикулярний вектору $\vec{u}$ і спрямований уздовж дотичної до циліндричної поверхні нанотрубки.

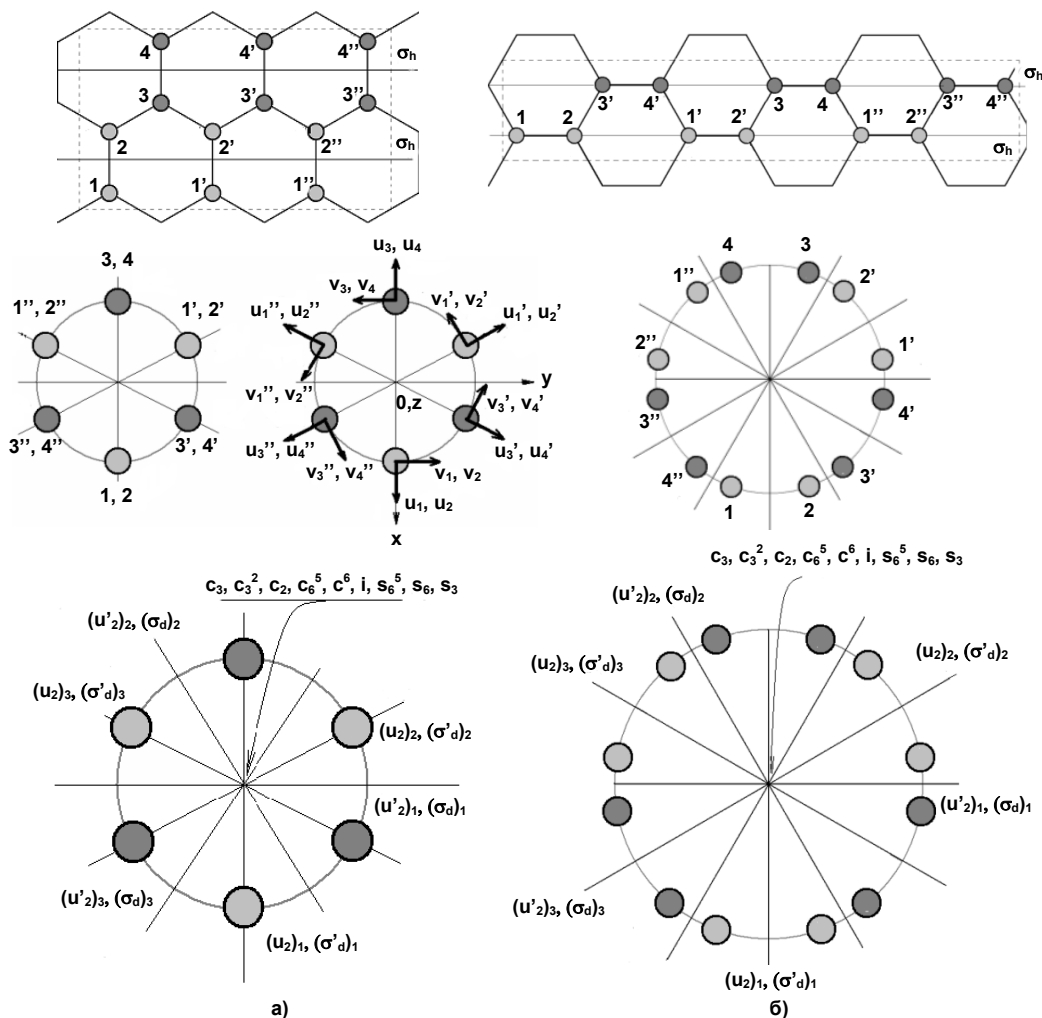


Рис. 2. Розгортка бокових поверхонь (вгорі) і проекція на площину горизонтального перерізу (внизу) зигзагної (3,0) – а), і крісельної (3,3) – б) одностінних вуглецевих нанотрубок і елементи симетрії групи D_{6h} . Пунктиром позначено границі елементарних комірок

Функції нормальних коливань нанотрубки кожного з типів симетрії були знайдені шляхом складання ортогональних лінійних комбінацій симетризованих зміщень з використанням методики, викладеної в [4] та успішно застосованої для знаходження ФНК пірамідальних і плоских молекул XY_3 [1, 3], молекул X_2Y_7 [2].

У табл. 1 та 2 наведено необхідні для розрахунку симетризованих зміщень твірні функції, за які взяті функції твірного базису (позначені штрихами функції лівої колонки), і функції, що перетворюються на твірні під дією вказаних над ними елементів симетрії

Таблиця 1. Переходи атомів під дією операцій симетрії групи D_{6h} у зигзагній (3,0) трубі

D_{6h}	e	c_3	c_3^2	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u_2)_3$	c_2	c_6	c_6^5	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$	$(u'_2)_3$	i	s_6	s_6^5	$(\sigma_d)_1$	$(\sigma_d)_2$	$(\sigma_d)_3$	σ_h	s_3	s_3^2	$(\sigma'_d)_1$	$(\sigma'_d)_2$	$(\sigma'_d)_3$
1	1	1"	1'	2	2"	2'	3	3"	3'	4	4"	4'	4	4'	4"	3	3'	3"	2	2"	2'	1	1"	1'
2	2	2"	2'	1	1"	1'	4	4"	4'	3	3"	3'	3	3'	3"	4	4'	4"	1	1"	1'	2	2"	2'
3	3	3"	3'	4	4"	4'	1	1"	1'	2	2"	2'	2	2'	2"	1	1"	1'	4	4"	4'	3	3"	3'
4	4	4"	4'	3	3"	3'	2	2"	2'	1	1"	1'	1	1'	1"	2	2"	2'	3	3"	3'	4	4"	4'
1'	1'	1	1"	2'	2'	2	3'	3'	3	4'	4'	4	4	4'	4"	3'	3"	3	2'	2"	2	1"	1'	1
2'	2'	2	2"	1'	1'	1	4'	4'	4	3'	3"	3	3	3'	3"	4'	4"	4	1'	1"	1	2"	2'	2
3'	3'	3	3"	4'	4'	4	1'	1'	1	2'	2'	2	2	2'	2"	1'	1	1"	4'	4"	4	3"	3'	3
4'	4'	4"	4'	3'	3'	3	2'	2'	2	1'	1	1"	1	1'	1"	2'	2	2"	3'	3"	3	4"	4'	4
1"	1"	1'	1	2'	2	2"	3'	3	3"	4"	4"	4	4	4'	4"	3	3'	3"	2	2'	2"	1	1'	1"
2"	2"	2'	2	1"	1	1"	4"	4"	4	3"	3	3'	3	3'	3"	4	4'	4"	1"	1'	1	2'	2	2"
3"	3"	3	3'	4"	4"	4	1"	1"	1	2"	2'	2	2	2'	2"	1"	1'	1"	4"	4"	4	3'	3"	3
4"	4"	4	4'	3"	3"	3	2"	2"	2	1"	1'	1	1	1'	1"	2"	2'	2	3"	3'	3	4'	4"	4
z	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z
u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u
v	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$

Таблиця 2. Переходи атомів під дією операцій симетрії групи D_{6h} у крісельній (3,3) трубі

D_{6h}	e	c_3	c_3^2	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u_2)_3$	c_2	c_6	c_6^5	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$	$(u'_2)_3$	i	s_6	s_6^5	$(\sigma_d)_1$	$(\sigma_d)_2$	$(\sigma_d)_3$	σ_h	s_3	s_3^2	$(\sigma'_d)_1$	$(\sigma'_d)_2$	$(\sigma'_d)_3$
1	1	1"	1'	2	2"	2'	3	3"	3'	4	4'	4"	3	3'	3"	4	4'	4"	1	1"	1'	2	2"	2'
2	2	2"	2'	1	1"	1'	4	4"	4'	3	3'	3"	4	4'	4"	3	3'	3"	2	2'	2"	1	1"	1'
3	3	3'	3"	4	4'	4"	1	1'	1"	2	2"	2'	1	1"	1'	2	2"	2'	3	3'	3"	4	4'	4"
4	4	4'	4"	3	3'	3"	2	2'	2"	1	1"	1'	2	2"	2'	1	1"	1'	4	4'	4"	3	3'	3"
1'	1'	1	1"	2'	2"	2	3'	3"	3	4'	4"	4	3'	3"	3'	4'	4"	4	1'	1"	1	2"	2'	2
2'	2'	2	2"	1'	1"	1	4'	4"	4	3'	3"	3	4'	4"	4'	3'	3"	3	2'	2"	2	1"	1'	1
3'	3'	3"	3'	4'	4"	4	1'	1"	1'	2'	2"	2	1"	1'	1	2'	2"	2	3'	3"	3	4"	4'	4
4'	4'	4"	4'	3"	3'	3	2"	2'	2	1'	1"	1	1"	2"	2'	2	1'	1	4'	4"	4	3"	3'	3
1"	1"	1'	1	2'	2"	2	3'	3"	3	4"	4'	4	3'	3"	3	4"	4	4'	1"	1'	1	2'	2	2"
2"	2"	2'	2	1'	1"	1	4'	4"	4	3"	3'	3	4'	4"	4	3"	3	3'	2"	2'	2	1'	1	1"
3"	3"	3'	3	4'	4"	4	1'	1"	1	2"	2'	2	1"	1'	1	2"	2'	2	3"	3'	3	4'	4"	4
4"	4"	4'	4	3'	3"	3	2'	2"	2	1"	1'	1	2'	2"	2"	1"	1'	1	4"	4'	4	3'	3"	3
z	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z	z
u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u
v	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	v	v	v	$\bar{v}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$

Використовуючи функції табл. 1 (або табл. 2), матриці операцій симетрії та стандартну процедуру застосування операторів проектування [4], знаходимо симетризовані зміщення зигзагних і крісельних нанотрубок, які, розподіляються за типами симетрії таким чином, як і коливальні моди. Нормальні ж коливання кожного типу симетрії є ор-

тогональними лінійними комбінаціями симетризованих зміщень цього самого типу симетрії для даної форми незвідних представлень. Встановлення вигляду цих лінійних комбінацій і є розв'язанням задачі про знаходження форм нормальних коливань.

Зигзагна трубка	Симетризовані зміщення/ФНК	Крісельна трубка
A_{1g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_{1'} + z_{1''} - z_2 - z_{2'} - z_{2''} + z_3 + z_{3'} + z_{3''} - z_4 - z_{4'} - z_{4''})$	A_{1u}
A_{1g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(u_1 + u_{1'} + u_{1''} + u_2 + u_{2'} + u_{2''} + u_3 + u_{3'} + u_{3''} + u_4 + u_{4'} + u_{4''})$	A_{1g}
A_{1u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(v_1 + v_{1'} + v_{1''} - v_2 - v_{2'} - v_{2''} + v_3 + v_{3'} + v_{3''} - v_4 - v_{4'} - v_{4''})$	A_{1g}
A_{2g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(v_1 + v_{1'} + v_{1''} + v_2 + v_{2'} + v_{2''} + v_3 + v_{3'} + v_{3''} + v_4 + v_{4'} + v_{4''})$	A_{2g}
A_{2u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_{1'} + z_{1''} + z_2 + z_{2'} + z_{2''} + z_3 + z_{3'} + z_{3''} + z_4 + z_{4'} + z_{4''})$	A_{2u}
A_{2u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(u_1 + u_{1'} + u_{1''} - u_2 - u_{2'} - u_{2''} + u_3 + u_{3'} + u_{3''} - u_4 - u_{4'} - u_{4''})$	A_{2g}
B_{1g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(v_1 + v_{1'} + v_{1''} - v_2 - v_{2'} - v_{2''} - v_3 - v_{3'} - v_{3''} + v_4 + v_{4'} + v_{4''})$	B_{1u}
B_{1u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_{1'} + z_{1''} - z_2 - z_{2'} - z_{2''} - z_3 - z_{3'} - z_{3''} + z_4 + z_{4'} + z_{4''})$	B_{1g}
B_{1u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(u_1 + u_{1'} + u_{1''} + u_2 + u_{2'} + u_{2''} + u_3 - u_{3'} - u_{3''} - u_4 - u_{4'} - u_{4''})$	B_{1u}
B_{2g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_{1'} + z_{1''} + z_2 + z_{2'} + z_{2''} - z_3 - z_{3'} - z_{3''} - z_4 - z_{4'} - z_{4''})$	B_{2g}
B_{2g}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(u_1 + u_{1'} + u_{1''} - u_2 - u_{2'} - u_{2''} - u_3 - u_{3'} - u_{3''} + u_4 + u_{4'} + u_{4''})$	B_{2u}
B_{2u}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(v_1 + v_{1'} + v_{1''} + v_2 + v_{2'} + v_{2''} - v_3 - v_{3'} - v_{3''} - v_4 - v_{4'} - v_{4''})$	B_{2u}
$(E_{1g})_{1\alpha}$ $(E_{1g})_{1\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(z_{1'} - z_{1''} + z_{2'} - z_{2''} + z_{3'} - z_{3''} + z_{4'} - z_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2z_1 + z_{1'} + z_{1''} - 2z_2 + z_{2'} + z_{2''} + 2z_3 - v_{3'} - v_{3''} + 2z_4 - z_{4'} - z_{4''})$	$(E_{1g})_{1\beta}$

$(E_{1g})_{2\alpha}$ $(E_{1g})_{2\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(u_{1'} - u_{1''} - u_{2'} + u_{2''} + u_{3'} - u_{3''} - u_{4'} + u_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2u_1 + u_{1'} + u_{1''} + 2u_2 - u_{2'} - u_{2''} + 2u_3 - u_{3'} - u_{3''} - 2u_4 + u_{4'} + u_{4''})$	$(E_{1u})_{2\beta}$
$(E_{1g})_{3\alpha}$ $(E_{1g})_{3\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2v_1 + v_{1'} + v_{1''} + 2v_2 - v_{2'} - v_{2''} + 2v_3 - v_{3'} - v_{3''} - 2v_4 + v_{4'} + v_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(v_{1'} - v_{1''} - v_{2'} + z_{2''} + v_{3'} - v_{3''} - v_{4'} + v_{4''})$	$(E_{1u})_{3\alpha}$
$(E_{1u})_{1\alpha}$ $(E_{1u})_{1\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2z_1 + z_{1'} + z_{1''} + 2z_2 - z_{2'} - z_{2''} + 2z_3 - z_{3'} - z_{3''} - 2z_4 + z_{4'} + z_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(z_{1'} - z_{1''} - z_{2'} + z_{2''} + z_{3'} - z_{3''} - z_{4'} + z_{4''})$	$(E_{1g})_{1\alpha}$
$(E_{1u})_{2\alpha}$ $(E_{1u})_{2\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2u_1 + u_{1'} + u_{1''} - 2u_2 + u_{2'} + u_{2''} + 2u_3 - u_{3'} - u_{3''} + 2u_4 - u_{4'} - u_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(u_{1'} - u_{1''} + u_{2'} - u_{2''} + u_{3'} - u_{3''} + u_{4'} - u_{4''})$	$(E_{1u})_{2\alpha}$
$(E_{1u})_{3\alpha}$ $(E_{1u})_{3\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(v_{1'} - v_{1''} + v_{2'} - v_{2''} + v_{3'} - v_{3''} + v_{4'} - v_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2v_1 + v_{1'} + v_{1''} - 2v_2 + v_{2'} + v_{2''} + 2v_3 - v_{3'} - v_{3''} + 2v_4 - v_{4'} - v_{4''})$	$(E_{1u})_{3\beta}$
$(E_{2g})_{1\alpha}$ $(E_{2g})_{1\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2z_1 + z_{1'} + z_{1''} + 2z_2 - z_{2'} - z_{2''} - 2z_3 + z_{3'} + z_{3''} + 2z_4 - z_{4'} - z_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(z_{1'} - z_{1''} - z_{2'} + z_{2''} - z_{3'} + z_{3''} + z_{4'} - z_{4''})$	$(E_{2u})_{1\alpha}$
$(E_{2g})_{2\alpha}$ $(E_{2g})_{2\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(2u_1 - u_{1'} - u_{1''} + 2u_2 - u_{2'} - u_{2''} + 2u_3 - u_{3'} - u_{3''} + 2u_4 - u_{4'} - u_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(u_{1'} + u_{2'} - u_{1''} - u_{2''} - u_{3'} - u_{4'} + u_{3''} + u_{4''})$	$(E_{2g})_{2\alpha}$
$(E_{2g})_{3\alpha}$ $(E_{2g})_{3\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(v_{1'} - v_{1''} + v_{2'} - v_{2''} - v_{3'} + v_{3''} - v_{4'} + v_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(2v_1 - v_{1'} - v_{1''} + 2v_2 - v_{2'} - v_{2''} + 2v_3 - v_{3'} - v_{3''} + 2v_4 - v_{4'} - v_{4''})$	$(E_{2g})_{3\beta}$
$(E_{2u})_{1\alpha}$ $(E_{2u})_{1\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(z_{1'} - z_{1''} + z_{2'} - z_{2''} + z_{3'} - z_{3''} + z_{4'} - z_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2z_1 + z_{1'} + z_{1''} - 2z_2 + z_{2'} + z_{2''} + 2z_3 - z_{3'} - z_{3''} + 2z_4 - z_{4'} - z_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(2z_1 - z_{1'} - z_{1''} + 2z_2 - z_{2'} - z_{2''} + 2z_3 - z_{3'} - z_{3''} + 2z_4 - z_{4'} - z_{4''})$	$(E_{2u})_{1\beta}$
$(E_{2u})_{2\alpha}$ $(E_{2u})_{2\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(u_{1'} - u_{2'} - u_{1''} + u_{2''} + u_{3'} - u_{4'} - u_{3''} + u_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2u_1 + u_{1'} + u_{1''} + 2u_2 - u_{2'} - u_{2''} + 2u_3 - u_{3'} - u_{3''} - 2u_4 + u_{4'} + u_{4''})$	$(E_{2g})_{2\beta}$
$(E_{2u})_{3\alpha}$ $(E_{2u})_{3\beta}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(-2v_1 + v_{1'} + v_{1''} + 2v_2 - v_{2'} - v_{2''} + 2v_3 - v_{3'} - v_{3''} - 2v_4 + v_{4'} + v_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{2}}(v_{1'} - v_{2'} - v_{1''} + v_{2''} + v_{3'} - v_{4'} - v_{3''} + v_{4''})$ $\frac{1}{2\sqrt{6}}(2v_1 - v_{1'} - v_{1''} - 2v_2 + v_{2'} + v_{2''} + 2v_3 - v_{3'} - v_{3''} - 2v_4 + v_{4'} + v_{4''})$	$(E_{2g})_{3\alpha}$

Для невироджених мод у випадках, що розглядаються, аналітичні вирази форм коливань співпадають з аналітичними виразами для симетризованих зміщень. Із формами нормальних коливань вироджених мод си-

туація є не настільки однозначною. Для їх побудови спочатку знаходимо форми тих коливань, вигляд яких добре відомий, а саме, трансляційних мод (напр., E_{1u} – мода зигзагної трубки):

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2\sqrt{6}} (2u_1 - u_1' - u_1'' + 2u_2 - u_2' - u_2'' - 2u_3 + u_3' + u_3'' - 2u_4 + u_4' + u_4'') + \frac{1}{2\sqrt{2}} (-v_1' + v_1'' - v_2' + v_2'' - v_3' - v_3'' - v_4' + v_4'') \right],$$

Наступним кроком є знаходження ортогональної наведеної вище комбінації, а саме:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2\sqrt{6}} (2u_1 - u_1' - u_1'' + 2u_2 - u_2' - u_2'' - 2u_3 + u_3' + u_3'' - 2u_4 + u_4' + u_4'') - \frac{1}{2\sqrt{2}} (-v_1' + v_1'' - v_2' + v_2'' - v_3' - v_3'' - v_4' + v_4'') \right].$$

Аналогічно знаходимо форми всіх інших коливань.

