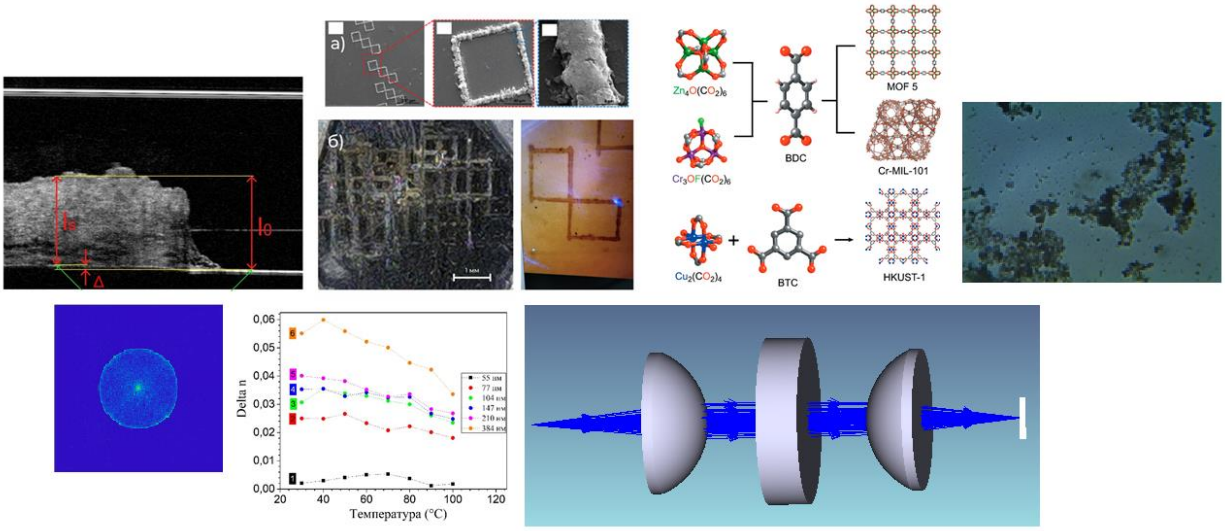
XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике



Самарский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Самарский научно-образовательный центр по оптике и лазерной физике

XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике

9-13 ноября 2021 года

Сборник трудов конференции

Москва 2021

УДК 535+535: 621.373.826

XIX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции, (Самара, 9–13 ноября 2021 г.). – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 2021. – 269 с.

ISBN 978-5-902622-46-8

В сборнике представлены работы участников XIX Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике, а также аннотации докладов и лекций ведущих ученых, сделанных в рамках Конкурса-конференции. Исследования конкурсантов охватывают широкий круг теоретических и прикладных вопросов когерентной и квантовой оптики, спектроскопии, биофотоники, лазерной физики, взаимодействия света с веществом и нанофотоники.

Для студентов, аспирантов, специализирующихся в области оптики, спектроскопии, лазерной физики, научных работников и преподавателей.

ISBN 978-5-902622-46-8 © Авторы, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ЛЕКЦИИ ВЕДУЩИХ УЧЁНЫХ И ПРИГЛАШЁННЫЕ ДОКЛАДЫ. АННОТАЦИИ

А.О. Дмитриенко, М.И. Бузин, З. Сатифи, Ф. Сетифи, Е.В. Александров, Е.Д. Воронова, А В. Вологжанина
Трансформации 1d → 3d в твердом теле полинитрильных координационных полимеров под действием лазерного излучения……10

И.О. Антонов, П. Столленверк, Ш. Венкатараманабабу, Б. Одом
Лазерное охлаждение и контроль внутренних степеней свободы молекулярных ионов…….....11

И.Ю. Еремчев, М.А. Князева, А.О. Тарасевич, А.В. Наумов
Мерцание люминесценции и замедленной люминесценции одиночных полупроводниковых нанокристаллов**...**…….12

А.А. Калачёв
Квантовые повторители……..13

О.И. Баум, Е.М. Касьяненко, А.В. Южаков, Ю.М. Александровская
Лазерное воздействие на патологически измененную капсулу хрусталика глаза…….14

Н.Н. Колачевский
Квантовые вычисления с использованием одиночных ионов…….……15

Ю.Н. Кульчин
Свет, как фактор управления процессом развития растений……..……16

Н.Д. Кундикова
Можно ли независимо управлять состоянием поляризации света на двух длинах волн?.....17