Із наведених формул видно, що коливання нанотрубок, аналогічно відомим коливанням графену [6], можна поділити на коливання неплосинні (у випадку нанотрубок – радіальні), і коливання у площині графенового шару (тангенціальні – у нанотрубках). Віддзеркалення розглянутих структур, призводить до того, що однакові за формою коливання по-різному виявляються у коли-

вальних спектрах відповідних об'єктів, наприклад, аксіальна E_{1g} -мода крісельної нанотрубки є коливанням, що поширюється по поверхні зигзагної трубки – тангенціальна мода.

На рис. 3 зображено форми нормальних коливань графенового листа та відповідні їм коливання вуглецевих нанотрубок (3,0) та (3,3).

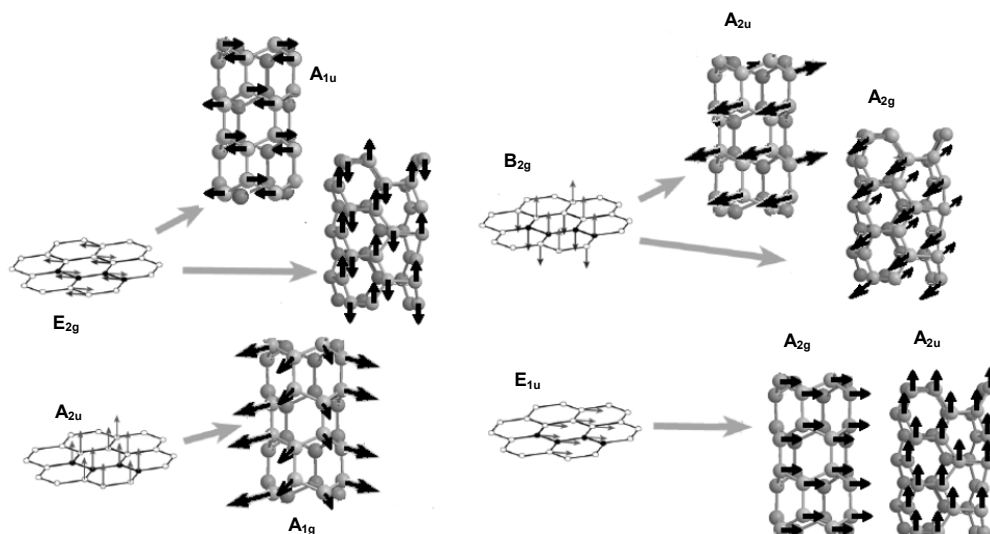


Рис. 3. Форми нормальних коливань графену та відповідних коливань одностінних вуглецевих нанотрубок

1. Губанов В., Науменко А. Форми нормальних коливань пірамідальних молекул та іонів XY_3 . – Вісн. Київ. ун-ту. – 1997. – Вип. 4. – С. 342–351. 2. Губанов В., Науменко А. Форми нормальних коливань молекул та іонів X_2Y_6 та X_2Y_7 . – Вісн. Київ. ун-ту. – 1998. – Вип. 1. – С. 331–346. 3. Науменко А. Форми нормальних плоских молекул XY_3 . – Вісн. Київ. ун-ту. – 2001. – Вип. 1. – С. 402–408. 4. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / Пер. с франц. – М:

Мир, 1973. 5. Alon O. Number of Raman and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. – Phys. Rev., 2001. – B. 63, 201403-1–3. 6. Dresselhaus M., Dresselhaus G. in Light scattering in solids. III. 1982. 51, P. 2–57. 7. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. – Nature. 1991. Vol. 354. – P. 56–58.

Надійшла до редколегії 24.02.06

УДК 535.37; 577.3

В. Габолич, студ., О. Макаренко, доц.,
О. Свечнікова, ст. наук. співроб.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІБРИЛЯРНИХ БІОПОЛІМЕРІВ (ВОЛОССЯ ЛЮДИНИ) З РІЗНИМ ВІСТОМ МЕЛАНІНУ

Проведені фотометричні дослідження фібрилярних біополімерів (ФБП) (волосся людини). Показано, що всі зразки мають однакову будову, незалежно від кольору та дати зрізу. За допомогою теорії Кубелки-Мунка виділені 2 групи зразків, які містять різний тип меланіну. Використовуючи апарат колористики, знайдено однозначну відповідність між координатами кольорності та вмістом меланіну в зразку. Для всіх типів волосся визначена одна домінуюча довжина хвилі $\lambda = 580$ нм, яка відповідає жовтогарячому кольору.

Photometric studies of fibrillar biopolymers (FBP, human hair) have been carried out. It has been shown that all samples possess similar structures whatever their color or cutting date. On the basis of Kubelka-Munk theory two groups of samples were isolated, having different kinds of melanin. Using the coloristics technique, a unique correspondence between chromaticity coordinate and melanin content in the sample has been found. For all kinds of hair one dominant wavelength $\lambda = 580$ nm has been determined, which complies with orange color.

Оптичні дослідження волосся широко застосовується в біології, медицині, судекспертизі, при розробці нових технологій тощо [1–4], однак аналіз експериментальних даних в більшості випадків має наближений (якісний) характер, наприклад, [5–7]. При цьому проблема методології коректних оптичних досліджень для виявлення механізмів передачі електронного збудження в

біологічних об'єктах (напр., кератинових білках типу волосся) є важливою та актуальною проблемою в медичній та біологічній фізиці. В оптичних вимірюваннях фібрилярних біополімерів (ФБП) спектральний діапазон є досить широким (від 200 нм до 1200 нм). Аналіз спектрів з точки зору визначення хромоформних груп, відповідних за певні максимуми інтенсивності, природно,

являє собою досить важку задачу, тому що структура ФБП складна.

Попередні дослідження, виконані в науковій групі, що займається люмінесцентними дослідженнями ФБП на прикладі волосся людини, виявили, що в поглинанні енергії чільне місце належить меланінам (компонент волосся, від якого залежить колір) [8–10]. Метою даної частини комплексних досліджень було дослідження волосся людини спектрофотометричними методами з метою визначення ролі меланінів у процесах поглинання та розсіювання випромінювання у видимому діапазоні. Задача даної роботи: вимірювання спектрів розсіювання (дифузного відбиття) волосся людини з різним вмістом меланіну з пода-

лим розрахунком координат кольору зразків з різним вмістом меланіну (кольору волосся).

Експериментальні фотометричні дослідження ФБП виконувались на спектрофотометрі СФ-14 [11]. Об'єктами досліджень було обрано волосся людини різного кольору (з різним вмістом меланіну) різного походження. У результаті експериментальних спектрофотометричних досліджень були отримані залежності коефіцієнта розсіювання від довжини хвилі падаючого світла видимого діапазону (400–750 нм) для 10 зразків волосся людини різного походження. Типову експериментальну залежність наведено на рис. 1.

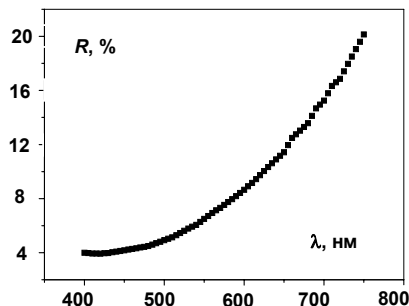


Рис. 1. Залежність коефіцієнта відбиття R від довжини хвилі λ для одного із зразків

При аналізі графіків для всіх зразків можна побачити знижений коефіцієнт відбиття в короткохвильовій (400–470 нм) області та плавне наростання його значення при переході до довгохвильового (500–700 нм) діапазону. Така залежність добре корелює з даними про спектри відбиття та поглинання синтетичних меланінів [12, 13]. Цей факт дає підстави стверджувати, що колір волосся обумовлений саме концентрацією меланіну.

Для всіх зразків були проведені розрахунки координат кольору XYZ і кольорності x, y, z з урахуванням при цьому типу джерела: джерело А – штучне освітлення та джерело D65 – денне освітлення. Як видно з рис. 2, для джерела D65 (денне освітлення) колірності розташовані вздовж прямої, яка перетинає лінію колірності в точці, що відповідає випромінюванню з довжиною хвилі 580 нм.

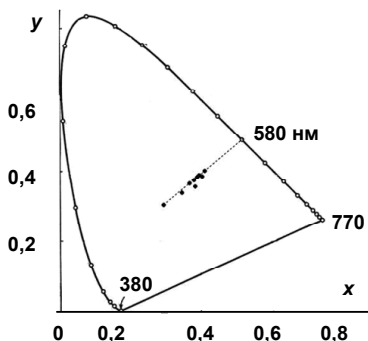


Рис. 2. Координати колірності x і y зразків для джерела D65

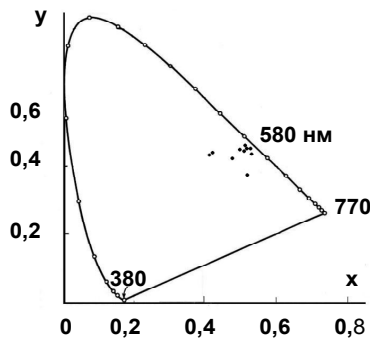


Рис. 3. Координати колірності x і y зразків для джерела А

Для джерела А точки колірності не належать одній прямій (рис. 3). Результати, отримані для джерела D65, збігаються з даними авторів [14], які проводили аналогічні вимірювання й отримали подібні результати.

Для джерела D65 всі точки колірності розташовані вздовж однієї прямої на діаграмі колірності (рис. 2), тобто пряма перетинає лінію колірності охочення в точці, що відповідає довжині хвилі $\lambda = 580$ нм, яка відповідає жовто-гарячим кольорам. Враховуючи це, можна стверджувати, що перспективним є використання відповідності положення точки на діаграмі колірності та концентрації меланіну в досліджуваному зразкові таким же чином, як однозначно співвідносяться координати колірності із корельовано колірною температурою (або температурою АЧТ).

Подальший аналіз отриманих експериментальних залежностей коефіцієнту дифузного відбиття від довжини

хвилі (напр., рис. 1) провадився за теорією Кубелка-Мунка [15]. Розраховані спектральні залежності параметру K/S від довжини хвилі, де S – коефіцієнт розсіювання, K – істинний коефіцієнт поглинання, пропорційний оптичній густині даного компонента відповідно формулі Кубелка-Мунка $f(\lambda) = K/S = (1-R)^2/2R$, де функція $f(\lambda)$ називається *функцією Кубелки-Мунка* і є, певною мірою, аналогом оптичної густини.

Функція Кубелки-Мунка $f(\lambda)$ у першому наближенні також пропорційна концентрації поглинаючого компонента (наприклад, пігменту) і може слугувати критерієм кольору досліджуваних зразків волосся (тобто концентрації меланіну або наявності різних його типів). При цьому однаковий

хід залежностей $(K/S)(\lambda)$ може бути пов'язаний зі схожістю спектрів істинного оптичного поглинання меланінів світлого та темного волосся. Водночас відмінності у $f(\lambda)$ для волосся різних відтінків можуть бути пов'язані з різницею в концентрації меланіну, а також, можливо, з відмінністю коефіцієнтів розсіювання S [14]. Отже, за отриманими нами результатами можна виділити дві групи кривих, які відрізняються кутом нахилу (рис. 4, а, б).

Виявлений експериментально факт різного кута нахилу для певних груп зразків волосся може бути пояснений тим, що в досліджених зразках наявні два типи поглинаю-

чих пегментів (меланінів). Це добре узгоджується з відомими з літератури даними щодо існування різних типів пігментів – феомеланінів – жовтих і червоно-коричневих азот- і сірковмісних полімерних пігментів, які зустрічаються в пір'ях і волоссях, що мають як основну мономірну ланку бензотіазол [2, 3]. Відкритим залишається лише питання, чи наявний даний тип меланіну в кожній групі зразків волосся в чистому вигляді, чи у вигляді суміші з підвищеною концентрацією одного з типів меланіну над іншим (домінуючий вплив). Цей факт потребує подальшого вивчення, зокрема, додаткових хімічних аналізів складу меланінів, які містяться в досліджених нами зразках.

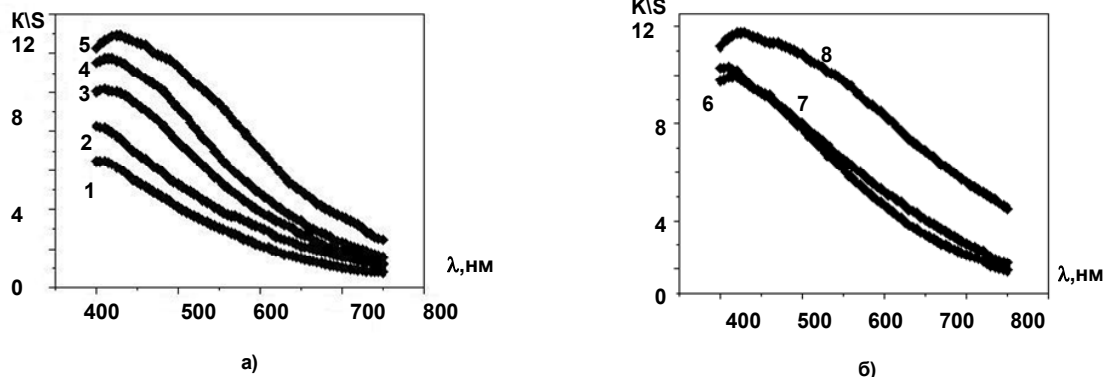


Рис. 4. Залежність K/S від довжини хвилі λ для двох груп зразків (номер кривої відповідає номеру зразка)

Таким чином, у результаті проведених експериментальних досліджень можна зробити такі висновки:

- отримані спектрофотометричні залежності для зразків фібрилярних біополімерів – волосся людини мають такі спільні риси: незначний коефіцієнт відбиття (до 8 %) у короткохвильовій області (400–470 нм); плавне зростання коефіцієнта відбиття в області від 500 нм до 700 нм; абсолютні значення коефіцієнта відбиття корелюють з візуальними кольорними характеристиками зразків. Наприклад, зразки типу 4 (найбільший вміст меланіну) мають менший коефіцієнт відбиття ($\approx 9\%$ в області ≈ 720 нм), ніж зразки типу 1 з найменшою концентрацією меланіну ($\approx 30\%$ у тій самій області ≈ 720 нм);

- принципових відмінностей у спектрах не відмічено, що свідчить про подібну будову волосся у різних людей, незалежно від віку та часового інтервалу між датою різки та датою проведення експериментальних досліджень;

- отримані експериментально спектрофотометричні результати для біополімерів, що містять меланіни природного походження, добре корелюють з літературними даними про спектри відбиття і поглинання синтетичних меланінів;

- визначені координати кольору та кольорності для досліджених зразків дають підстави стверджувати, що для джерела світла D65 (денне освітлення) точки кольорності зразків усіх типів лежать уздовж однієї прямої, яка перетинає лінію кольорного охоплення в точці 580 нм, що відповідає жовтогарячим кольорам. Цей факт дає змогу говорити про однозначну відповідність координати на діаграмі кольорності та вмісту меланіну у волоссях людини і можливість визначати концентрацію меланіну за координатами кольорності;

- за різним характером залежності параметрів теорії Кубелки-Мунка K/S від довжини хвилі виділено дві групи зразків, що підтверджує наявність в досліджених зразках волосся принаймні двох типів меланінів.

- Барсегянц Л.О., Верещак М.Ф. Морфологические особенности волос человека в аспекте судебно-медицинской экспертизы. – М., 1982.
- Кузнецов Л.Е. Суд.-мед. Значение некоторых оптических свойств головы человека. : Автореф. дис...канд. мед. наук. – Барнаул, 1973.
- Володин С.А. Макро- и микроразностный состав и некоторые физические свойства волос человека в зависимости от воздействия красителей в судебно-медицинском отношении: Автореф. дис...к.м.н. – Горький, 1970.
- Использование люминесцентного анализа в биологии и медицине // Люминесцентный анализ / Под ред. М.А. Константиновой-Шлэзингер. – М., 1961.
- Скальный А.В. Микроэлементозы человека: диагностика и лечение. – М., 1999.
- Скальный А.В., Агаджанян Н.А. Химичні елементи в навоколишнім середовищі й екологічний портрет людини. – М., 2001.
- Калюжна Л.Д. Структура волосся. // Les Nouvelles Esthetiques Україна. – 2000. – № 2. – С. 6-9.
- Дегода В.Я., Козут Я.П., Свечнікова О.С. Люмінесценція фібрилярних біополімерів (волосся людини) // Вісн. Київ. ун-ту: Сер. Фізика. – 2005. – № 7. – С. 56–57.
- Дегода В.Я., Козут Я.П., Свечнікова О.С. Особливості дослідження люмінесценції кератинових фібрилярних біополімерів // Сучасні проблеми молекулярної фізики. – 2006.
- Degoda V., Svechnikova O. The peculiarities of the research on human hair luminescence // Spectroscopy in special applications(SSA'2003): Abstr. Intern. Sci. and pract. Conf., Kyiv, 2003. – К., 2003.
- Макаренко О.В. Методичні рекомендації до виконання практикуму з колориметрії. – К., 2005.
- Корбет Д.Ф. Химия синтетических красителей. – Л., 1977.
- Скорбина Е.А. Разработка технологии получения и исследование биологической активности меланинодержущих препаратов: Автореф. ...канд. биол. наук. – Ставрополь, 2005.
- Павлов С.А. Краски для волос: колористика крашения, оптические и потребительские свойства. – Режим доступу: <http://www.2D-Systems-Pharma.html> – Заголовок з екрану.
- Макаренко О.В. Основи колориметрії. – К., 2007.
- Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. – М., 1988.
- Ленинджер А. Основы биохимии: Т. 1 / Пер. с англ. – М., 1985.

Л. Булавін, акад. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Д. Гаврюшенко, канд. фіз.-мат. наук, доц.,
В. Сисоєв, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
П. Якунов, студ.

ПРОСТОРОВИЙ РОЗПОДІЛ КОМПОНЕНТІВ БІНАРНОГО РОЗЧИНУ У ПЛОСЬКІЙ ПОРІ З ЕКСПОНЕНЦІАЛЬНИМ ПРИСТІНКОВИМ ПОТЕНЦІАЛОМ

Для розрахунку концентрації бінарного розчину розглянуто ґратчасту модель рідини. Побудовано розклад потенціалу зовнішнього поля у функціональний ряд Тейлора, унаслідок чого було отримано розклад за прямими кореляційними функціями усіх порядків. Побудовано розв'язок одержаного диференціального рівняння для плоскопаралельної пори з експоненціальним пристінковим потенціалом.

The liquid lattice model has been examined to calculate binary solution component concentration. An external field potential expansion in a functional Taylor series has been constructed to obtain an expansion on the direct correlation functions of all orders. A solution of the differential equation for flatparallel pore with an exponential wall potential has been obtained.

Важливим результатом розвитку статистичної фізики є можливість дати кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл можливих критичних точок. Стан такої системи можна повністю задати набором інтенсивних параметрів, жодний з яких не описує розмірів системи або форми поверхні, що її обмежує, і загальною кількістю частинок $N = N_A + N_B$, де N_A та N_B – кількість частинок виду "А" та "В" відповідно. Проте очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Можна виділити дві основних причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з наявністю зовнішніх полів $u(\vec{r})$, а друга – з наявністю стінок, що обмежують систему.

Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають у розбитті її на достатньо тонкі шари між двома еквіпотенційними поверхнями, і записі відповідних термодинамічних потенціалів такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [0]. Базуючись на цьому підході, для хімічного потенціалу однокомпонентної системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна одержати відому класичну формулу [0]:

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}), \quad (1)$$

де μ_0 – хімічний потенціал системи у відсутності зовнішнього поля.

Зрозуміло, що даний підхід є локальним у тому розумінні, що ми розглядаємо термодинамічні потенціали системи як функції чисельної густини замість того, що б розглядати їх як відповідні функціонали. Це призводить до того, що ми втрачаємо інформацію про "колективну" поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описі властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду.

Із метою створення послідовної термодинамічної теорії, яка описує поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, нами був запропонований фундаментальний підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару між еквіпотенційними поверхнями не у відповідні термодинамічні потенціали, а в гамільтоніан системи [0]. У цьому випадку замість виразу (1) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{cor}(\vec{r}), \quad (2)$$

де $\Delta\mu_{cor}$ – внесок від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду.

У роботі [0] запропонований у [0] формалізм було узагальнено на випадок двокомпонентної системи. Зокрема, для опису термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо ґратчасту модель рідини, у рамках якої молекули роз-

чину перебувають у вузлах ґратки, причому загальна кількість частинок N збігається з кількістю вузлів ґратки N' :

$$N = N' = N_A + N_B. \quad (3)$$

Очевидно, що відсутність незайнятих вузлів ґратки ("третього компоненту розчину", тобто незайнятих частинками вузлів ґратки – дірок) відповідає випадку достатньо стиснутої рідини. Прості розрахунки вказують на те, що саме така ситуація має місце у випадку т. зв. випадкового щільного пакування частинок системи, що має місце, зокрема, для рідини в наноб'єктах, таких як карбонові нанотрубки та фулерени.

Для зручності розгляду розіб'ємо об'єм системи на шари товщиною l , перпендикулярні лінії дії зовнішньої сили, геометрія яких визначається формою еквіпотенціальних поверхонь зовнішнього поля. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді

$$H = H'_0 + \sum_{i=1}^M (N_A^i u_A^i + N_B^i u_B^i), \quad (4)$$

де H'_0 – частина гамільтоніана, яка описує міжчастинкову взаємодію, M – кількість шарів, N_A^i та N_B^i – кількість частинок виду "А" та "В" відповідно у шарі з номером i , u_A^i та u_B^i – потенціальна енергія частинок виду "А" та "В" у зовнішньому полі в цьому шарі. Введемо концентрацію компоненту "В" в i -му шарі x_i :

$$x_i = \frac{N_B^i}{N^i}, \quad (5)$$

де $N^i = \frac{N}{M}$ – загальна кількість частинок у i -му шарі.

Зазначимо, що завдяки накладанню умови (3) N^i залежить лише від зовнішнього поля, а саме від геометрії еквіпотенціальних поверхонь, і не залежить від просторового розподілу концентрації. У цьому випадку вираз (4) можна подати у вигляді

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \quad (6)$$

де

$$H_0 = H'_0 + \sum_{i=1}^M N_i u_A^i, \quad u_{BA}^i = \frac{u_B^i - u_A^i}{N_i}.$$

Для спрощення розгляду далі будемо розглядати систему з кубичною решіткою, у якій уздовж осі Oz діє зовнішнє поле $u(z)$. Крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому z може змінюватись у межах

$[-L, L]$. Така ситуація реалізується в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоскостеми паралельними стінками, біля яких діє прискінковий потенціал, за відсутності гравітаційного поля. У цьому випадку вираз (6) набуває вигляду

$$H = H_0 + \sum_i u_{BA}^i x_i, \quad (7)$$

де в даному випадку

$$u_{BA}^i = \frac{u_B^i - u_A^i}{N_i},$$

де $\beta = 1/kT$.

Розглядаючи фізично нескінченно тонкі шари як математично нескінченно малі, як це прийнято робити в польових теоріях неоднорідних систем, розкладемо потенціал зовнішнього поля $u_{BA}(z)$ у функціональний

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(z) = & \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) + \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \\ & + \frac{1}{2!} [\Delta x(z)]^2 \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) + \\ & + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] [\Delta x(z_2) - \Delta x(z)] + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

де для відхилення концентрації було записано формальний вираз

$$\Delta x(z_1) = \Delta x(z) + [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)]. \quad (10)$$

Ряд (9) збігається завдяки обмеженості інтегралів $\int_{-L}^L dz_1 (x(z_1) - x^0(z_1))$ [0]. Зауважимо, що у виразі (9) $C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1})$ – відповідні прямі кореляційні функції однорідної системи у відсутності зовнішнього поля, симетричні відносно перестановки їхніх аргументів.

Таким чином, застосовуючи розвинену в роботі [0] процедуру для опису однокомпонентних систем, для $u_{BA}(z)$ отримаємо вираз, аналогічний виразу (2):

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_{cor}(z) = & \frac{1}{2} \frac{d^2 \Delta x(z)}{dz^2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{d \Delta x(z)}{dz} \right)^2 \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z)(z_2 - z) + \\ & + \frac{d \Delta x(z)}{dz} \left[\int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z) + \right. \\ & \left. + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z) \right] + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Оскільки в околі точки розшарування на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [0], $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$, де δ – відповідний критичний індекс, то зрозуміло, що нульові моменти прямих кореляційних функцій порядку п'ять і більше, розбігаються в самій критичній точці, тому ряд (12) розбігається.

$N_l = N \frac{2L}{l} - \text{const}$ – кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною l .

Для подальшого опису системи за аналогією з теорією рідин введемо пряму кореляційну функцію s -го порядку "концентрація–концентрація" відповідних шарів розчину з урахуванням δ -подібних особливостей $C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1})$ [0]:

$$C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1}) = \frac{\delta^{s-1} (\beta u_{BA}(z))}{\delta x(z_1) \dots \delta x(z_{s-1})} \Big|_{x(z_1)=x^0(z_1), \dots, x(z_{s-1})=x^0(z_{s-1})}, \quad (8)$$

ряд Тейлора [0] за відхиленнями $\Delta x(z) = x(z) - x^0(z)$ концентрації $x(z)$ від її значення $x^0(z)$ за відсутності зовнішнього поля, з урахуванням виразу (8) отримаємо:

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta \mu_{cor}(z), \quad (11)$$

де $\Delta \mu_{cor}$ – внесок у різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів. Для випадку достатньо плавної просторової зміни концентрації $\Delta x(z)$ на відстанях порядку радіуса дії міжмолекулярних сил далеко від критичної точки (саме в цьому випадку "радіус дії" прямих кореляційних функцій має порядок радіуса дії міжмолекулярних сил), $\Delta x(z_1) - \Delta x(z)$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями $(z_1 - z)$, і тоді вираз для $\Delta \mu_{cor}$ можна подати у вигляді:

Для оцінки внеску кореляційних доданків $\Delta \mu_{cor}(z)$ розглянемо випадок, коли в системі поблизу стінок діють сили притягання (відштовхування), потенціал яких промодельовано таким виразом:

$$\begin{aligned} u_A(z) &= N_l (B_{A1} + B_{A2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{ch} skz + N_l (B_{A1} - B_{A2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{sh} kz, \\ u_B(z) &= N_l (B_{B1} + B_{B2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{ch} skz + N_l (B_{B1} - B_{B2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{sh} kz, \end{aligned} \quad (13)$$

де B_{A1} (B_{B1}) та B_{A2} (B_{B2}) – амплітуди пристінкових потенціалів на лівій і правій межах пори для речовин А та В відповідно. Очевидно, що додатні значення амплітуд відповідають силам відштовхування, від’ємні – притягання), k^{-1} – ефективний радіус дії цих сил. Необхідно зауважити, що значення цих сталих залежать як від природи рідини (і від наявності домішок) і матеріалу стінки, що обмежує об’єм, так і від стану поверхні – якості її механічної обробки, чистоти поверхні, ступені

створення дефектів унаслідок радіаційного опромінення тощо [0]. Завдяки останнім факторам вона може змінюватися в дуже широких межах навіть для тієї ж самої речовини, тому точних даних щодо значення цих сталих для даної речовини не існує. Тоді в наближенні плавної неоднорідності [0], враховуючи лише перший доданок ряду (12), можна отримати диференціальне рівняння відносно $\Delta x(z)$ [0]:

$$\frac{d^2 \Delta x}{dz^2} - \kappa^2 \Delta x = A \left(\lambda + (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{ch} skz + (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-k(L-z)} \operatorname{sh} kz \right), \quad (14)$$

де $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2\xi}}$, ξ – радіус кореляції, $B_{BA1} = \frac{B_{B1} - B_{A1}}{N_l}$,

$B_{BA2} = \frac{B_{B2} - B_{A2}}{N_l}$, $A = A(\xi)$ – стала, що залежить від

параметрів критичної точки даного розчину, λ – стала, значення якої визначається з т. зв. умови ізоперимет-

ризму – постійності кількості частинок у системі. Зауважимо, що накладання на розв’язок рівняння (14) цієї додаткової умови пов’язано з необхідністю завдання хімічного потенціалу однорідної системи. Розв’язок рівняння (14) має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta x(z) &= -A (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-kL} \frac{k}{\kappa k^2 - \kappa^2} \frac{1}{\operatorname{sh} kL} \operatorname{ch} kz - A (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-kL} \frac{k}{\kappa k^2 - \kappa^2} \frac{1}{\operatorname{ch} kL} \operatorname{sh} kz + \\ &+ A (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-kL} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{ch} kz + A (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-kL} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{sh} kz + \\ &+ A (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-kL} \frac{1}{k \kappa^2 L} \operatorname{sh} kL. \end{aligned} \quad (15)$$

На рис. 1 наведено просторовий розподіл концентрації модельного бінарного розчину $\Delta x(z)$ при різних значеннях радіуса кореляції ξ та амплітуди пристінко-

вого потенціалу B_{BA} (рис. 1,а відповідає випадку симетричного пристінкового потенціалу).

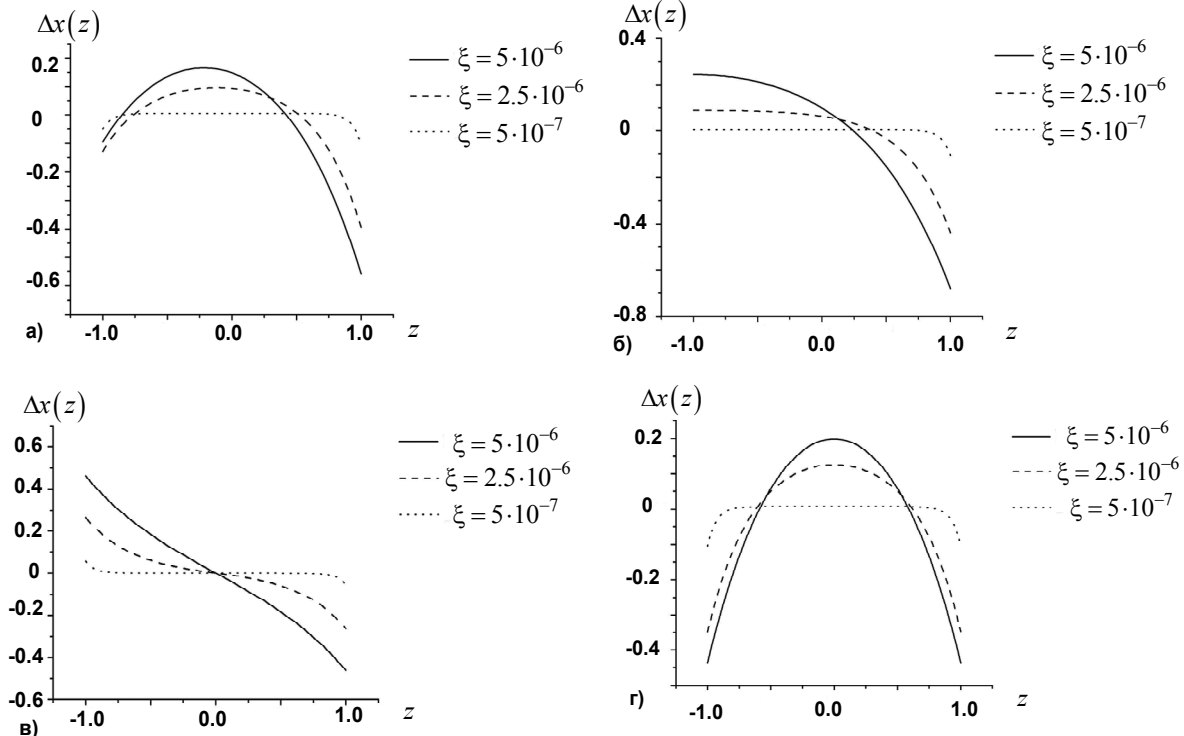


Рис. 1. Залежність концентрації $\Delta x(z)$ бінарного розчину за різних значень ξ . $L = 10^{-5}$ м, $k = 10^{10}$ м⁻¹: а) $B_{BA1} = 10^{-27}$ Дж, $B_{BA2} = 0.5 \cdot 10^{-27}$ Дж; б) $B_{BA1} = 10^{-27}$ Дж, $B_{BA2} = 0$; в) $B_{BA1} = 0.5 \cdot 10^{-27}$ Дж, $B_{BA2} = -0.5 \cdot 10^{-27}$ Дж; г) $B_{BA1} = B_{BA2} = 10^{-27}$

Аналіз отриманих виразів вказує на те, що далеко від критичної точки профілі концентрації рідини збігаються з внутрішнім розв'язком рівняння (1), який відповідає локальному наближенню, тобто лише на відстанях порядку радіуса дії поверхневих сил мають місце відхилення концентрації від середнього значення, у всьому ж об'ємі системи концентрація розчину дорівнює середній. Однак при наближенні до критичної точки сингулярно збурений доданок починає відігравати усе більшу роль і зміна концентрації розчину відбувається в більшій частині об'єму, тобто характерною відстанню, на якій відбуваються суттєві зміни концентрації, є вже не радіус дії поверхневих сил, а радіус кореляції системи ξ .

Одержаний розв'язок ізопериметричної задачі дозволяє досліджувати термодинамічні властивості речовини у пристінковому шарі та порівнювати їх з властивостями рідини в об'ємній фазі. Суттєва зміна концентрації (більше 30 % усередині об'єму в околі критичної точки) повинна призвести до відповідних явищ, що спостерігаються експериментально, навіть на молекулярному рівні. Зокрема, результати експерименту з пропускання повільних нейтронів [0], демонструють суттєву (більше 10 %) залежність гравітаційного ефекту в розчині етану від розмірів системи. Аналіз отриманих у [0] результатів вказує на те, що критичні індекси, які обраховуються за дослідними даними, не змінюються при врахуванні кореляційних ефектів. Але амплітуди масштабних законів, які розраховуються на основі дослідних даних, суттєво залежать від розмірів камери. Важливо зазначити, що розглянута поведінка бінарного розчину

якісно збігається з поведінкою індивідуальних рідин в околі критичної точки рідина–пара.

Отримані результати можуть використовуватись при експериментальному дослідженні термодинамічних властивостей багатокомпонентних флюїдів поблизу критичної точки.

1. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78 (11). – С. 2039-2042. 2. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Розрахунок розподілу компонентів бінарної суміші в обмеженій системі // УФЖ. – 2007. – Т. 52 (10). – С. 933-938. 3. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Плотность неоднородной жидкости во внешнем поле // ДАН України. – 1997. – № 7. 4. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70 (3). – С. 559-561. 5. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М., Якунов П.А. Розрахунок просторового розподілу компонентів бінарної суміші в плоскій порі з несиметричним пристінковим потенціалом // ДАН України. – 2008. – № 8. – С. 78-83. 6. Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б. Парциальная численная плотность C_2H_6 в системе $CO_2-C_2H_6$ // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 81 (85). – С. 910-920. 7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Мулле В.М. Поверхностные силы. – М., 1987. 8. Лаврентьев М.А., Люстерник Л.А. Курс вариационного исчисления. – М.-Л., 1950. 9. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – М., 1964. 10. Леви П. Конкретные проблемы функционального анализа. – М., 1967. 11. Монстер А. Химическая термодинамика. – М., 1971. 12. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М., 1982. 13. Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M. Density profile of liquid in finite-size systems // J. Mol. Liquids. – 2003. – Vol. 105(2). – P. 127-130.

Надійшла до редколегії 24.02.07

УДК 548.4; 548.0:539.3.8

В. Макара, д-р фіз.-мат. наук,
Л. Стебленко, д-р фіз.-мат. наук,
А. Курилюк, асп., О. Коплак, асп.,
С. Науменко, пров. інж.,
Ю. Кобзар, канд. фіз.-мат. наук,
В. Дегода, д-р фіз.-мат. наук,
Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук

ЗМІНА ХАРАКТЕРУ РЕЛАКСАЦІЇ МАГНІТОМЕХАНІЧНОГО ЕФЕКТУ В УМОВАХ КОМБІНОВАНОГО ВПЛИВУ МАГНІТНОЇ ТА ВАКУУМНОЇ ОБРОБОК

Встановлено зміну мікротвердості кристалів кремнію при вакуумній обробці. Показано, що вакуумну обробку можна використовувати як фактор управління характером релаксації магнітомеханічного ефекту (стимульовані магнітним полем зміни мікротвердості). Встановлено, що релаксація магнітомеханічного ефекту сповільнюється в присутності вакууму, при цьому кінетика релаксації залежить від послідовності комбінування вакуумної та магнітної обробки. Запропоновано фізичні механізми, що пояснюють природу виявлених ефектів на основі уявлень про вплив вакуумної обробки і слабого постійного магнітного поля на підсистему структурних дефектів та їхніх комплексів.