Е.П. Пожидаев
Электрооптика спиральных наноструктур жидкокристаллических сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков…...…….18

А.П. Торбин, П.А. Михеев
Лазер на метастабильных атомах инертных газов с оптической накачкой……...….19

И.Н. Завестовская, А.А. Фроня
Технологии UV фотосенсибилизированной инактивации вирусов…….....……..20

С.М. Шандаров, Е.Н. Савченков, Н.И. Буримов
Периодические структуры в фоторефрактивных и сегнетоэлектрических кристаллах: формирование и эффекты взаимодействия и дифракции световых волн……..21

Д.К. Тучина, Е.Н. Лазарева, Р.А. Анисимов, Р.А. Верховский, М.В. Ломова, А.А. Доронкина, А.М. Мыльников, Н.А. Наволокин, В.И. Кочубей, И.Ю. Янина
Цитотоксичность различных типов апконверсионных наночастиц с оболочками. Обзор……..……22

СЕКЦИЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

С.А. Гузаиров, А.А. Акимов, В.В. Ивахник
Характеристики четырехволнового преобразователя излучения на тепловой нелинейности в схеме с обратной связью при больших коэффициентах отражения……24

Р.К. Захаров, Е.К. Башкиров
Динамика кубитов в нелинейной двухатомной модели Тависа-каммингса при наличии среды керра и диполь-дипольного взаимодействия……..30

А.А. Калачева, Ю.А. Адаменков, М.А. Горбунов, В.А. Шайдулина
Генерация на метастабильных атомах аргона на длине волны 912 нм с оптической накачкой 37

Д.Р. Капизов, В.В. Ивахник, В.И. Никонов
Четырехволновое взаимодействие в волноводах с керровской и тепловой нелинейностями при больших коэффициентах отражения.....42

А.А. Колмаков, А.С. Темерева, Р.И. Анисимов, К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров
ОсобенностИ фотовольтаического агрегированИЯ наночастиц оксида алюминия на поверхности легированных медью кристаллов Х-среза ниобата лития **…….**49

В.С. Красноухов, М.В. Загидуллин, А.М. Мебель
Теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии реакции бензила и пропаргила.....57

А.В. Кузнецов, М.В. Минченко, Т.П. Ткаченко, Е.П. Пожидаев
Квадратичный электрооптический эффект в ферриэлектрическом жидком кристалле**……..**……61

Ф. А. Мартыненко
Сверхтонкая структура основного состояния мюон-электронных ионов лития, бериллия, бора……68

А. Николаев, В.Н. Азязов, А.М. Мебель
Изучение Диаграмм поверхностей потенциальной энергии молекулярных систем C_4H_6+CH……...76

Н.А. Полуэктова, Д.А. Шишкина, А.Н. Базанов, Р.А. Перебалин
Исследование электрических и оптических свойств фоточувствительных структур пониженной размерности на основе кремния……83

Д.Р. Суюндукова, А. Н. Агафонов, Н.В. Латухина
Исследование нанокомпозитов пористого кремния с гидроксиапатитом методами оптической микроскопии……...89

Г.И. Толстов, Я.А. Медведков, О.В. Кузнецов, А.М. Мебель, В.Н. Азязов
Применение ячейки генерации девятой гармоники для мягкой фотоионизации молекул во времяпролетной масс-спектрометрии……94

М.Е. Федянина, П.И. Лазаренко, А.О. Якубов
Исследование термооптических свойств аморфных тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ различной толщины……..102

П.А. Хорин
Выбор параметров опорного пучка для улучшения визуализации слабых аберраций в нелинейных интерферограммах……...108

Е.А. Ярунова, А.А. Кренц, Н.Е. Молевич
Исследование влияния альфа фактора на динамику широкоапертурных полупроводниковых лазеров…….116

СТУДЕНЧЕСКАЯ СЕКЦИЯ

Р.Ш. Бикмурзин, Е.В. Александров, С.П. Котова, Н.Н.Лосевский
Влияние лазерного излучения на формирование металл-органического координационного полимера mil-53(fe) 124

А.А. Быков, А.К. Чернышов, А.П. Торбин, П.А. Михеев
Изучение активной среды лазера с оптической накачкой на метастабильных атомах неона 131

Н.В. Васильев, В.В. Смирнов, О.М. Алыкова, А.В. Рыбаков
Линза с изменяющейся кривизной поверхности как оптический элемент системы технического зрения.....139