The microhardness changes of silicon crystals at vacuum treatment are established. It has been shown that the vacuum treatment can also be used as a way to control the relaxation of magnetomechanical effect (the effect of microhardness change stimulated by the action of a magnetic field). It has been found that the relaxation of magnetomechanical effect is slowed down at vacuum exposure, thus kinetics of relaxation depends on sequence of vacuum and magnetic treatments. The physical mechanisms explaining the revealed effects on the basis of representations about influence vacuum treatment and a weak constant magnetic field on a subsystem of structural defects and their complexes are offered.

Вступ. Спираючись на приведені в літературі [3, 7, 8, 11, 18, 19, 21] модельні уявлення та докази, що стосуються впливу слабких магнітних полів (МП) на немагнітні матеріали, можна припустити, що МП стимулює синглет-триплетні переходи термічно збуджених зв'язків у комплексах точкових дефектів (КТД) і викликає, таким чином, зміну стану (атомної конфігурації) домішок. Дія МП зводиться до того, що середня енергія

зв'язку в КТД зменшується, хімічні зв'язки розриваються. Вважається, що процеси структурної релаксації, які мають спінову природу і де задіяні нанокластери структурних дефектів, викликають виявлену в цілому ряді немагнітних матеріалів, зокрема у кремнії, зміну фізичних характеристик.

У ході проведених нами раніше досліджень [13, 14] було встановлено, що під впливом слабого магнітного

© Макара В., Стебленко Л., Курилюк А., Коплак О.,
Науменко С., Кобзар Ю., Дегода В., Весна Г., 2008

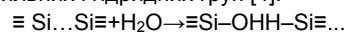
поля в кристалах кремнію спостерігається ефект зміни мікротвердості, який ми класифікували як магнітомеханічний ефект (ММЕ). Було виявлено, що зі збільшенням часу, що пройшов після завершення магнітної обробки (МО) кристалів Si, ММЕ релаксує, а мікротвердість набуває вихідних (еталонних) значень. У нашій роботі [16] було виявлено, що обробка кристалів кремнію, яка, після завершення дії МП, здійснювалась із залученням водних і хімічних розчинів, впливає на швидкість релаксації ММЕ, викликаючи його пролонгацію.

Результати, отримані в літературі [12], а також в нашій роботі [16], свідчать про те, що на магнітоактивованій поверхні підсилюється протікання процесів адсорбції. Отже, як було нами показано в [16], величина зміни мікротвердості H може бути безпосередньо використана як індикатор для кількісної характеристики зміни сорбційних властивостей поверхні кристалів кремнію в результаті магнітного впливу.

Згідно з літературними даними [2, 6] до зростання хімічної активності та посилення адсорбційної здатності поверхневих шарів Si приводить не тільки магнітна, але й вакуумна обробка. Зупинимось на цьому питанні трохи детальніше. Як зазначається в [2], структурні дефекти поверхні часто виступають в ролі активних центрів адсорбції й каталізу. При цьому важливу роль відіграє зарядовий стан дефекту, тому що міцність адсорбційного зв'язку виявляється різною на зарядженому і нейтральному дефекті. Автори [2] вказують на те, що хемосорбована частинка, що є дефектом поверхні, здатна захопити електрон або вільну дірку, переходячи з електрично нейтрального в заряджений стан. При цьому електрон або дірка, які захоплюються, залучаються до участі в хемосорбційному зв'язку. Характерно, що заряджена і нейтральна форми відрізняються міцністю хемосорбційного зв'язку, тобто теплою адсорбції. Заряджена форма адсорбційного зв'язку завжди міцніша, ніж нейтральна, і в певних випадках є необоротною формою. Як зазначається в [2], під час відкачування зразка у вакуумі з поверхні зразка знімають нейтральну форму адсорбції, у той час як заряджена форма практично залишається на поверхні (сходить з неї досить повільно). Десорбція частинки, що перебуває в зарядженому стані, являє собою акт, при якому електрон або дірка, локалізовані на хемосорбованій частинці, делокалізуються, а сама частинка стає нейтральною й залишає поверхню. Складність такої делокалізації електрона (дірки), тобто нейтралізації зарядженої частинки, і приводить до того, що заряджена форма хемосорбції виступає в ролі практично необоротної форми.

У [2] наведено цікаві дані про адсорбцію кисню на поверхні Cd у полі гамма-опромінення Co^{60} . Попередній прогрів зразків Cd у вакуумі збільшував адсорбційну здатність поверхні Cd без опромінення, але зменшував її відносну зміну при опроміненні. Як ми вже відзначали, у дослідженнях, проведених нами раніше, було з'ясовано, що характер релаксації ММЕ змінюється при протіканні процесів адсорбції водних і хімічних розчинів на магнітоактивованій поверхні кремнію. У даній роботі наші попередні дослідження були продовжені. Стало цікаво інтерес виявити й інші фактори та можливості впливу на час і характер релаксації ММЕ. Висновки,

зроблені авторами роботи [2], дозволили нам припустити, що дія такого фактора як прогрів зразків кремнію у вакуумі приведе до посилення адсорбційної здатності його поверхні. Як відомо, у структуру поверхні кремнію, точніше, у структуру поверхневого окисного шару, що завжди присутній на поверхні, входять молекули води. Інтенсифікація ходу адсорбційних процесів на поверхні кремнію при вакуумній відкачці, імовірно, може привести до наступних наслідків. При взаємодії молекул H_2O з кисневими вакансіями оксидної плівки можливе утворення гідроксильних і гідридних груп [4]:



Подібні процеси дегідратації та розпаду молекул води приводять до появи зарядженої форми хемосорбційного зв'язку на поверхні Si [2]. Отже, вакуумна обробка (ВО), подібно до МО, підсилює адсорбційну здатність поверхні кремнію. У зв'язку з цим, ми вважали за доцільне з'ясувати можливу роль вакуумної обробки в характері релаксації ММЕ в кристалах кремнію. Останнє й слугувало метою даної роботи.

Методика. У роботі використовували зразки кремнію n -типу провідності з питомим опором $\rho = 4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, вирощені по методу Чохральського. Експериментальна методика складалася з наступних етапів. Зразки кремнію ділились на три партії. Перша партія зразків Si піддавалася вакуумній обробці (ВО), що здійснювалась у вакуумній камері при тиску $P = 10^{-2} + 10^{-1} \text{ мм.рт.ст.}$ протягом 3 і 8 діб. Після вилучення зразків з вакуумної камери на мікротвердомірі ПМТ-3 проводилися виміри мікротвердості та розраховувалася відносна мікротвердість (величина, на яку змінювалася мікротвердість зразків кремнію після ВО щодо контрольних (еталонних) зразків Si, які не піддавалися ВО). Значення мікротвердості оцінювалося з точністю 4 %. Друга і третя партія зразків піддавалися комбінованій дії двох обробок – вакуумної та магнітної. Магнітна обробка зразків другої та третьої партій здійснювалась в постійному магнітному полі з індукцією $B \approx 0,17 \text{ Тл}$. При цьому в другій партії зразків Si послідовність обробки була такою: "ВО + МО", а в третій партії відповідно – "МО + ВО". Після завершення подвійних обробок, розраховувалася відносна зміна мікротвердості при дії комбінованих обробок по відношенню до мікротвердості контрольних зразків.

Експериментальні результати та їх обговорення. Отримані експериментальні результати дозволили нам встановити ряд цікавих закономірностей у поведінці мікромеханічних характеристик (індикатором яких виступала мікротвердість) як при самостійному впливі вакуумної обробки на зразки Si, так і при комбінуванні вакуумного впливу й магнітної дії. Як видно з рис. 1, витримка зразків у вакуумі приводить до ефекту зменшення мікротвердості. При цьому зі збільшенням часу вакуумної обробки спостерігається зростання зазначеного ефекту. Наприклад, якщо при триденній ВО відносна мікротвердість становила величину $\sim 13 \%$, то при восьмиденній ВО відносна мікротвердість досягала значень $\sim 19 \%$. При цьому ефект зменшення мікротвердості, викликаний ВО, зберігався постійним протягом тривалого часу (~ 60 діб).

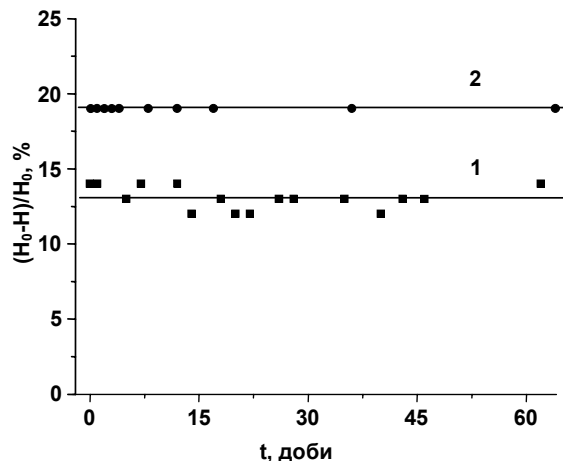


Рис. 1. Залежність відносної мікротвердості зразків кремнію від часу, що пройшов після завершення обробки у вакуумі: H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si; H – мікротвердість зразків Si після обробки у вакуумі; час ВО: $t_1 = 3$ доби (1), $t_2 = 8$ діб (2)

Зупинимося коротко на результатах, що стосуються комбінованих, тобто подвійних обробок (вакуумної та магнітної). В обох випадках – і коли ВО передувала МО, і коли після завершення МО зразки Si піддавалися ВО, спостерігалися, практично, однакові зміни у величині ММЕ одразу після завершення зазначених обробок. Водночас у характері релаксації ММЕ в зазначених ви-

падках спостерігалися відмінності. Для проведення аналізу отриманих результатів нагадаємо, що виявлений нами раніше [13, 14] ММЕ в умовах нашого експерименту досягав відразу після завершення МО максимальних значень (23 %), після чого величина ММЕ швидко зменшувалася і через 5 год ММЕ повністю релаксував (рис. 2).

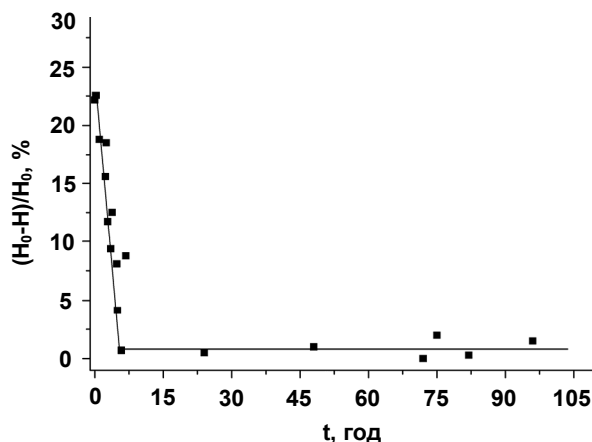


Рис. 2. Зміна стимульованої магнітною дією відносної мікротвердості (ММЕ) від часу, що пройшов після завершення магнітної обробки. Індукція постійного магнітного поля $B = 0,17$ Тл, час МО $t_{MO} = 7$ діб.
 H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si;
 H – мікротвердість зразків Si після магнітної обробки

Як видно з отриманих у даній роботі результатів (рис. 3 а, б), подвійні обробки ("ВО + МО") і ("МО + ВО") практично не впливали на початкову величину ефекту зміни мікротвердості, що в даних двох випадках досягав тих самих значень, що й при самостійній дії МО, тобто ~ 23 %. Водночас комбіновані обробки, як ми вже відзначали, позначалися на характері релаксації ММЕ. Залежності, представлені на рис.3 (а, б), свідчать про те, що ММЕ релаксував після подвійних обробок пові-

льніше. Наприклад, час повної релаксації ММЕ становив ~ 7 діб після обробки ("ВО + МО") (рис. 3,а), а після подвійної обробки, що проводилася у зворотній послідовності ("МО+ВО") (рис. 3,б), відповідно ~ 21 добу, після чого релаксація ММЕ гальмувалася і протягом тривалого часу (~ 60 діб) в обох випадках спостерігався деякий фіксований (залишковий) ефект зміни мікротвердості. "Залишковий" ефект становив 11 ± 13 %.

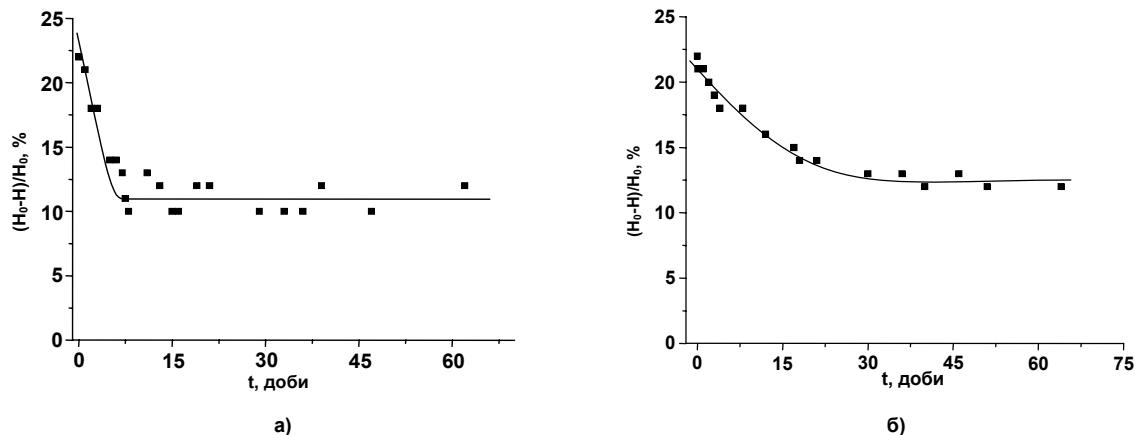


Рис. 3. Залежність відносної мікротвердості зразків кремнію від часу, що пройшов після завершення подвійної обробки: "BO+MO" (а); "MO+BO" (б). H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si; H – мікротвердість зразків Si після подвійної обробки; час вакуумної обробки $t_{\text{во}} = 3$ доби

Порівняння залежностей, представлених на рис.2 і 3, із залежністю (1), представленою на рис.1, показує, що залишковий ефект відносної мікротвердості, який спостерігається після завершення процесу релаксації ММЕ, по абсолютній величині збігається з величиною ефекту, викликаного однією лише ВО.

Отже, комбіновані обробки, незалежно від послідовності їхнього проведення, приводять до пролонгації ММЕ. При цьому, як ми вже відзначали, у випадку, коли ВО здійснювалася після МО релаксація ММЕ тривала довше ($t_{\text{рел.}} \approx 21$ доба) у порівнянні з випадком, коли ВО передувала МО ($t_{\text{рел.}} \approx 7$ діб).

Розглянемо можливі фізичні механізми, які лежать у основі виявлених ефектів. Насамперед, з'ясуємо причини зменшення мікротвердості в результаті ВО. При нормальних умовах кисень при адсорбції на атомарно чистій поверхні (АЧП) кремнію утворює аморфний шар SiO_x , що складається з різних сполук і змінює спектр поверхневих електронних станів (ПЕС) [4]. Природна нетермічна окисна плівка, що формується на поверхні кремнію, як правило, має товщину ~ 3 нм. Отже, поверхня кремнію покрита шаром природного окислу, на якому адсорбуються 3–4 моношарів води. Окисні плівки сильно насичені молекулами води, гідроксильними і гідридними групами, які різними способами входять у їх склад. Вода може бути зв'язана з атомами Si координаційними зв'язками, крім того, наявні молекули води пов'язані з гідратованими поверхнями c-Si водневими зв'язками. При вивченні окислів на поверхні c-Si встановлено, що стехіометрія природного окислу, на відміну від окислу, отриманого термічним шляхом, відрізняється від очікуваного SiO_2 і відповідає формулі $\text{Si}_{1,2}\text{O}$. Природні окисні покриття реальної поверхні c-Si являють собою аморфні плівки, утворені повним і неповним тетраедрами SiO_x ($1 < x \leq 4$), а їхня товщина залежить від часу та умов експозиції на повітрі. Багатофазність поверхонь c-Si після зберігання на повітрі добре вивчена в [5, 6, 10, 20]. У деяких роботах зазначається присутність у тонкоплівкових окисних покриттях, товщиною $20 \div 30$ Å як SiO_2 , так і SiO_x фаз. Усі поверхні кремнію містять також забруднення вуглецю і фтору, які потрапляють на поверхню під час механічних обробок і хімічному травленні. Таким чином, реальна поверхня c-Si, експонована протягом тривалого часу на повітрі, не є гомогенною, вона містить аморфні тонкоплівочні покриття з окислів кремнію й адсорбатів.

Надзвичайно цікавим і показовим є експериментальний факт, пов'язаний з вимірами товщини окисних плівок металів у вакуумі та на повітрі. Отримані авторами роботи

[1] результати вказують на те, що товщини плівок у вакуумі та на повітрі відрізняються. Товщина плівок у вакуумі за даними електронографічних і оптичних досліджень виявилася меншою. При електронографічних дослідженнях (тобто в умовах вимірювань у вакуумі) товщина окисної плівки на різних металах становила ~ 10 Å. По оптичних вимірюваннях поверхні відразу після взаємодії поверхні металів з повітрям товщина плівок становила ~ 20 Å. Автори роботи [1] припускають, що в першому випадку вони мали справу, власне, з окисною плівкою, а в другому випадку – з тією ж окисною плівкою та з полімолекулярним шаром, що, імовірно, складається з адсорбційної плівки молекулярного кисню й слідів води. Відновлення після вакууму атмосферного тиску приводить до збільшення слабосорбованої плівки, хоча, як зазначається в [1], хімічно зв'язана плівка також стає товщою. Таким чином, відповідно до висновків, зроблених авторами [1], поряд із хімічною адсорбцією існує полімолекулярна адсорбція. Автори [1] припускають також, що при високих тисках повітря на поверхні металу існує крім хімічної окисної плівки також і помітна слабозв'язана плівка, що складається, головним чином, з молекулярного кисню. Це означає, що у відповідних окислах кисень існує у вигляді молекулярного іона. Безпосереднім джерелом молекулярних іонів кисню в окислах є, імовірно, адсорбційні плівки молекулярного кисню. Апроксимуючи вищезгадані результати, отримані авторами роботи [1], на наші експериментальні умови, можна зробити такі висновки.

Витримка зразків у вакуумі приводить до дисоціації (або випаровування) адсорбційної (піролітичної) плівки SiO_2 . При цьому, дисоціюють кремній-кисневі зв'язки Si-O, які входять до складу піролітичної плівки. Дисоціація кремній-кисневих зв'язків у адсорбційній плівці можлива, оскільки адсорбційні зв'язки Si-O у піролітичній плівці є метастабільними, на відміну від хімічних зв'язків Si-O у плівці термічного (хімічного) окислу.

Наші попередні дослідження [15] підтвердили, що в результаті ВО зменшується концентрація Si-O зв'язків і зникає окисна фаза. Не виключено, що зафіксований нами в [15] розпад Si-O зв'язків приводить до збільшення концентрації вільних ненасичених зв'язків. Останнє сприяє подальшому ходу адсорбційних процесів за участі молекул газової атмосфери вакуумної камери [2, 6]. Відповідно до [6], основними адсорбційноактивними компонентами для поверхонь c-Si, які перебувають у вакуумній камері при кімнатних температурах, є такі компоненти атмосфери залишкових газів, як моноокис вуглецю (CO), молекулярний кисень (O_2), водяна пара (H_2O), метан (CH_4). Автори [6] відзначають, що в результаті вакуумного відкачування реальний поверхневий

шар на кремнії являє собою аморфну суміш окислу кремнію SiO_x і атомів вуглецю. В атмосфері залишкових газів вакуумної камери поверхня $\text{c-Si} \{111\}$ "пасивується" шаром $\alpha\text{-Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$. Тобто, фактично, згідно з [6], маємо справу з аморфною системою $\text{Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$. Таким чином, в умовах вакууму характерним є формування вуглецево-кисневих покриттів адсорбатів. Товщина моношарового покриття $\text{Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$ дорівнює $\sim 0,25$ нм.

Отже, очищення поверхні кремнію, покритої природним окислом SiO_2 у вакуумній камері, пов'язано, по-перше, з деструкцією окислу, а по-друге, з пасивацією обірваних зв'язків компонентами залишкових газів.

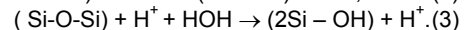
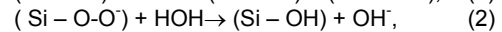
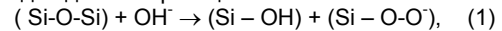
З'ясуємо, як вищезгадані процеси, що протікають на поверхні Si у вакуумі, пов'язані з виявленням у нашій роботі ефектом зменшення мікротвердості після витримки зразків кремнію у вакуумній камері. Зменшення мікротвердості Si після ВО може бути обумовлено зменшенням товщини поверхневої окисної плівки. Причиною такого зменшення є випаровування у вакуумі слідів води та дисоціація в адсорбованих плівках молекулярного кисню. Наші додаткові дослідження підтвердили припущення про зменшення товщини окисного покриття на поверхні Si . Вимірювання товщини окисної плівки, виконане двома різними методами – методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) в умовах вакууму й методом еліпсометрії на повітрі, дає різні значення товщини окисного шару. Наприклад, товщина окисного покриття на поверхні кремнію після вимірювання у вакуумі становила величину $h \approx 0,9$ нм, після вимірів на повітрі, відповідно, $h \approx 5,7$ нм.

Не виключено, що зменшення мікротвердості, яке спостерігалось нами після ВО (див. рис. 1), пов'язане не тільки зі зменшенням товщини окисної плівки при ВО, але й з наступною обставиною. Шар $\text{Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}/\text{Si}$, що утворився в атмосфері залишкових газів вакуумної камери, є менш твердим у порівнянні з дисоційованою при вакуумній обробці природною окисною плівкою. Отже, отримані нами результати можуть бути пов'язані з утворенням вуглецево-кисневих покриттів, твердість яких менше, ніж твердість реальної поверхні кремнію, що формується не у вакуумному, а в кисневому середовищі.

Крім описаних вище процесів дисоціації окисної піролітичної плівки (розпаду зв'язків Si-O) і пасивації обірваних зв'язків Si цілком можливим є протікання на активованій у вакуумній камері поверхні міждефектних реакцій. Відповідно до наших більш ранніх результатів [15] можна припустити, що вивільнені при дисоціації кремній-кисневих зв'язків (Si-O) атоми кисню і кремнію вступають у реакції з власними точковими дефектами. Наприклад, атоми кисню, взаємодіючи з вакансіями, утворюють "нові" комплекси точкових дефектів (КТД), а саме, комплекси O-V . "Відхід" вакансій (з утворенням і рухом яких, як відомо, зв'язують зони стиснення в кристалі) у "нові" КТД приводить, на наш погляд, до зменшення внутрішніх мікронапружень, і відповідно, до зниження мікротвердості.

Не виключені також реакції з азотом, який міститься в зразках Si . Результати досліджень, представлені в [15] вказують на те, що концентрація азоту після тривалої ВО ($t_{\text{BO}}=14$ діб) зменшується до нуля. Відомо [4], що азот утворює з атомами кремнію стійке хімічне з'єднання Si_3N_4 , у реакціях з азотом можуть брати участь міжвузлові атоми кремнію. Останнє також сприяє зниженню внутрішніх напружень і зменшенню мікротвердості. Відомо також [4], що домішка азоту в кремнії – це домішка заміщення, яка приводить до зменшення постійної решітки, а отже, породжує напруження стиснення. Тому, зв'язок кремнію з домішкою азоту в заміщенні може приводити до зниження внутрішніх напружень стиснення і, відповідно, до зменшення мікротвердості.

Зупинимося детальніше ще на одному можливому механізмі зменшення мікротвердості після ВО. Цей механізм пов'язаний з ростом гідрофільності поверхні Si (зазначимо, що Si зазвичай є гідрофобним). Для одержання гідрофільних поверхонь кремнієвих пластин з метою досягнення максимальної сили зв'язку, поверхню Si активують не лише в МП [12, 16], але й за допомогою інших обробок, зокрема, у вакуумі, за допомогою плазми й т.п. [2, 6, 17]. Зазначені методики створення гідрофільних поверхонь засновані на реакції гідратації, тобто на реакції H^+ або OH^- груп з природним окислом [4, 17]. Згідно з [17], після дисоціації (розпаду молекул H_2O) продукти розпаду взаємодіють з природним окислом відповідно до таких реакцій:



Іони H^+ і OH^- визначають гідрофільність поверхні. З огляду на вищевикладене, можна припустити, що ВО активує поверхню Si і робить її більш гідрофільною. Розглянемо щодо збільшення гідрофільності поверхні Si ефект зниження мікротвердості.

Цілком можливими є міждефектні реакції, які протікають між продуктами розпаду молекули води – іонами H^+ і OH^- і власними міжвузельними атомами – кремнію, кисню й т.п. У результаті цих реакцій можливе утворення "нових" КТД. Якщо врахувати, що з міжвузельними дефектами також пов'язані внутрішні напруження в кристалі, то зв'язування певної кількості міжвузельних атомів (Si , O) у "нові" комплекси приведе до зменшення внутрішніх напружень і, відповідно, до зниження мікротвердості. Не виключено, що виявлена в нашій роботі залежність ефекту зменшення мікротвердості від тривалості вакуумної обробки пов'язана з інтенсивністю протікання всіх описаних вище процесів (дисоціації окисної плівки, пасивації обірваних зв'язків, кількістю міждефектних реакцій). При збільшенні часу ВО вплив перерахованих факторів на ефект зниження мікротвердості стає більш значним, що й викликає появу більш істотного за величиною ефекту.

Характерно, що ефекти зміни мікротвердості, викликані самостійною дією ВО або МО, практично, однакові. Це вказує на загальний механізм, що лежить у основі виявлених змін мікротвердості. Дійсно, як показав аналіз, і ВО і МО впливають на хімічні зв'язки тих самих КТД (переважно, кремній-кисневих комплексів Si-O і Si-O-Si). Відмінність у характері впливу полягає в тому, що при МО Si-O хімічні зв'язки руйнуються за рахунок спінової конверсії в КТД [8, 18]. При ВО зазначені зв'язки руйнуються за рахунок інших механізмів, зокрема, за рахунок механізмів дисоціації та випаровування слабо-зв'язаної піролітичної окисної плівки.

Слід зазначити, що поряд з елементами подібності в механізмах впливу ВО і МО на реальну структуру кремнію існують і певні відмінності в зазначених механізмах. Ці відмінності визначають різний характер релаксації відносної мікротвердості після завершення процесу ВО і процесу МО. Після МО ММЕ зазвичай релаксує швидко ($t_{\text{рел}} = 5$ год), що вказує на метастабільність утворених при магнітній дії дефектів типу O-V і $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$, що одержали назву в літературі [11] А-подібних дефектів. Водночас після ВО ефект зміни мікротвердості протягом тривалого часу (~ 60 діб) не релаксує, що вказує на більшу стабільність "нових" утворених внаслідок ВО структури ($\text{Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$). Причина, по якій ефект зміни твердості не релаксує, пов'язана, імовірно, з іншою (більш стійкою) природою хімічних зв'язків у адсорбатах $\alpha\text{-Si}_x\text{O}_x\text{C}_{1-x-y}$, які виникли на активованій у вакуумній камері поверхні кремнію.

З'ясуємо природу механізмів, які лежать у основі ефектів, виявлених нами при використанні подвійної обробки (ВО і МО) кристалів Si. Як було зазначено, при комбінуванні зазначених обробок у будь-якій послідовності мала місце пролонгація ММЕ. На наш погляд, експериментально встановлений факт пролонгації ММЕ можна пов'язати з наступними обставинами. Витримка у вакуумі кристалів кремнію приводить до декількох наслідків. По-перше, у вакуумній камері підсилюються процеси дегідратації й розпаду молекул води, які входять у структуру природної окисної плівки. Можливий також розпад інших молекул, наприклад, молекул SiOH, SiH, які входять у структуру приповерхневого шару. По-друге, поряд із процесами дегідратації й розпаду молекул на поверхні Si при ВО протікають процеси, пов'язані з ростом хімічної активності й з посиленням адсорбції. Зазначені процеси повинні приводити до пролонгації строку існування ММЕ завдяки зв'язуванню утворених при МО метастабільних А-подібних дефектів воднем і гідроксильними групами, що з'явилися в приповерхневому шарі внаслідок розпаду молекул води. Подібна модифікація структури, за нашими припущеннями, повинна трансформувати метастабільні дефекти в стабільні структури утворення, які не відпалюються протягом тривалого часу і які приводять до "заморожування" ММЕ. Отже, нами було встановлено, що релаксація ММЕ прискорюється у звичайному кисневому середовищі й уповільнюється в присутності вакууму.

Як ми вже зауважили, ефект пролонгації при комбінуванні обробок у послідовності "МО + ВО" був ~ у 3 рази більше, ніж при послідовності "ВО + МО". Це свідчить про те, що в першому із зазначених випадків проведення експерименту поверхня кремнію активується сильніше, у порівнянні з другим випадком. Зупинимось на розгляді цього питання трохи детальніше. Як відзначається в літературі [9], дія МП приводить до генерації поверхневих станів (ПС) і виникнення негативного заряду в окислі. Наявність негативного заряду в окисному шарі, що присутній на магнітоактивованій поверхні Si, може приводити до протікання інтенсивних процесів гетерування поверхню позитивних іонів домішок з об'єму кремнію. Як показали результати досліджень, проведені нами методом вторинної іонної мас-спектроскопії (ВМС) [14], у приповерхневих шарах кремнію після МО змінюється відносна концентрація лужних металів. Зокрема, концентрація позитивних іонів Na зростає в 3,76 рази, концентрація Ca зростає в ~ 3 рази, відповідно, концентрація K після МО зростає в ~2,24 рази.

Наші дослідження [14] показали також, що додаткова ВО, проведена після МО, ще більш підсилила ефект гетерування металевих домішок. Після подвійної обробки "МО + ВО", концентрація іонів Na у приповерхневих шарах зростала в 7,44 рази, іонів Ca – у 5,7 рази, відповідно іонів K – у 4,8 рази. Крім того, МО і ВО, як ми вже відзначали, підсилюють не лише процеси гетерування домішок з об'єму Si, але й процеси адсорбції хімічних елементів (зокрема, кисню, водню, вуглецю, гідроксильних груп і т.п.) з навколишнього середовища (кисневого або вакуумного). Не виключено, що на поверхні, яка активована більшою мірою, характерні для активованих поверхонь процеси протікають більш інтенсивно. Отже, на основі висловлених міркувань можна припустити, що поверхня Si після подвійної обробки типу "МО + ВО" є більш активованою порівняно зі ступенем активації поверхні Si після обробки "ВО + МО". Більша кількість прогетерованих і адсорбованих поверхнею хімічних елементів у результаті подвійної обробки типу "МО + ВО" приведе до зв'язування цими елементами більшої кількості метастабільних А-подібних де-

фектів, що з'явилися в результаті дії МП. Останнє приведе до утворення більшої кількості "нових" КТД, що забезпечують більш тривалу (21 доба) пролонгацію ММЕ при комбінуванні обробок у послідовності "МО + ВО", у порівнянні з комбінуванням обробок у послідовності "ВО + МО", при якому ММЕ існує ~ 7 діб.

Як ми вже зазначали, при комбінуванні двох обробок у будь-якій послідовності після завершення етапу релаксації відносної твердості, спостерігалася стабілізація ММЕ, тобто виникав деякий "залишковий" ММЕ. Можна припустити, що хемосорбційний зв'язок у "нових" КТД, які виникли в результаті реакцій між утвореними при комбінуванні обробок дефектами, є також певною мірою нестійким, у силу цього "нові" КТД до певної міри є метастабільними й через певний час (7 діб при обробці "ВО + МО" і 21 доба при обробці "МО + ВО") руйнуються як метастабільні утворення. В той же час після руйнування певних метастабільних КТД на поверхні кремнію, імовірно, залишається киснево-вуглецеве покриття, що формується, згідно з [6], при ВО. Це покриття вірогідно утворить заряджену форму адсорбції на поверхні Si, саме тому воно є стабільним і не руйнується протягом тривалого часу (~ 60 діб). На наш погляд, зазначена заряджена форма адсорбційного поверхневого зв'язку забезпечує тривале існування "залишкового" ММЕ після комбінованих обробок ("ВО + МО" і "МО + ВО"). Висловлені в роботі припущення щодо хімічного складу поверхні Si після ВО і комбінованих обробок (ВО і МО), безумовно, мають потребу в подальшій експериментальній перевірці.

1. Андреева В.В., Штакоев Н.Н. // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. 32, № 7. – С. 1671.
2. Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. – М: Наука. 1978.
3. Бузыкин В.Н., Дацко О.И., Постников С.Н. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем. // Электронная обработка материалов. – Кишинев: Ин-т прикладной физики АН Республики Молдова. – 1993. – №2. – С.16-19.
4. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. – М: Наука. 1990.
5. Galiy P.V., Nenchuk T.N., Stakhira J.M. etc. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1993. – Т. 8, № 1 – С. 61.
6. Галий П.В., Немчук Т.Н. // Physics and chemistry of solid state. – 2002. – V. 3, No.3. – P. 470.
7. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел. // ФТТ. – 2004. – Т. 46, в.5. – С.769-803.
8. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Э.Л. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике. // УФН. – 1988. – Т. 155, № 1. – С. 3.
9. Каменский А.Г., Каменский С.Г., Левин М.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 19, № 3. – С.41.
10. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М: Наука. 1978.
11. Левин М.Н., Зон Б.А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si. // ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111, №4. – С.1373-1397.
12. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцов О.А. и др. Активация поверхности полупроводников воздействием импульсного магнитного поля // ЖТФ. – 2003. – Т.73, Вып. 10 – С.85-87.
13. Makara V.A., Steblenko L.P., Kolchenko Yu.L. et al. Magnetic-field-induced modification of properties of silicon lattice defects. // Solid State Phenomena. – Vol. 108-109 (December 2005). – P. 339-344.
14. Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния. // ФТП. – 2007 (принято в печать).
15. Макара В.А., Васильев М.О., Стебленко Л.П. и др. Влияние магнитной обробки на микротвердость та структуру приповерхневих шарів кристалів кремнію. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – (прийнято до друку).
16. Макара В.А., Стебленко Л.П., Кольченко Ю.Л. и др. Влияние водных растворов та хімічної обробки на магніто-механічний ефект. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 131.
17. Милехин А.Г., Himcinschi C., Friedrich M. и др. Инфракрасная спектроскопия кремниевых сращенных пластин. // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1338.
18. Молоцкий М.И. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах. // ФТТ. – 1993. – Т.35, №11. – С.11-14.
19. Мореунов Р.Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности. // УФН. – 2004. – Т.174, №2. – С.131-153.
20. Нестеренко Б.А., Ляпин В.Г. Фазовые переходы на свободных гранях в междофазных границах в полупроводниках. – К: Научная мысль. 1990.
21. Осьпьян Ю.А., Мореунов Р.Б., Баскаков А.А. и др. Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния. // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, № 3. – С.158.

УДК 539. 12; 523

П. Фомін, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
П. Наказной, студ.

ЗАКРИТА КОСМОЛОГІЧНА МОДЕЛЬ З Λ -ЧЛЕНОМ, ЩО ЛІНІЙНО ЗАЛЕЖИТЬ ВІД СКАЛЯРА РІЧЧІ

Розглядається замкнута космологічна модель з Λ -членом, що лінійно залежить від скаляра Річчі. Вона враховує дані спостережень останніх років про склад матерії і динаміку Всесвіту, в яких домінуючу роль відіграє ненульова густина енергії фізичного вакууму. Ця модель призводить до явного простого закону прискореного розширення Всесвіту.

The closed cosmological model with Λ -term, which is linearly depends from Ricci-scalar, is developed. In such model the data of last astrophysical observations about material contents and dynamics of the Universe are taken into account. This data led to conclusion about dominant role of physical vacuum energy density. The model leads to explicit simple law of Universe accelerated expansion.

1. Вступ. Спостереження останніх років [7;9;11–13] надають нам такі дані про склад матерії у Всесвіті:

Сучасний склад Всесвіту

Тип матерії	Густина Ω ($\pm 10\%$)
Темна енергія	$\Omega_{\Lambda 0} = 0.7$
Темна матерія	$\Omega_{D0} = 0.3$
Видима матерія	$\Omega_{B0} = 0.04$
Випромінювання	$\Omega_{R0} \leq 10^{-3}$

Тут використані такі позначення: $\Omega = \frac{\rho}{\rho_c}$, $\rho_c = \frac{3H_0^2}{8\pi G}$ –

сучасне значення критичної густини, $H_0 \cong 72 \frac{\text{км}}{\text{с} \cdot \text{Мпс}}$ – сучасне значення параметру Хаббла.

Для повної густини матерії у Всесвіті отримано [13]: $\Omega_{tot} = 1.02 \pm 0.02$. Таким чином, у Всесвіті домінує темна енергія, яку зазвичай зв'язують із космологічним членом (Λ -членом) у рівняннях Айнштейна та трактують як густину енергії фізичного вакууму. Однак з точки зору сучасної квантової теорії поля (КТП), це значення густини енергії вакууму є дуже малим і потребує обґрунтування [10; 14].

У КТП зазвичай не враховується гравітація. Підставою для цього називають надзвичайно малий внесок гравітаційних ефектів у процесах з елементарними частинками: їх квантового народження, розсіяння, анігіляції. Проте нехтування гравітацією при розгляді проблеми структури та динаміки фізичного вакууму є принциповою помилкою. Так звані квантові флуктуації вакууму при дуже малих розмірах Δr мають дуже велику енергію $\Delta E \sim \frac{\hbar c}{\Delta r}$. Вона не тільки сильно викривлює простір

локально, але здатна змінити його глобальну топологію [8]. Це може призвести до майже повної гравітаційної "самокомпенсації" великої густини енергії вакуумних флуктуацій. Таким чином, значення космологічного члена робиться майже нульовим [2–6; 8].