Я. С. Генералова
Оптические свойства халькогенидных бинарных соединений $As_{100-X}S_X$ и Sb_2Se_3 для интегральных элементов фотоники ик-диапазона 146

А.А. Жукович-Гордеева, Т.П. Ткаченко, А.А. Жуков, Е.П. Пожидаев
Влияние анизотропии поверхностной энергии полимерных покрытий на оптическое качество негеликоидальных жидких кристаллов 152

К.Г. Казакова, А.А. Акимов, В.В. Ивахник
Четырехволновое взаимодействие на резонансной и тепловой нелинейностях в схеме с обратной связью 160

Л.И. Крикунова, А. Николаев, Д.П. Порфирьев
Поверхность потенциальной энергии реакции метинового радикала (CH) с молекулой синильной кислоты (HCN) 167

А.А. Лактионов, О.М. Алыкова, А.В. Рыбаков, В.В. Смирнов
Магнитные наноконтейнеры для лечения онкологических заболеваний 175

А.Д. Ремзов, М.В. Савельев
Нестационарное четырехволновое взаимодействие в прозрачном растворе наночастиц в поле тяжести земли 181

И.А. Серебрякова, Ю.И. Сурков, Э.А. Генина, Е.Н. Лазарева, Я.К. Кузинова, О.М. Конопацкова, А.Н. Башкатов, В.В. Тучин
Мультимодальный метод исследования новообразований кожи человека при оптическом просветлении *in vivo*.....189

П.С. Смерчанский, Г.И. Ерёменко, А.В. Горохов
Когерентные состояния в теории взаимодействующих кубитов.....193

Д.А. Услин, А.С. Ерофеев, Н.В. Латухина
Влияние рентгеновского излучения на электрофизические характеристики структур с пористым кремнием 198

Ю.А. Фролова, Н.А. Малютина, Д.Н. Артемьев, А.А. Шацкая
Цифровая оптическая модель канала сбора рассеянного излучения рамановского зонда 205

В.С. Шумигай, Е.Н. Опарин, А.Н. Цыпкин
Угловая зависимость эффективности электрооптического детектирования терагерцового излучения в кристалле CdTe.....212

СЕКЦИЯ БИОФОТОНИКА

В.Д. Генин, Э.А. Генина, А.Б. Бучарская, Г.С. Терентюк, Н.Г. Хлебцов, В.В. Тучин, А.Н. Башкатов
Оптические свойства тканей холангиокарциномы в спектральном диапазоне 350-2250 нм при плазмонной фототермической терапии.....220

Н.В. Голубова, Н.И. Поленов, К.А. Закураева, Е.В. Потапова, В.В. Дремин, М.И. Ярмолинская, А.В. Дунаев, И.Ю. Коган
Мультимодальная спектроскопия и визуализация в задачах миниинвазивной хирургии 228

К.Ю. Кандурова, А.А. Палалов, Е.С. Серёгина, В.В. Дрёмин, Е.В. Потапова
Методология исследования оптических свойств печени 232

Е.Н. Лазарева, А.Ю. Зюбин, Н.И. Дихт, Н.А. Шушунова, А.Б. Бучарская, И.Г. Самусев, В.В. Тучин
Исследование оптических свойств белков крови (гемоглобина и альбумина) и их гликированных фракций методами рефрактометрии, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.....235

И.А. Матвеева, Ю.А. Христофорова, Л.А. Братченко, О.О. Мякинин, И.А. Братченко
Анализ рамановских спектров методом разрешения многомерных кривых (MCR) 239

А.Д. Миронова, Ю.В. Каргина, О.С. Павлова, А.М. Перепухов, В.Ю. Тимошенко
Наночастицы как контрастные агенты в магнитно-резонансной томографии.....242

Ю.И. Сурков, И.А. Серебрякова, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина
Окт-мониторинг объемной доли воды и пэг-300 в коже при ее оптическом просветлении ex vivo 250

А.А. Шацкая, Д.Н. Артемьев
Проектирование оптоволоконных биомедицинских зондов с учетом свойств фильтрующих покрытийш 258

В.В. Шуплецов, О.А. Стельмащук, Е.А. Жеребцов
Динамика параметров времени жизни флуоресценции флавинов кожи при электрофорезе адреналина.....265