Зараз $\Lambda = \frac{3H_0^2}{c^2} \Omega_{\Lambda 0} \sim \frac{H_0^2}{c^2} \sim 10^{-56} \text{ см}^{-2}$. Із фізичної точки

зору доречно припустити, що таке співвідношення $\left(\Lambda \sim \frac{H^2}{c^2} \right)$ виконувалось і на ранніх стадіях еволюції Все-

світу, тобто як і параметр Хаббла H , Λ залежить від часу та зменшується в процесі космологічного розширення. Оскільки Λ є рімановим скаляром, природно прийняти як робочу гіпотезу феноменологічну формулу

$$\Lambda = -k R, \quad (1.1)$$

де R – скалярна кривина простору (скаляр Річчі), k – безрозмірний параметр порядку одиниці. Отже, ми пропонуємо вважати, що малий космологічний член Λ породжується як відгук фізичного вакууму на його викривлення. Нижче будуть досліджені деякі космологічні наслідки даної геометричної моделі змінного Λ -члена.

2. Геометрична модель. Рівняння Айнштейна з

Λ -членом: $R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R = \kappa T_{ik} + \Lambda g_{ik}$, де $\kappa = \frac{8\pi G}{c^4}$, для моделі (1.1) набувають вигляду

$$R_{ik} - \left(\frac{1}{2} - k \right) g_{ik} R = \kappa T_{ik}. \quad (1.2)$$

У наближенні ідеальної рідини: $T_{ik} = (\varepsilon + p) u_i u_k - p g_{ik}$, де ε і p відповідно густина енергії та тиск речовини, для замкнутого всесвіту з (1.2) випливає (ці рівняння вперше були отримані в роботі [3]):

$$\begin{cases} \dot{a}^2 + c^2 = \frac{\kappa c^2}{1-4k} \left(\left(\frac{1}{3} - k \right) \varepsilon - kp \right) a^2 \\ \ddot{a} = -\frac{\kappa c^2}{1-4k} \left(\left(\frac{1}{6} - k \right) \varepsilon + \left(\frac{1}{2} - k \right) p \right) a. \end{cases} \quad (2.2)$$

У наближенні пилового Всесвіту ($p=0$), з порівняння системи (2.2) та рівнянь Фрідмана з Λ -членом:

$$\begin{cases} \dot{a}^2 + c^2 = \frac{1}{3} \kappa c^2 (\varepsilon + \lambda) a^2 \\ \ddot{a} = -\frac{1}{6} \kappa c^2 (\varepsilon + 3p - 2\lambda) a, \end{cases} \quad (2.3)$$

де $\lambda = \frac{\Lambda}{\kappa}$, впливає, що $k = \frac{1}{4+\gamma} \approx 0.22$, де

$$\gamma = \frac{\Omega_{D0} + \Omega_{B0}}{\Omega_{\Lambda 0}}. \text{ Із системи (2.3) випливає}$$

$$\ddot{a} = \frac{\frac{1}{3} - \Delta}{\frac{1}{3} + \Delta} \frac{a^2 + c^2}{a}, \quad (2.4)$$

де $\Delta = 1 - 4k = 0.12$. Чисельний коефіцієнт у останньому виразі дорівнює

$$\alpha \equiv \frac{\frac{1}{3} - \Delta}{\frac{1}{3} + \Delta} = \frac{8}{17}. \quad (2.5)$$

При цьому значенні α рівняння (2.4) не має розв'язку, вираженого через елементарні функції, однак якщо прийняти наближено (похибки у визначенні густин Ω

дозволяють це) $\alpha \approx 1/2$ (що відповідає значенню $k = 2/9 \approx 0.22$), то (2.4) зведеться до

$$2a\ddot{a} = \dot{a}^2 + c^2. \quad (2.6)$$

Після диференціювання даного рівняння за часом знаходимо, що $\ddot{a} = 0$, звідки, з урахуванням (2.6) отримаємо:

$$a(t) = \frac{g_0 t^2}{2} + v_0 t + \frac{v_0^2 + c^2}{2g_0}, \quad (2.7)$$

де g_0 та v_0 – сталі. Для густини енергії речовини випливає

$$\varepsilon(t) = \frac{6(1-4k)}{6k-1} \frac{1}{\kappa c^2 a} \ddot{a} \cong \frac{2g_0}{\kappa c^2} \frac{1}{a(t)}.$$

Для густини темної енергії λ з рівнянь (2.1) знайдемо

$$\lambda(t) = \frac{k}{1-4k} \varepsilon(t) \cong 2\varepsilon(t).$$

Останній результат також можна отримати безпосередньо за допомогою відомої формули для скаляра Річчі [1]:

$$R = -\frac{6}{a^2} \left(1 + \frac{\dot{a}^2 + a\ddot{a}}{c^2} \right)$$

та рівняння (2.6). Крім того, легко пересвідчитись, що:

$$\Lambda = \frac{9k}{c^2} \left(H^2 + \frac{c^2}{a^2} \right) \sim \frac{H^2}{c^2}.$$

3. Закон енергії. У наближенні безентропійної еволюції Всесвіту перший (енергетичний) принцип термодинаміки має вигляд $d\tilde{E} = -\tilde{p}dV$, де

$\tilde{E} = \tilde{\varepsilon}V$, $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + \lambda$, $\tilde{p} = p + p_\Lambda \equiv p - \lambda$. Звідси отримаємо

$$\frac{d\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon} + \tilde{p}} = -\frac{dV}{V} = -3\frac{da}{a}.$$

У випадку $p = 0$ маємо

$$\frac{d\lambda}{\varepsilon} = -d \ln(\varepsilon a^3). \quad (3.1)$$

У нашій моделі $\frac{d\lambda}{dt} < 0$, $\frac{d\varepsilon}{dt} < 0$. Із (3.1) випливає, що

$\frac{d}{dt}(\varepsilon a^3) > 0$, $\frac{d}{dt}(\varepsilon a^3) > 0$. Тобто енергія матерії зростає з часом на відміну від космологічної моделі з $\lambda = \text{const}$.

Однак закон енергії не порушується за рахунок того, що $p_\Lambda < 0$, і тому $d\tilde{E} = -p_\Lambda dV = \lambda dV > 0$. Звідси також бачимо, що сумарна енергія матерії та вакууму в моделі (1.1) зростає.

Рівняння (3.1) має розв'язок

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{a_0}{a} \right)^x \\ \lambda = \frac{3-x}{x} \varepsilon. \end{cases} \quad (3.2)$$

де ε_0 , a_0 і x – константи (сучасні значення відповідних параметрів). Звідси випливає

$$x = \frac{3\gamma}{1+\gamma} \approx 0.9.$$

Покладемо $x \approx 1$, тоді розв'язок (3.2) набуде простого аналітичного вигляду

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_0 \frac{a_0}{a} \\ \lambda = 2\varepsilon. \end{cases}$$

При цьому з рівнянь Фрідмана (2.3) одразу випливає рівняння (2.6) з розв'язком (2.7). Таким чином, розглянута космологічна модель (1.1) узгоджується з першим (енергетичним) принципом термодинаміки.

Автори вдячні проф. С. Вільчинському за корисні поради.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – М., 1988.
2. Фомин П.И. // Препринт ИТФ АН УССР. – 1973. – ИТФ-73-137Р.
3. Фомин П.И. // ДАН УССР – 1975. – № 9. – С. 831–835.
4. Фомин П.И. // Проблемы теоретической физики – 1986. – С. 285–292.
5. Фомин П.И. // Проблемы физической кинетики и физики твердого тела. – 1990. – С. 387–398.
6. Фомин П.И., Штанов Ю.В., Барабаш О.В. // ДАН України. – 2000. – № 10. – С. 80–86.
7. Astier P. et al. // A&A. – 2006. – 447, – P. 31–48 (arXiv: astro-ph/0510447).
8. Fomin P.I. // Proc. 4-th seminar on quantum gravity – Singapore: World Scientific – 1988 – P. 813–823.
9. Page L. et al. // ApJ. – 2007. – 170, – P. 335–376 (arXiv: astro-ph/0603450).
10. Peebles P.J., Ratra B. // Rev. Mod. Phys. – 2003. – 75. – P. 559–606 (arXiv: astro-ph/0207347).
11. Perlmutter S et al. // Astrophys.J. – 1999. – 517, – P. 565–586 (arXiv: astro-ph/9812133).
12. Riess A G et al. // Astron.J. – 1998. – 116, – P. 1009–1038 (arXiv: astro-ph/9805201).
13. Spergel D.N. et al. // ApJ. – 2007. – 170, – P. 377–408 (arXiv: astro-ph/0603449).
14. Weinberg C.S. // Rev. Mod. Phys. – 1989. – 61. – P. 1–23 (Вайнберг С. // УФН. – 1989. – 158. – С. 639–678).

Надійшла до редколегії 30.06.04

УДК 538.9

Л. Булавін, акад. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Ю. Забашта, д-р фіз.-мат. наук,
О. Актан, канд. фіз.-мат. наук,
Т. Ніколаєнко, бакалавр, Н. Шейко, асп.

ДИФЕРЕНЦІЙНИЙ МЕТОД КРУТИЛЬНИХ КОЛИВАНЬ – НОВИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Запропоновано новий метод дослідження кінетики процесу кристалізації, що ґрунтується на вимірюванні реологічних характеристик розплаву диференціальним методом крутильних коливань. Наведено експериментальну залежність модуля зсуву розплаву докозану $C_{22}H_{46}$ від часу в процесі кристалізації.

The crystallization kinetics investigation methods is proposed. It is based on the melt's rheological data measurement during the crystallization process by means of the differential torsion oscillation method. The docosane ($C_{22}H_{46}$) shift modulus time dependence during its crystallization is presented.

Вступ. Зміна з часом реологічних характеристик розплавів в процесі їх кристалізації є джерелом інформації про кінетику їх кристалізації [5; 7; 8]. Існують різні методи дослідження фізичних властивостей розплавів [2; 3]: ділатометричний, рентгенографічний, розсіяння світла тощо. Однак більшість з них непридатні для проведення

неперервних вимірювань протягом усього процесу переходу з рідкої фази в кристалічну.

Авторами в [4; 1] було запропоновано новий метод вимірювання реологічних характеристик (комплексного модуля зсуву) консистентних рідин. Перевагою цього

методу є те, що він не має принципових обмежень щодо фазового стану зразка.

Метою даної роботи є дослідження можливості застосування методу [4] до неперервного вимірювання комплексного модуля зсуву розплаву впродовж усього процесу його кристалізації.

Метод диференційних крутильних коливань. Запропонований у [4] метод реалізується за допомогою експериментальної установки, схему якої наведено на рис. 1.

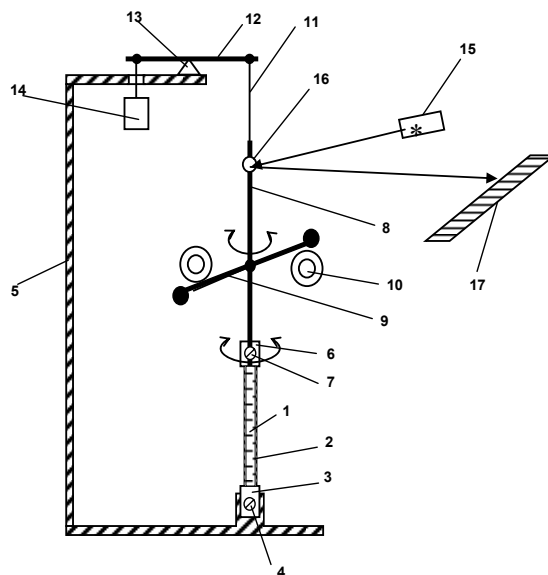


Рис. 1. Схема експериментальної установки для реалізації методу вимірювань [4]

Суть методу полягає в наступному. Досліджуваний розплав 1, процес кристалізації якого вивчається, поміщають в циліндричну трубку 2 (див. рис. 2) з еластичного матеріалу. Нижній кінець трубки закріплюють за допомогою затискача 3 з гвинтом 4 до основи 5 маятника. Верхній кінець закріплюють затискачем 6 з гвинтом 7 до стержня 8 крутильного маятника. На стержні 8 маятника закріплено металеве коромисло 9 з тягарцями та дзеркало 16. Стержень 8 підвішується до пружної нитки 11, сила натягу якої задається важелем 12 (розташованого на опорі 13) і вантажем 14. Момент інерції утвореного крутильного маятника можна варіювати, змінюючи масово-габаритні параметри коромисла 9. Коливання маятника збуджують за допомогою електромагнітів 10.

В експерименті вимірюється частота ω коливань і коефіцієнт затухання β коливань маятника при різних температурах зразка (для чого зразок вміщується в термостат; на рис. 1 не показано). Для реєстрації параметрів коливань маятника слугує система з лазера 15, дзеркала 16 і шкали 17 або автоматизований її варіант [1].

Вимірювання температурної залежності в'язкопружних характеристик проводять спочатку для порожньої трубки, а потім – для трубки, заповненої досліджуваним розплавом. Такий двоетапний процес вимірювання і обумовлює назву методу "диференційний". При цьому використовують розрахункові формули:

– для дійсної частини модуля зсуву

$$G' = \frac{LI}{\pi R_1^4} \left\{ \left(\omega_{full}^2 - \gamma_{full}^2 \right) - \left(\omega_{empty}^2 - \gamma_{empty}^2 \right) \right\} \quad (1)$$

– для уявної частини модуля зсуву

$$G'' = \frac{LI}{\pi R_1^4} \cdot 2 \cdot \left\{ \gamma_{full} \omega_{full} - \gamma_{empty} \omega_{empty} \right\} \quad (2)$$

де ω_{full} , γ_{full} – відповідно, частота і коефіцієнт затухання коливань маятника з заповненою досліджуваним розплавом трубкою, а ω_{empty} , γ_{empty} – відповідно частота і

коефіцієнт затухання коливань маятника з порожньою трубкою. У формули (1) і (2) підставляються значення параметрів коливань, виміряні при одній температурі.

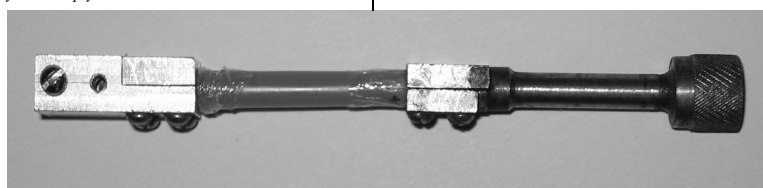


Рис. 2. Еластична трубка, заповнена досліджуваним розплавом

Застосування методу диференційних крутильних коливань до дослідження процесу кристалізації. За допомогою описаного метода було проведено вимірювань модуля зсуву розплаву докозану [3] $C_{22}H_{46}$ упродовж усього процесу його кристалізації. Для цього розплав докозану при температурі, вищій температури кристалізації (42°C), вміщувався в еластичну поліхлорвінілову трубку, яка закріплювалася в затискачах крутильного маятника. Теплообмін із зовнішнім середовищем обмежувався за допомогою теплоізоляційного кожуха. У міру поступового охолодження зразка (з середньою швидкістю $0,1^\circ\text{C}/\text{хв}$) проводилися вимірювання частоти і коефіцієнта затухання коливань маятника, за результатами яких за формулами (1) і (2) розраховувалися величини дійсної і уявної частин модуля зсуву. В ході охолодження, при температурі розп-

лаву 42°C , спостерігалось різке наростання модуля зсуву у часі (активна фаза процесу кристалізації); при цьому до повного завершення процесу кристалізації зразка температура розплаву лишалася практично сталою.

За значеннями дійсної G' та уявної G'' частин комплексного модуля зсуву розраховувалися його абсолютна величина

$$G = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (3)$$

і тангенс кута механічних втрат

$$\text{tg } \delta = G'' / G' \quad (4)$$

Отримані таким чином залежності від часу (за сталій температурі 42°C) абсолютної величини модуля зсуву та тангенса кута механічних втрат наведено на рис. 3 і 4 відповідно.

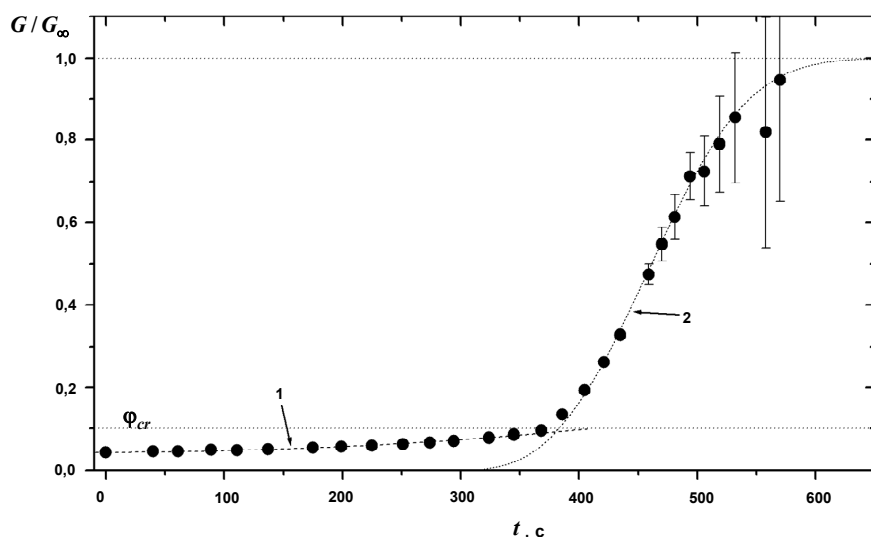


Рис. 3. Залежність від часу абсолютної величини модуля зсуву $G = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ розплаву доведено в процесі кристалізації ($T = 42^\circ\text{C}$). Значення нормовано на величину G_∞ – абсолютну величину модуля зсуву в кристалічній фазі

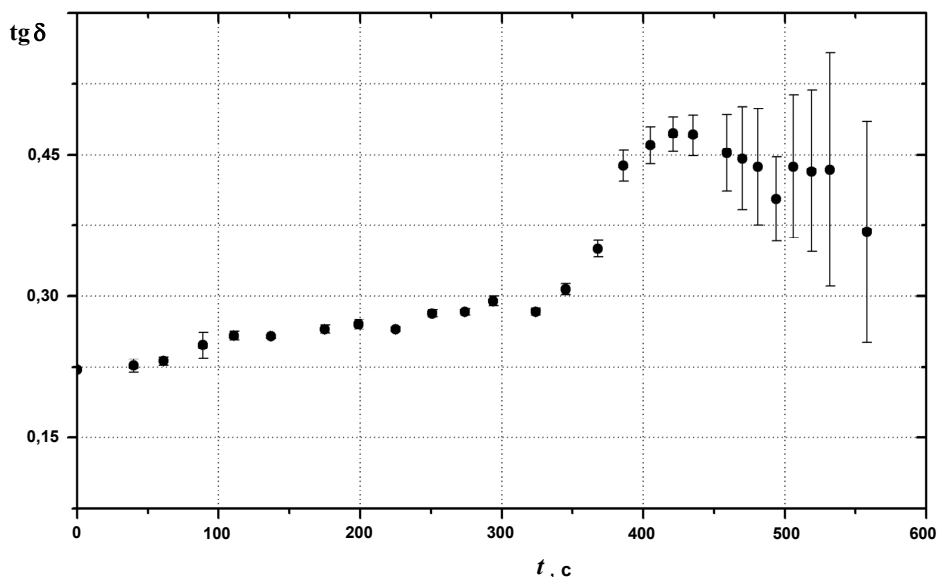


Рис. 4. Залежність від часу тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta = G'' / G'$ розплаву доведено в процесі кристалізації ($T = 42^\circ\text{C}$)

Аналіз часових залежностей комплексного модуля зсуву. Розплав, що кристалізується будемо розглядати як суміш рідкої ("м'якої") і кристалічної ("твердої") фаз. Скористаємося також припущенням про пропорційність нормованого модуля зсуву G/G_∞ об'ємному вмістові ϕ кристалічної фази в розплаві.

На залежності рис. 3 можна виділити дві якісно різні ділянки (режими): 1 – модуль зсуву є практично сталим, 2 – різке зростання модуля зсуву. Об'ємний вміст кристалічної фази в розплаві, який відповідає переходу одного режиму в інший (перетину кривих 1 і 2), позначимо через ϕ_{cr} .

Існування двох якісно різних ділянок пов'язане, на нашу думку, з тим, що при $\phi < \phi_{cr}$ окремі макроскопічні зерна кристалічної фази хоча і існують в розплаві, але відділені один від одного рідкою фазою, а тому не впливають на модуль зсуву зразка (еластичної трубки з розплавом – рис. 2) як цілого. У міру росту зерен (і зростання їх об'ємної концентрації ϕ) середня відстань між ними зменшуватиметься і при досягненні концентрацію значення $\phi = \phi_{cr}$ у трубці утворюється суцільний "каркас" із твердої (кристалічної) фази. Саме після появи такого каркасу збільшення ϕ призводить до помітного зростання модуля зсуву зразка як цілого (див. криву 2). Таким чином, при $\phi > \phi_{cr}$ вимірюване в експерименті значення G модуля зсуву обумовлене пружністю кристалічного "каркасу", яка, в свою чергу, визначається його "щільністю", тобто – об'ємним вмістом ϕ кристалічної фази в зразку.

Описана якісна модель дозволяє також пояснити залежність від часу тангенсу кута механічних втрат (рис. 4). Дійсно, при $\phi < \phi_{cr}$ дисипація механічної енергії в зразку визначається в основному в'язкістю розплаву – $\text{tg } \delta$ є майже сталим. При $\phi \approx \phi_{cr}$ у трубці виникає кристалічний каркас, але він має низьку міцність, і тому руйнується щоразу, коли деформації, яким піддається зразок у ході вимірювання, перевищують поріг його міцності. Оскільки руйнування кристалічного каркасу потребує виконання деякої роботи, то на часовій залежності $\text{tg } \delta$ спостерігається максимум. При подальшому

збільшенні ϕ поріг міцності каркасу зростає, а ймовірність його руйнування зменшується, що відповідає слабкому спаданню $\text{tg } \delta$.

Відзначимо також, що прийнявши для $\phi > \phi_{cr}$ зв'язок

$$\phi = G / G_\infty, \quad (5)$$

з експериментальних даних, наведених на рис. 3, можна оцінити величину ϕ_{cr} (як ординату перетину кривих 1 і 2). Її значення складає $\phi_{cr} \approx 0,1$. Кристалічний каркас, про який йшлося вище, можна інтерпретувати в термінах теорії перколяції (задача вузлів, див. [6]) як нескінченний кластер. Із таким підходом узгоджується й отримане експериментально значення $\phi_{cr} \approx 0,1$, адже згідно з [6] для тривимірної кубічної ґратки теоретичне значення становить $\phi_{cr}^{(theor)} \approx 0,15$.

Висновки. Проведені дослідження засвідчили, що диференціальний метод крутильних коливань може бути застосований до неперервного вимірювання дійсної і уявної частин комплексного модуля зсуву розплаву впродовж усього процесу його кристалізації. Аналіз одержаних експериментально залежностей модуля зсуву докозаву $C_{22}H_{46}$ від часу в процесі кристалізації показав, що часова еволюція модуля зсуву розплаву несе інформацію про кінетику процесу кристалізації.

1. Булавін Л. А., Актан О. Ю., Николаенко Т. Ю. и др. Компьютеризация метода крутильных колебаний // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – №3. – С. 164 – 165. 2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. – М., 1976. 3. Котельникова Е. Н., Філатов С. К. Кристаллохимия парафинов. – СПб, 2002. 4. Патент на винахід №78094 Україна, МПК(2007) G01N11/16 (2007.01) G01N11/10. Спосіб визначення реологічних характеристик консистентних рідин / Булавін Л. А., Забашта Ю. Ф., Актан О. Ю., Николаенко Т. Ю. – u200502350; Заявл. 15.03.2005; Опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2. 5. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М., 1955. 6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимости сильно неоднородных сред // УФН. – 1975. – Т. 177, №3. – С. 401 – 435. 7. Khanna Y. P. Rheological Mechanism and Overview of Nucleated Crystallization Kinetics // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – P. 3639 – 3643. 8. Lamberti G., Peters G.W.M., Titomanlio G. Crystallinity and Linear Rheological Properties of Polymer // Intern. Polymer Processing XXII. – 2007. – Vol. 3 – P. 303 – 310.

Надійшла до редколегії 10.09.08

УДК 537.633.9

В. Кравець, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Д. Манько, асп.

МАГНІТОІМПЕДАНСНИЙ ЕФЕКТ У СТРИЧКАХ АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ $CO_{76}Ni_4B_{20}$

Досліджено вплив лазерного відпалу в ближньому інфрачервоному діапазоні на величину магнітоімпедансного ефекту, його вплив на магнітні властивості та зміну структури поверхні аморфного металевих сплаву $CO_{76}Ni_4B_{20}$.

The near infrared laser treatment impact on giant magnetoimpedance effect (MIE) and it influence on magnetic properties and surface structure changes in amorphous $CO_{76}Ni_4B_{20}$ metallic alloy have been investigated.

Вступ. Аморфні металеві сплави (АМС) є добре відомим класом матеріалів спінтроники, що мають унікальну комбінацію магнітних і електричних властивостей. Найбільш відомим ефектом, виявленим у аморфних металевих сплавах є ефект гігантського магнітоімпедансу (МІЕ), обумовлений спіновою залежністю розсіювання електронів провідності від типу магнітного впоряд-

кування суміжних шарів у плівці. Дослідження причин зазначеного явища породило сімейство нових матеріалів із широкими потенційними можливостями практичного застосування: спінові вентиля, структури з магнітним тунельним переходом, спінові нанотранзистори і т.д. В останні роки такі матеріали знаходять усе більш широке застосування в обчислювальній техніці, елект-

роніці, автомобільній промисловості, де вони використовуються як зчитувальні голівки жорстких дисків, сенсорів магнітного поля, модулів пам'яті та логічних вентилів, датчиків антиблокувальної гальмової системи. Магнітоімпедансний ефект дуже чутливий до складу зразка, його фізичних розмірів, наведених механічних напруг, термічного і лазерного відпалу, криогенної обробки. У даній роботі представлені результати дослідження MIE в аморфному металевому сплаві $\text{Co}_{76}\text{Ni}_{4}\text{B}_{20}$.

$$\Delta Z / Z = (Z_{H=0} - Z_H) / Z_{H=0} \times 100\% = (U_{H=0} - U_H) / U_{H=0} \times 100\% \quad (1)$$

де $Z_H = 0$ та Z_H опір зразка за відсутності магнітного поля та при його прикладенні до зразка відповідно.

У ході проведення експерименту зовнішнє магнітне поле було орієнтовано у площині зразка. Величина магнітного поля становила 20 мТл. Склад зразків визначався ваговим вмістом вихідних компонентів перед одержанням розплаву і контролювався за допомогою ожеспектроскопії. Магнітний стан аморфних і відпалених зразків визначався за допомогою вібраційного магнітометра. Відпал проводився за допомогою напівпровідникового лазера ближнього ІЧ-діапазону з довжиною хвилі 1064 нм і густиною енергії близько $2.5\text{--}3.5 \text{ кВт/см}^2$ за наявності зовнішнього магнітного поля величиною $H \approx 2000 \text{ Е}$. Час лазерного відпалу становив 10 хв. Вектор напруженості магнітного поля був спрямований уздовж осі аморфної стрічки, відпал відбувався в атмосфері аргону. Температура нагрівання поверхневого шару стрічки в результаті лазерного відпалу була теоретично оцінена в 350°C . Слід зазначити, що завдяки лазерному відпалу можна модифікувати лише

Методика експерименту. Досліджуваний зразок АМС мав геометричні розміри $20 \times 5 \text{ мм}$, і товщину 20 мкм і був виготовлений методом спінінгування з розплаву. Для визначення величини MIE були забезпечені умови, за яких через зразок протікав струм величиною $15\text{--}20 \text{ мА}$ з частотою, що варіювалася від $0,5$ до 3000 кГц . Установа для вимірювання величини MIE складалася з послідовно з'єданого низькоомного резистора та досліджуваного зразка. Величина MIE визначалася таким співвідношенням:

верхні шари стрічки, крім того такому відпалу притаманне швидке варіювання енергетичних параметрів.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 представлені залежності зміни падіння напруги на аморфній стрічці при внесенні її в магнітне поле. Встановлено, що величина зміни магніторезистивного ефекту має максимум на частоті змінного струму $\sim 100 \text{ кГц}$ у низькочастотній області, а саме: від $0,1$ до 3000 кГц . У максимумі зміна величини $\text{Re}(\Delta Z / Z)$ досягає величини порядку 12% (рис. 1) для сплаву $\text{Co}_{76}\text{Ni}_{4}\text{B}_{20}$. Досліджено вплив лазерного відпалу (Nd^{3+} лазер з довжиною хвилі 1064 нм) у зовнішньому магнітному полі, вектор напруженості якого був спрямований перпендикулярно до поверхні плівки. У результаті відпалу величина MIE в максимумі збільшилась приблизно в 2 рази порівняно з вихідним станом, також спостерігався незначний зсув максимуму в бік низьких частот на 50 кГц . Такий лазерний відпал приводить до формування в стрічці поперечної анізотропної осі легкої намагніченості.

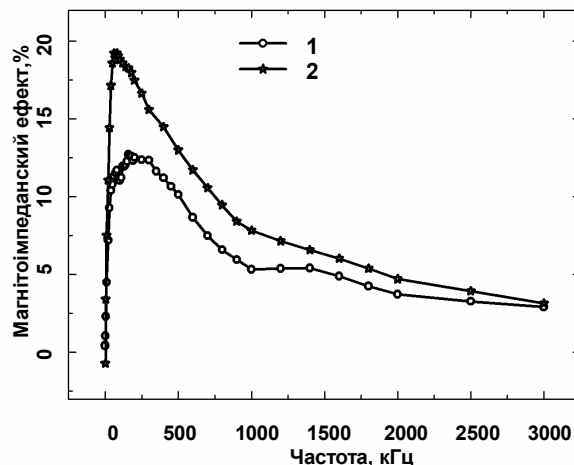


Рис. 1. Залежності магнітоімпедансу $\text{Re}(\Delta Z / Z)$ для стрічки АМС $\text{Co}_{76}\text{Ni}_{4}\text{B}_{20}$: 1) свіжезагартований зразок; 2) лазерний відпал (Nd^{3+} лазер)

MIE значною мірою визначається залежністю магнітної проникності АМС від магнітного поля [2, 4]. Для аморфного металевого сплаву зв'язок між прикладеним магнітним полем і магнітною індукцією є нелінійним. У свою чергу, магнітна проникність залежить від рухомості $\mu_{dw}(\omega, H)$ доменних стінок і від повороту $\mu_{rot}(\omega, H)$ магнітних моментів [7, 8]:

$$\mu_t(\omega, H) = \mu_{dw}(\omega, H) + \mu_{rot}(\omega, H). \quad (2)$$

Аналіз магнітних властивостей вказаного сплаву показує, що для низьких частот ($f < 200 \text{ кГц}$) магнітна проникність, яка обумовлена рухомістю доменних стінок, є переважною ($\mu_{dw} > \mu_{rot}$).

Експериментальним шляхом встановлено, що MIE збільшується із зростанням величини μ_t . Таким чином, дослідження магнітних характеристик АМС $\text{Co}_{76}\text{Ni}_{4}\text{B}_{20}$ може дати відповідь про роль доменів щодо формування залежності $\text{Re}(\Delta Z / Z)$ величини напруженості від магнітного поля [3]. Зауважимо, що після лазерного відпалу в зовнішньому магнітному полі приповерхнева область стрічки сплаву глибиною порядку скін-шару (30 нм), характеризується однорідною доменною структурою, про що може свідчити прямокутний характер кривої $M(H)$ (рис. 2).

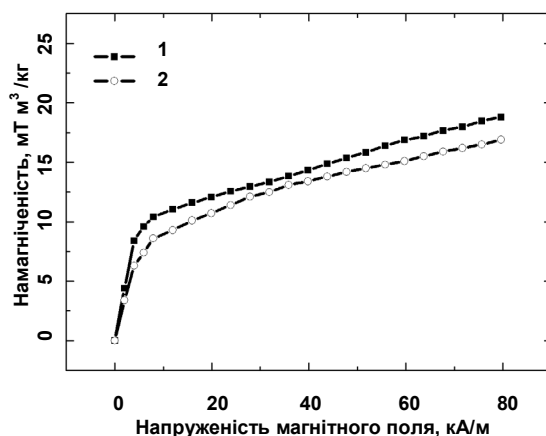


Рис. 2. Намагніченість стрічок АМС $\text{Co}_{76}\text{Ni}_4\text{B}_{20}$, як функція магнітного поля: 1) свіжезагартований зразок; 2) зразок після лазерного відпалу (Nd^{3+} лазер)

Така поведінка залежності $M(H)$ для сплаву $\text{Co}_{76}\text{Ni}_4\text{B}_{20}$ вказує на велику величину магнітної проникності μdw (див. співвідношення (2)). Термомагнітне відпал приводить до виділення дисперсійних фаз з більш високою коерцитивною силою порівняно з аморфною матрицею та утворенню кластерів. [5, 6]. Напрямок намагніченості в цих кластерах визначається зовнішнім магнітним полем у процесі відпалу. Різний характер дипольної взаємодії пар сусідніх атомів у сплаві, а саме, різниця сил зв'язку пар атомів метал–метал типу $\text{Co}–\text{Co}$ порівняно з парами атомів $\text{Co}–\text{Ni}$ або метал–металоїд, призводять до виникнення орієнтаційного структурного впорядкування при лазерному відпалі в магнітному полі. Це обумовлює появу пов'язаної з таким упорядкуванням магнітної одновісної анізотропії.

З іншого боку, MIE є дуже чутливим до частоти змінного струму, що протікає через зразок. Як відомо, глибина проникнення електромагнітної хвилі в об'єм стрічки, тобто товщина скін-шару, є функцією частоти й може бути записана виразом [4]:

$$\delta = (\rho / \pi f \mu_r)^{1/2}. \quad (3)$$

де ρ – опір стрічки АМС, а f – частота струму, що протікає через зразок. При збільшенні ρ величина δ зменшується, але при цьому зростає імпеданс і MIE. Зміни магнітної проникності $\Delta \mu_r$ стрічки будуть сприяти зміні $\Delta \delta$ глибини проникнення електромагнітного поля за формулою [10]:

$$\frac{\Delta \delta}{\delta} \approx -\frac{1}{2} \frac{\Delta \mu_r}{\mu_r}. \quad (4)$$

Відповідно, зміна товщини скін-шару буде сприяти й зростанню магнітоімпеданса. Цікавою є залежність магнітоімпеданса від величини магнітострикції: MI має найбільше значення для $\text{Co}_{76}\text{Ni}_4\text{B}_{20}$ з майже нульової константою магнітострикції λ_s . Іншими словами, максимальний ефект можливий для нестрикційних матеріалів. Відпал в магнітному полі дозволяє створити поле наведеної магнітної анізотропії, що намагається зменшити вплив поля внутрішньої магнітної анізотропії на величину MIE. З виникненням індукованої магнітної одновісної анізотропії в результаті термообробки АМС у зовнішньому магнітному полі пов'язують і посилення MIE [1, 9]. У магнітних сплавах після відпалу виникають два види анізотропії: одноосна анізотропія, характерна

для аморфної фази, і анізотропія, індукована в кристалічній фазі. Індукована магнітна анізотропія, яка виникає в результаті магнітної термообробки стрічок аморфних сплавів, магнітострикція яких близька до нуля (сплави на основі Co), зумовлена в основному парною взаємодією атомів типу метал–металоїд. Водночас за допомогою лазерної обробки для аморфних сплавів, збагачених Co , можна досягти значного зменшення коерцитивної сили H_c і збільшити магнітну проникність

Висновки. Виявлено, що лазерна обробка збільшує величину магнітоімпедансного ефекту в аморфному сплаві $\text{Co}_{76}\text{Ni}_4\text{B}_{20}$, причому значення у максимумі подвоюються. Така поведінка може бути пояснена на підставі експериментальних фактів з доказом перерозподілу компонентів сплаву в приповерхневому шарі й зміни магнітного стану поверхні стрічки. При лазерній обробці в магнітному полі в кристалічних фазах виникає ще й магнітна анізотропія. Таким чином, ефект, викликаний вищезазначеною обробкою стрічок сплаву, збагаченого Co , і зміна магнітних властивостей у приповерхневих шарах сприяють як виникненню магнітної анізотропії, так і збільшенню магнітоімпедансного ефекту.

1. Булавин Л.А., Кравец В.Г., Винниченко К.П. и др. Оптические свойства в ИК области спектра и магниторезистивные характеристики аморфных Co -содержащих сплавов // Журн. прикладной спектроскопии. – 2001. – Т. 68. – С. 599–604.
2. Кекало И.Б. Нанокристаллические магнито-мягкие материалы. – М., 2000.
3. Кравец В.Г., Поперенко Л.В., Манько Д.Ю. Підсилення магнітоімпедансного ефекту в нанокристалічному сплаві $\text{Co}_{59}\text{Fe}_3\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ // Вісн. Київ. ун-ту. Сер.: Фізико-математичні науки, 2008. – Вип. 2. 4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Електродинаміка сплошних сред. – М., 1982.
5. Носкова Н.И., Шулика В.В., Лаврентьев А.Г. и др. Влияние условий нанокристаллизации на структуру и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Fe и Co // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100, № 6. – С. 34–41.
6. Носкова Н.И., Шулика В.В., Лаврентьев А.Г. и др. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации // Журн. техн. физики. – 2005. – Т. 75. – Вып. 10. – С. 61–65.
7. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма, магнитные характеристики и практическое применение. – М., 1987.
8. Ahn S.J., Jang K.J., Kim C.G. The variation of giant magneto-impedance ratio in amorphous $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ni}_{14}\text{Si}_{15}$ ribbon annealed by pulsed $\text{Nd}:\text{YAG}$ laser. // J. Magn. Magn. Mater., 2000. – Vol. 215–216. – P. 484–487.
9. Knobel M. and Pirota K.R. Giant magnetoimpedance: Concepts and recent progress // J. Magn. Magn. Mater., 2002. – Vol. 242. – P. 33–40.
10. Pirota K.R., Sartorelli M.L., Knobel M. Influence of induced anisotropy and magnetostriction on the giant magnetoimpedance effect and its aftereffect in soft magnetic amorphous ribbons // J. Magn. Magn. Mat., 1999. – Vol. 202. – P. 431–444.