ЛЕКЦИИ ВЕДУЩИХ УЧЕНЫХ И ПРИГЛАШЁННЫЕ ДОКЛАДЫ. АННОТАЦИИ

ТРАНСФОРМАЦИИ 1D → 3D В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ПОЛИНИТРИЛЬНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.О. Дмитриенко[1,2], М.И. Бузин[2], З. Сатифи[3,4], Ф. Сетифи[4], Е.В. Александров[5,6], Е.Д. Воронова[1], А В. Вологжанина[1]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, [2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, [3]Университет Скикда, Алжир, [4]Университет Ферхат Аббаса, Сетиф 1, Алжир, [5]Самарский Политех, [6]СФ ФИАН, Самара

В кристаллических структурах двух цепочечных координационных полимеров $[M([(NC)_2CC(O(CH_2)_3OH)C(CN)_2)_2(H_2O)_2]$ (M = Ni(II) и Co(II)) с N,O или N,N'-координированным мостиковым полинитрильным лигандом параллельные цепи связаны водородными связями CN ⋯ H – O и O – H ⋯ O между некоординированными функциональными группами лиганда и координированными молекулами воды [1]. Мы обнаружили, что при облучении Xe-лазером (365 нм, источник 200 Вт) или нагревании (130 °K в течение 30 мин) оба твердых вещества подвергаются дегидратации, что сопровождается разложением их монокристаллов [2]. Порошковая дифракция рентгеновских лучей показала, что неизоструктурные триклинные монокристаллы превращаются в изоструктурные моноклинные соединения. Твердотельная реакция позволила получить трехмерные координационные полимеры $[M([(NC)_2CC(O(CH_2)_3OH)C(CN)_2)_2]$ на основе N,N',O-координированного лиганда. Несмотря на то, что ранее были синтезированы десятки комплексов на основе этого лиганда и аналогичных анионов, ни один из них не содержит тридентатного полинитрильного лиганда. Таким образом, данное исследование свидетельствует о том, что твердотельные реакции позволяют получать новые типы координационных полимеров полинитрильных лигандов. Возможные способы трансформации координационных сеток в трехмерные координационные полимеры исследованы теоретически на основе топологического подхода [3]. Показана применимость топологического подхода для прогнозирования возможных сеток кристаллических продуктов реакции на основе информации о структуре исходных соединений.

[1] S. Benmansour, F. Setifi, S. Triki and C. J. Gómez-García, Inorg. Chem., 2012, 51, 2359, DOI: 10.1021/ic202361p.
[2] A. O. Dmitrienko, M. I. Buzin, Z. Setifi, F. Setifi, E. V. Alexandrov, E. D. Voronova and A. V. Vologzhanina Dalton Trans., 2020, 49, 7084–7092, DOI: 10.1039/d0dt00917b.
[3] V. A. Blatov, A. A. Golov, C. Yang, Q. Zeng and A. A. Kabanov, Sci. Rep., 2019, 9, 1, DOI: 10.1038/s41598-019-42483-5.

ЛАЗЕРНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ И КОНТРОЛЬ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

И.О.Антонов[1,2], П. Столленверк[1], Ш. Венкатараманабабу[1], Б. Одом[1]

[1]Центр фундаментальной физики, Северо-Западный университет, Эванстон, Иллинойс, США, [2]СФ ФИАН, Самара

Растущий интерес к холодным и сверххолодным молекулам связан с возможностью их применения в прецизионных измерениях в фундаментальной и прикладной физике, квантово-информационных технологиях и для изучения динамики химических реакций на фундаментальном квантовом уровне. Проведение физических экспериментов, требующих манипуляций с молекулами на квантовом уровне, затруднено из-за необходимости охлаждения и контроля внутренних молекулярных степеней свободы. Один из наиболее перспективных методов контроля – оптическая накачка электронного перехода широкополосным лазером. Этот метод был применен для контроля вращательных состояний молекулярных ионов SiO+. В результате были получены молекулы в "чистом" основном квантовом состоянии |X,v=0,N=0>, возбужденных состояниях |X,v=0,N>0>, в т.ч. супер-роторы в которых N>>0 и энергия вращения сопоставима с энергией связи кремний-кислород.

МЕРЦАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЗАМЕДЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

И.Ю. Еремчев, М.А. Князева, А.О. Тарасевич, А.В. Наумов

ИСАН, МГПУ, Москва

В лекции планируется рассказать о современном взгляде на вопрос о механизмах мерцания люминесценции и замедленной люминесценции в одиночных полупроводниковых нанокристаллах. Кроме того, будут представлены новые результаты исследования природы мерцания замедленной люминесценции в одиночных квантовых точках и нано-стержнях с использованием техники квазиодновременного импульсного возбуждения на нескольких длинах волн.

КВАНТОВЫЕ ПОВТОРИТЕЛИ

А.А. Калачёв

ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Обсуждаются принципы работы квантовых повторителей и современное состояние разработок в области дальнодействующей квантовой связи. Особое внимание уделяется проблемам создания оптической квантовой памяти – основного элемента квантового повторителя.

ЛАЗЕРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПАТОЛОГИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННУЮ КАПСУЛУ ХРУСТАЛИКА ГЛАЗА

О.И. Баум, Е.М. Касьяненко, А.В. Южаков, Ю.М. Александровская

Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Одним из актуальных направлений применения лазеров в офтальмологии является хирургия катаракты и уменьшение числа негативных реакций на хирургическое вмешательство. В послеоперационном периоде часто наблюдается помутнение капсульной сумки хрусталика и риск развития контракционного капсулярного синдрома, связанного с изменением биомеханических свойств системы хрусталик + капсульная сумка. В работе проводилось изучение биомеханики этой системы и исследование влияния на нее различных параметров лазерного воздействия.

КВАНТОВЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОДИНОЧНЫХ ИОНОВ

Н.Н. Колачевский

ФИАН, Москва

В докладе обсуждается развитие направления «Квантовые вычисления» в мире и России, представлены основные достижения с использованием многокубитных систем. Основной акцент сделан на методах и подходах, используемых при разработке квантовых вычислителей на одиночных ионах, обозначены основные проблемы и возможные методы их решения.

СВЕТ КАК ФАКТОР УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ

Ю.Н. Кульчин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток

Свет является одним из наиболее важных факторов развития растений, регулируя в них процессы фотосинтеза, морфогенеза, метаболизма, экспрессию генов и другие физиологические и биохимические реакции. Как правило, при описании процессов, влияющих на рост растений, учитывают такие характеристики светового излучения, как интенсивность, спектральный состав и фотопериод. Однако на практике реальная ситуация оказывается более сложной. Сегодня, когда особое внимание во всем мире уделяется развитию контролируемого сельского хозяйства, основанного на широком применении светодиодного освещения, необходимо учитывать и другие количественные и качественные характеристики излучения. К таким характеристикам следует отнести достигаемые значения фотосинтетически активного излучения, динамику изменения интенсивности, состава и распределения спектра освещения, направление, когерентность и поляризацию освещения. Именно эти, отсутствующие в обычном солнечном свете, уникальные свойства излучения оказались доступными с использованием лазерного и светодиодного излучения. Представлены результаты исследования влияние смены спектрального состава и интенсивности полихроматического излучения на развитие растений и производство ими первичных и вторичных метаболитов.

МОЖНО ЛИ НЕЗАВИСИМО УПРАВЛЯТЬ СОСТОЯНИЕМ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА НА ДВУХ ДЛИНАХ ВОЛН?

Н.Д. Кундикова

ЮУрГУ, ИЭФ УрО РАН, Челябинск

Рассмотрены основные физические явления, которые позволяют управлять состоянием поляризации света. Показано, что как только задано преобразование состояние поляризации света на одной длине волны, на любой второй длине волны оно задается автоматически. Рассматриваются поляризационные системы, и демонстрируется возможность управления состоянием поляризации света на разных длинах волн при помощи перестройки параметров поляризационных систем.

ЭЛЕКТРООПТИКА СПИРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Е.П. Пожидаев

ФИАН, Москва

Рассматриваются электрооптические эффекты, обусловленные малыми деформациями спиральных наноструктур жидкокристаллических сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков в электрическом поле, а также наиболее перспективные дисплейные и фотонные устройства на основе этих эффектов.