ФОТОТЕРМОАКУСТИЧНЕ ЗОНДУВАННЯ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

Проаналізовано процес термохвильового профілювання шаруватих структур. Розглянуто умови отримання термохвильового підповерхневого зображення за вимірами параметрів термопружного перетворення для випадку різної величини співвідношень між теплопровідностями шарів. Враховано механічні граничні умови на поверхні зразка: вільна або задемпфована поверхня. Показано, що інформацію про теплові параметри шарів у неоднорідному зразку можна отримати за вимірами температури на поверхні зразка та за вимірами термопружного відгуку лише при механічно вільній поверхні.

One – dimensional model for thermal – wave depth profiling that provides expressions for the temperature at the surface of the sample and for the thermoelastic response beneath the surface was studied. The model shows that elastic wave interference effects produce significant differences between samples with mechanically free and constrained surfaces, and that thermal – wave images of thermal conductivity variations are obtainable from the thermoelastic signal only if the front surface is mechanically free.

Вступ. Останнім часом для дослідження поверхневих властивостей твердих тіл застосовуються методи, що базуються на фототермоакустичному ефекті. Їх сутність полягає в генерації теплових і акустичних збуджень у твердих тілах при поглинанні модульованого випромінювання. У багатьох варіантах технічної реалізації методи, які базуються на фототермоакустичному ефекті, безконтактні й неруйнівні, що дозволяє використовувати їх для неруйнівного контролю з метою виявлення макроскопічних дефектів і неоднорідностей у непрозорих об'єктах. Таке неруйнівне зондування глибини є унікальною властивістю фотоакустичних методів, які обумовлені критичним загасанням теплових хвиль, що генеруються. При цьому вимірюють такі параметри як температура на поверхні зразка, так і зміщення поверхні або пружні напруження в матеріалі [1–4]. Оскільки роздільна здатність при отриманні термохвильового зображення обумовлена довжиною теплової хвилі, якісне підповерхневе термохвильове зображення ймовірно можна отримати тільки за високих частот модуляції. Окрім того термоакустичний сигнал залежить від механічних умов на границі зразка, тому зрозумілою є необхідність з'ясування умов отримання термохвильового підповерхневого зображення.

1. Розрахунок фототермічного відгуку. Розглянемо плоске теплове джерело на поверхні $z = z_0 = 0$ напівнескінченного пружного середовища з гармонічною залежністю інтенсивності в часі $Q_0 e^{i\omega t}$. Маємо термопружну задачу, для розв'язку якої спочатку необхідно розв'язати однорідне теплове рівняння для температури T як функції координати z :

$$\frac{d^2 T}{dz^2} - q^2 T = 0, \quad (1)$$

за граничної умови

$$-\kappa \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0} = Q_0. \quad (2)$$

У рівнянні (1), q – хвильовий вектор змінної температури

$$q = (1+i) \left[\omega \rho C / (2\kappa) \right]^{1/2} = (1+i) / \mu, \quad (3)$$

де ρ – густина, C – питома теплоємність, κ – теплопровідність, μ – зазвичай називають довжиною теплової дифузії.

Для неоднорідних щодо теплових параметрів зразків q залежить від z . Розв'язок для T у цьому випадку зазвичай дуже складний. Очевидним наближенням для

цієї задачі є моделювання неоднорідності зразка системою N плоских однорідних шарів (рис. 1), кожний з яких має однорідні теплові властивості, що відповідають деяким усередненим тепловим властивостям у межах товщини цього шару зразка. Тоді температура всередині n -го шару задається як

$$T_n(z) = A_n e^{-q_n z} + B_n e^{q_n z}, \quad (4)$$

де

$$q_n = (1+i) \left[\omega \rho_n C_n / (2\kappa_n) \right]^{1/2} = (1+i) / \mu_n.$$

Розв'язки (4) для прилеглих шарів пов'язані граничними умовами

$$\begin{aligned} T_n \Big|_{z=z_n} &= T_{n+1} \Big|_{z=z_n} \\ \kappa_n \frac{dT_n}{dz} \Big|_{z=z_n} &= \kappa_{n+1} \frac{dT_{n+1}}{dz} \Big|_{z=z_n} \end{aligned} \quad (5)$$

Визначимо характерний імпеданс теплових хвиль у n -му шару як

$$R_n = \kappa_n q_n, \quad (6)$$

а вхідний імпеданс теплових хвиль R_n^{in} у n -й шар як

$$R_n^{in} = - \left[\kappa_n \left(dT_n / dz \right) / T_n \right] \Big|_{z=z_n}, \quad (7)$$

тоді з граничних умов (5) можна отримати рекурентні формули:

$$R_n^{in} = R_n \left[\frac{R_{n+1}^{in} + R_n \tanh(q_n d_n)}{R_n + R_{n+1}^{in} \tanh(q_n d_n)} \right], \quad (8)$$

$$A_{n+1} = A_n \frac{R_n}{R_{n+1}} \left(\frac{R_{n+1} + R_{n+1}^{in}}{R_n + R_{n+1}^{in}} \right) \times e^{-(q_n - q_{n+1}) z_n}, \quad (9)$$

де $d_n = z_n - z_{n+1}$ – товщина прошарку. Коефіцієнти A_n та B_n у рівнянні (4) для кожного шару пов'язані

$$\frac{B_n}{A_n} = \left(\frac{R_n - R_{n+1}^{in}}{R_n + R_{n+1}^{in}} \right) \times e^{-2q_n z_n}. \quad (10)$$

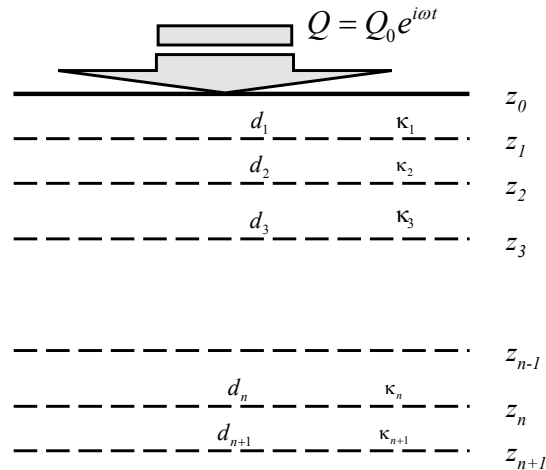


Рис. 1. Багатoshарова модель зразка з неоднорідною теплопровідністю.
Нагрівання зразка відбувається через поверхню $z = z_0 = 0$

Рівняння (4) – (10) повністю визначають температуру в будь-якій точці зразка, що є вимірюванням температури поверхні $T = T_1(z_0)$, яка залежить лише від Q_0 та R_1^{in} , тобто

$$T_0 = \frac{Q_0}{R_1^{in}}, \quad (11)$$

де R_1^{in} , у свою чергу, залежить від усіх інших R_n^{in} через рекурентні співвідношення (8).

2. Розрахунок термопружного відгуку. Отримаємо термопружний відгук, розв'язавши рівняння пружності [5]:

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} + k^2 \phi = \gamma T, \quad (12)$$

де ϕ – термопружний потенціал зміщення, а γ – термопружна стала:

$$\gamma = \alpha_T (1 + \nu) / (1 - \nu). \quad (13)$$

Зміщення u та напруження σ отримуються з рівнянь таким чином:

$$u = \frac{d\phi}{dz}, \quad \sigma_{zz} = -\rho \omega^2 \phi, \quad (14)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\frac{E}{1 + \nu} \left[\frac{\nu}{1 - 2\nu} k^2 \phi + 2\alpha_T T \right],$$

де E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, α_T – коефіцієнт лінійного теплового розширення, k – хвильовий вектор:

$$k = \omega \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \frac{E}{1 - 2\nu} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

Розв'язок рівняння (12) можна представити у вигляді інтеграла:

$$\phi(z) = \int g(z, z') \gamma(z') T(z') dz', \quad (16)$$

де $g(z, z')$ – функція Гріна, яка описує пружний відгук у точці z , спричинений джерелом у вигляді δ -функції, що розташоване в точці z' , тобто функція g є розв'язком рівняння

$$\frac{d^2 g}{dz^2} + k^2 g = \delta(z - z') \quad (17)$$

і задовольняє його за будь-яких граничних умов, накладених на систему.

Оскільки метою даної роботи є аналіз впливу теплових властивостей на термопружний відгук, вважатимемо сталими пружні властивості вздовж зразка. Тоді задача спрощується до простої одновимірної задачі теорії пружності в півпросторі з добре відомим розв'язком, а саме:

$$g(z, z') = -\frac{1}{2ik} \left[e^{-ik|z-z'|} \pm e^{-ik|z+z'|} \right]. \quad (18)$$

Другий доданок $\pm e^{-ik|z+z'|}$ у правій частині рівняння (18) забезпечує виконання граничних умов при $z = 0$: задемпфованій поверхні $u(0) = 0$ відповідає $(+e^{-ik|z+z'|})$, а вільній поверхні $\sigma_{zz} = 0$ відповідає $(-e^{-ik|z+z'|})$. На практиці зазвичай використовують низькі частоти модуляції, хвильовий вектор пружної хвилі завжди набагато менший від вектора теплової хвилі, тобто $|k| \ll |q_n|$. Більше того, тепла хвиля, досить сильно загасає, тому змінною температурою практично можна знехтувати на глибині кількох довжин теплової дифузії, тому можна покласти в рівнянні (18) $|kz'| \ll 1$ для всієї області формування термопружного відгуку.

Нас цікавить термопружний відгук для великих значень z дуже далеко від області, де змінюється температура, тобто для $z > z'$. Для цих наближень апроксимацією розв'язку рівняння (18) буде

$$g(z, z') = \begin{cases} -\frac{1}{ik} e^{-ikz}, & u(0) = 0 \\ -z' e^{-ikz} & \sigma_{zz}(0) = 0, \end{cases} \quad (19)$$

де $u(0) = 0$ – задемпфована границя, $\sigma_{zz}(0) = 0$ – вільна границя. Термопружний відгук за умови задемпфованої границі набагато більший порівняно з умовою вільної границі, оскільки $z' \ll 1/k$. Фізична інтерпретація даного ефек-

ту така: температура в кожній точці зразка генерує дві хвилі $g(z, z')$, які поширюються в різні напрямки від джерела.

У той час, коли хвиля, яка поширюється в напрямку границі, падає на границю $z = 0$, вона відбивається й додається до хвилі, яка спочатку поширювалась у напрямку від границі, відбувається підсилення або ослаблення хвилі, залежно від граничних умов при $z = 0$. Для задемпфованої границі фаза пружної хвилі не змінюється при відбитті, оскільки $|kz'| \ll 1$ обидві хвилі при інтерференції мають одну й ту саму фазу й відбувається підсилення хвилі. Вільна границя зумовлює зміну фази відбитої хвилі, тобто інтерференція хвиль відбувається з ослабленням. Інтерференція не повністю послаблює хвилю, оскільки існує малий додатковий зсув фаз запізнення $2kz'$ між хвилями: відбитої від границі та хвилі, яка поширюється в напрямку від границі. Саме сигнал, зумовлений цим фазовим запізненням, дозволяє отримати підповерхнє зображення за допомогою термопружних теплових хвиль.

Для функції Гріна в рівнянні (16) згідно зі співвідношенням (19) отримуємо для термопружного відгуку:

$$\phi(z) = \begin{cases} -\frac{1}{ik} e^{-ikz} \int \gamma(z') T(z') dz', & u(0) = 0 \\ -e^{-ikz} \int z' \gamma(z') T(z') dz' & \sigma_{zz}(0) = 0. \end{cases} \quad (20)$$

Для системи з N теплових шарів відповідно можна записати

$$\phi = \sum_{n=1}^N \phi_n, \quad (21)$$

де ϕ_n – внесок n -го шару:

$$\phi_n(z) = \begin{cases} -\frac{\gamma_n}{ik} e^{-ikz} \int_{z_{n-1}}^{z_n} T_n(z') dz', & u(0) = 0 \\ -\gamma_n e^{-ikz} \int_{z_{n-1}}^{z_n} z' T_n(z') dz', & \sigma_{zz}(0) = 0, \end{cases} \quad (22)$$

де T_n визначається з рівнянь (4) – (10). Із рівняння (14) знаходимо зміщення u або напруги $\sigma_{zz}, \sigma_{xx}, \sigma_{yy}$, використовуючи рівняння (22) для термопружного потенціалу $\phi(z)$.

3. Модель двошарового зразка. Результати моделювання можна перевірити на прикладі системи з двох шарів (рис. 2). Товщина другого шару набагато більша за товщину першого і набагато більша за область поширення теплової хвилі. Використовуючи рівняння (8) і (11), знаходимо температуру на поверхні системи T_0 :

$$T_0 = \frac{Q_0}{R_1} \left[\frac{R_1 + R_2 \tanh(q_1 d)}{R_2 + R_1 \tanh(q_1 d)} \right]. \quad (23)$$

Із рівнянь (4) – (10) та (21) – (22) отримуємо термопружний відгук для випадку задемпфованої граничної поверхні $z = 0$:

$$\phi_u(z) = \frac{\gamma}{\omega \rho C} \frac{e^{-ikz}}{k}. \quad (24)$$

Термопружний відгук для випадку задемпфованої граничної поверхні не залежить від теплових параметрів шарів.

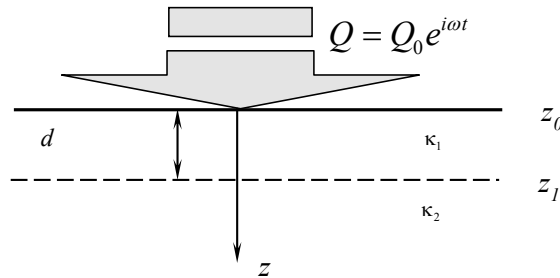


Рис. 1. Модель зразка з двох шарів неоднорідною теплопровідністю.
Нагрівання зразка відбувається через поверхню $z = z_0 = 0$

Для випадку вільної поверхні зразка отримаємо

$$\phi_\sigma = \frac{\gamma}{\omega \rho C} \frac{e^{-ikz}}{iq_1} \times \left\{ \frac{R_1}{R_1^{in}} + \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1 R_2} \left[\frac{1 + \tanh(q_1 d)}{1 + \frac{R_1}{R_2} \tanh(q_1 d)} \right] e^{-q_1 z} \right\}. \quad (25)$$

Необхідно зауважити, що наразі розглядається неоднорідний зразок лише за тепловими властивостями. Для такого зразка із виразу (24) випливає, що термопружний відгук не залежить від теплових параметрів зразка для випадку задемпфованої поверхні. Для випадку вільної поверхні термопружний сигнал буде значно меншим за амплітудою, але він міститиме інформацію про теплові параметри шарів. Таким чином, тільки температура поверхні

T_0 і термопружний сигнал ϕ_σ за умови вільної поверхні надають інформацію про теплові параметри шарів.

Розглянемо два крайні випадки: один для низьких частот $d/\mu_1 < 1$, другий для великих частот $d/\mu_1 > 1$.

Для поверхневої температури знаходимо

$$T_0 = \begin{cases} \frac{Q_0}{R_2} \left[1 + q_1 d \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1 R_2} \right) \right], & d/\mu_1 < 1 \\ \frac{Q_0}{R_1} \left[1 + 2 \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right) e^{-2q_1 d} \right], & d/\mu_1 > 1. \end{cases} \quad (26)$$

Для термопружного відгуку знаходимо для випадку вільної границі

$$\phi_{\sigma} = \begin{cases} \frac{\gamma}{\omega \rho C} \frac{e^{-ikz}}{iq_2} \left[1 + \frac{(q_1 d)^2}{2} \left(\frac{R_1^2}{R_2^2} - 1 \right) \right], & d/\mu_1 < 1 \\ \frac{\gamma}{\omega \rho C} \frac{e^{-ikz}}{iq_1} \left[1 + 2 \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right) e^{-q_1 d} \right], & d/\mu_1 > 1. \end{cases} \quad (27)$$

Термопружний відгук при задемпфованій границі $z = 0$ не містить інформації про теплові параметри шарів, лише поверхнева температура T_0 і термопружний відгук ϕ_{σ} для вільної границі містять цю інформацію. Необхідно зазначити, що для дуже довгих теплових хвиль T_0 змінюється лінійно залежно від d/μ_1 , а ϕ_{σ} квадратично залежить від d/μ_1 .

Із виразів (26) і (27) видно, що однозначна оцінка d і κ_1 буде складнішим завданням для дуже довгих теплових хвиль ($d/\mu_1 < 1$), оскільки в цьому випадку як величина, так і фаза сигналу, визначаються членами, що є добутками d , κ_1 і κ_2 . На відміну від дуже довгих теплових хвиль, випадок дуже коротких теплових хвиль ($d/\mu_1 > 1$) дає можливість для однозначного визначення як d , так і κ_1 , при

вимірюваннях амплітуди та фази відповідних сигналів, фаза відгуку не містить доданків, що є добутками d та κ_2 .

Висновки. Показано, що інформацію про теплові параметри шарів у неоднорідному зразку можна отримати за вимірами температури поверхні зразка та за параметрами термопружного відгуку лише при механічно вільній поверхні.

Автор висловлює щире подяку доктору фіз.-мат. наук Бурбелу Р.М. за плідні дискусії при підготовці цієї роботи.

1. *Rosencwaig A.* Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. – New York ect.: John Wiley and Sons, 1980. – Vol. 57.
2. *Гусев В.Э., Карабутов А.А.* Лазерная оптоакустика. – М.: Наука, 1991.
3. *Жаров В.П., Летохов В.С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия – М.: Наука, 1984.
4. *Rosencwaig A., Opsal J.* Thermal wave Imaging with Thermoacoustic Detection // IEEE Trans. on Ultrasonic and Freq. Control. – 1986. Vol. UFFC-33, № 5. P. 516–527.
5. *Новацкий В.* Вопросы термоупругости. – М.: РИСО АН СССР, 1962.

Надійшла до редколегії 10.09.08

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФІЗИКА

Випуски 8-9

Друкується за авторською редакцією

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. Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", директор Г.Л. Новікова. Адреса ВПЦ: 01601, Київ, 6-р Тараса Шевченка, 14, кімн. 43. ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28.



Підписано до друку 29.12.08. Формат 60x84^{1/8}. Вид. № 491. Гарнітура Arial. Папір офсетний.
Друк офсетний. Наклад 500. Ум. друк. арк. 14,0. Обл.-вид. 20,0. Зам. № 28-4665.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01601, Київ, 6-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; (38044) 239 31 58; факс (38044) 239 31 28
E-mail: vydav_polygraph@univ.kiev.ua