ЛАЗЕР НА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ

А.П. Торбин, П.А. Михеев

СФ ФИАН

В настоящее время ведутся активные поиски новых принципов построения мощных лазеров, в которых бы совмещались высокая эффективность, масштабируемость и дифракционное качество излучения. Одно из наиболее перспективных направлений – преобразование излучения диодных лазеров и их сборок с помощью газовых сред. Самым известным примером является лазер на парах щелочных металлов с диодной накачкой, однако его дальнейшее развитие ограничено рядом проблем: химически агрессивная природа щелочных металлов, необходимость нагрева лазерной ячейки и обеспечения непрерывной циркуляции газа, использование в качестве буферного газа пожароопасного и химически активного в условиях лазерной среды метана или этана. Недавно в качестве химически инертного аналога была предложена схема лазера с оптической накачкой, использующая метастабильные атомы инертных газов, наработанные в импульсном газовом разряде. Как и в лазерах на парах щелочных металлов, удельный энергосъем излучения такого лазера при атмосферном давлении может составлять сотни ватт с 1 $см^3$. Лазерная генерация происходит на длинах волн, которые лежат в ближней ИК области спектра и попадают в окна прозрачности земной атмосферы. Таким образом, предложенная схема открывает возможность создания непрерывного лазера замкнутого цикла мегаваттного уровня мощности с высоким качеством излучения. В докладе изложено современное состояние исследования лазера на метастабильных атомах инертных газов, а также представлены главные результаты в данном направлении, полученные в СФ ФИАН.

Ключевые слова: лазер на инертных газах с оптической накачкой, метастабильные атомы инертных газов.

ТЕХНОЛОГИИ UV ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ИНАКТИВАЦИИ ВИРУСОВ

И.Н. Завестовская, А.А. Фроня

ФИАН, Москва

Продолжающаяся пандемия, связанная с распространением вируса SARS-CoV-2, привела к активизации работ по поиску не только специфических средств профилактики и лечения, но и эффективных средств для борьбы с накоплением и распространением инфекционных агентов в окружающей среде. Наличие средств безопасной для человека обработки контактных поверхностей с целью инактивации вирусов и бактерий позволит в существенной степени снизить риск передачи вируса от человека к человеку, либо уменьшить количество патогенных микроорганизмов. В докладе представлены результаты исследований, проводимых ФИАН им. П.Н. Лебедева совместно с ФГБУ НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи, по воздействию ультрафиолетового излучения в диапазоне длин волн UVA, безопасном для человека, на инфекционные свойства коронавируса. Анализируются полученные результаты по дозозависимому снижению инфекционного титра вируса в зависимости от времени обработки. Обсуждаются возможные механизмы воздействия UV излучения. Полученные в ходе исследований результаты могут стать основой разработки безопасной для человека технологии дезинфекции светом, которая в перспективе может стать универсальной и, безусловно, самой биосовместимой стратегией борьбы с патогенными биологическими агентами, независимо от того, являются ли они вирусами, бактериями или грибами. «Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-04-60292».

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ: ФОРМИРОВАНИЕ И ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИФРАКЦИИ СВЕТОВЫХ ВОЛН

С.М. Шандаров, Е.Н. Савченков, Н.И. Буримов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск 634050, Россия
e-mail: stanislavshandarov@gmail.com

Предметом лекции являются основные физические явления, проявляющиеся при формировании периодических структур в фоторефрактивных и сегнетоэлектрических кристаллах, а также при взаимодействии и дифракции световых волн на создаваемых такими структурами возмущениях оптических свойств.

Представлены результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований возмущений оптических свойств, создаваемых при двухпучковом взаимодействии лазерных пучков на фоторефрактивных голограммах, а также периодическими доменными структурами (ПДС) в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата и танталата лития.

Рассмотрена методика выявления дополнительных вкладов в эффекты взаимодействия света на отражательных и пропускающих голограммах в кристаллах различной симметрии и результаты её экспериментальной реализации с использованием голографической интерферометрии. Обсуждаются характеристики адаптивных голографических интерферометров, предназначенных для измерения спектра механических колебаний отражающих объектов и основанных на встречном и попутном вариантах взаимодействия лазерных пучков на динамических голограммах, формируемых за счет диффузионного механизма в кристаллах класса силленитов.

Представлены результаты теоретического анализа возмущений диэлектрического тензора на частоте световой волны периодическими доменными структурами в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата и танталата лития. Анализируются наблюдаемые экспериментально различные виды линейной дифракции света на ПДС в ниобате и танталате лития, такие как коллинеарное взаимодействие; изотропная и анизотропная дифракция Брэгга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госзадания на 2020–2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКАМИ. ОБЗОР

Д.К. Тучина[1,2], Е.Н. Лазарева[1,2], Р.А. Анисимов[1], Р.А. Верховский[1], М.В. Ломова[1], А.А. Доронкина[1], А.М. Мыльников[3], Н.А. Наволокин[3], В.И. Кочубей[1], И.Ю. Янина[1,2]

[1]СГУ им. Чернышевского, Саратов;
[2]Томский государственный университет;
[3]СГМУ им. В.И. Разумовского, Саратов

В работе приведен обзор результатов исследований по выявлению токсичности различных типов апконверсионных наночастиц. Апконверсионные частицы являются перспективными для визуализации структуры биологических тканей и органов в люминесцентном свете, а также для использования при диагностике заболеваний и фотоиндуцированной терапии. Рассмотрены наночастицы с дополнительными оболочками или функционализированные при помощи покрытия поверхности адресными или фотоактивными молекулами, позволяющими создание частиц с несколькими модальностями. Отдельно рассмотрена фототоксичность таких частиц. При использовании наночастиц для терапии или диагностики состояния живых объектов вопрос токсичности является актуальным. Токсичное воздействие апконверсионных наночастиц на организм зависит от их концентрации при введении, а также от общего количества наночастиц, соотнесенного с весом организма. Из рассмотренных концентрационных зависимостей, на основе результатов гистологических и биохимических исследований, показано, что у таких частиц, как правило, не наблюдалось заметной токсичности и предельно допустимой концентрацией частиц можно считать 2 мг/мл.

СЕКЦИЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОВОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ В СХЕМЕ С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ ПРИ БОЛЬШИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ОТРАЖЕНИЯ

С.А. Гузаиров, А.А. Акимов, В.В. Ивахник

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева,
кафедра оптики и спектроскопии
(443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1)
e-mail: Zenit210694@mail.ru

Исследована пространственная селективность четырехволнового преобразователя излучения на тепловой нелинейности с учетом обратной связи на сигнальную и объектную волны при больших коэффициентах отражения. Определен оптимальный режим работы четырехволнового преобразователя, при котором наблюдается существенный рост коэффициента отражения и незначительное ухудшение качества обращения волнового фронта.

Ключевые слова: четырехволновой преобразователь, тепловая нелинейность, обратная связь.

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности четырёхволновых преобразователей излучения, используемых в системах коррекции фазовых искажений, системах передачи и обработки в реальном масштабе времени пространственной и временной информации является одной из актуальных задач оптики многоволновых взаимодействий. Одним из способов решения этой задачи является использование положительной обратной связи, накладываемой на взаимодействующие волны [1].

Наряду с эффективностью преобразования одной из важнейших характеристик четырёхволновых преобразователей излучения является качество обращения волнового фронта, определяемое по соответствию комплексных амплитуд сигнальной и объектной волн [2]. Качество обращения волнового фронта может характеризоваться полушириной полосы пространственных частот объектной волны, в пределах которой сосредоточена основная доля ее энергии.

Представляет интерес исследование пространственной селективности четырехволнового преобразователя излучения на тепловой нелинейности при больших коэффициентах отражения в схеме с обратной связью.

2. ВЫВОД ОСНОВНЫХ ВЫРАЖЕНИЙ

При вырожденном четырехволновом взаимодействии ($\omega+\omega-\omega=\omega$) в среде с тепловой нелинейностью распространялись две волны накачки с комплексными амплитудами A_1 и A_2 и сигнальная волна с комплексной амплитудой A_3. Объектная волна с комплексной амплитудой A_4 получалась за счет дифракции одной из встречных волн накачки на решетке, записываемой в нелинейной среде другой волной накачки и сигнальной волной. Среда с тепловой нелинейностью толщиной ℓ располагалась внутри кольцевого резонатора, задающего обратную связь по сигнальной и объектной волнам (рис. 1).

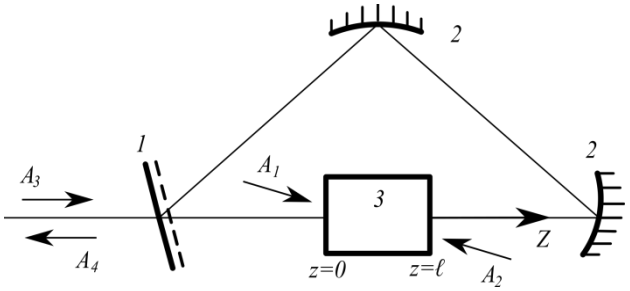


Рис. 1. Схема четырехволнового взаимодействия с обратной связью: 1 - зеркало связи, 2 - сферические зеркала, 3 – нелинейная среда.

Уравнение Гельмгольца, описывающее четырехволновое взаимодействие имеет вид

$$\left\{\nabla^2+k^2\left(1+\frac{2}{n_0}\frac{dn}{dT}\delta T\right)-2ik\alpha\right\}\left(\sum_{j=1}^{4}A_j+к.с.\right)=0\,. \qquad (1)$$

Здесь n_0 – среднее значение показателя преломления, $k=\dfrac{\omega n_0}{c}$ – волновое число, α – коэффициент поглощения, δT – изменение температуры, обусловленное выделением тепла при поглощении излучения, $\dfrac{dn}{dT}$ – термооптический коэффициент.

Уравнение (1) необходимо дополнить уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\delta T+\frac{2\alpha I}{\Lambda c_p\nu}=0\,. \qquad (2)$$

Здесь $I = \left| \sum_{j=1}^{4} A_j + \kappa.c \right|^2$, $\Lambda -$ коэффициент температуропроводности, $c_p -$ удельная теплоемкость, ν – объёмная плотность вещества.

Волны накачки считались плоскими. Сигнальная и объектная волны раскладывались по плоским волнам. Изменения температуры раскладывались по гармоническим решеткам. Использовалось приближение заданного поля по волнам накачки и параксиальное приближение. При больших коэффициентах отражения учитывается не только динамическая решетка показателя преломления, связанная с интерференцией сигнальной волны с первой волной накачки, но и динамическая решетка показателя преломления, возникающая при интерференции объектной волны со второй волной накачки. С учетом сделанных приближений получена система связанных дифференциальных уравнений для пространственных спектров сигнальной и объектной волн.

Граничные условия на пространственные спектры сигнальной ($\tilde{A}_3(\kappa, z)$) и объектной ($\tilde{A}_4(\kappa, z)$) волн принимали следующий вид:

$$\tilde{A}_3(\kappa, z=0) = \sqrt{1-r_1}\,\tilde{A}_{30}(\kappa) + \sqrt{r_1 r_2}\,\tilde{A}_3(\kappa, z=\ell)\exp\left(-i\Delta_0 + i\frac{\kappa^2}{2k}L\right), \qquad (3)$$

$$\tilde{A}_4(\kappa, z=\ell) = \tilde{A}_4(\kappa, z=0)\sqrt{r_1 r_2}\exp\left(-i\Delta_0 + i\frac{\kappa^2}{2k}L\right).$$

Здесь r_1 – коэффициент отражения полупрозрачного зеркала связи, $r_2 -$ коэффициент отражения сферических зеркал резонатора, осуществляющих перенос пространственного распределения поля с одной плоскости нелинейного слоя ($z=0$) на плоскость, расположенную на расстоянии L от другой плоскости ($z=\ell$), к – пространственная частота, $\tilde{A}_{30}(\kappa)$ – пространственный спектр сигнальной волны на передней грани нелинейного слоя при отсутствии кольцевого резонатора, Δ_0 – постоянный фазовый набег.

Сигнальная волна представлялась в виде волны от точечного источника, расположенного на передней грани нелинейной среды.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система связанных дифференциальных уравнений с учетом граничных условий анализировалась численным методом на основе многократного прохождения сигнальной и объектной волн нелинейного слоя в кольцевом резонаторе.

С ростом пространственной частоты модуль пространственного спектра объектной волны на передней грани нелинейного слоя монотонно уменьшался. Для характеристики качества обращения волнового фронта при четырехволновом взаимодействии вводилась полуширина полосы пространственных частот объектной волны ($\Delta\kappa$), определяемая из выражения

$$\left|\tilde{A}_4\left(\kappa=\Delta\kappa,\ z=0\right)\right|=\frac{1}{2}\left|\tilde{A}_4\left(\kappa=0,\ z=0\right)\right|. \qquad (4)$$

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента отражения четырехволнового преобразователя $R=\left|\dfrac{\tilde{A}_4\left(\kappa=0,z=0\right)}{\tilde{A}_{30}^{*}}\right|$ (а, в) и полуширины полосы пространственных частот объектной волны (б, г) от нормированной интенсивности первой волны накачки $\tilde{G}=\dfrac{2\ell}{n_0}\dfrac{dn}{dT}\dfrac{I_{10}}{\Lambda c_p \nu}$ при условии компенсации фазового набега, возникающего вследствие самовоздействия волн накачки (а, б) и при сопряжении передней и задней граней нелинейного слоя (в, г).

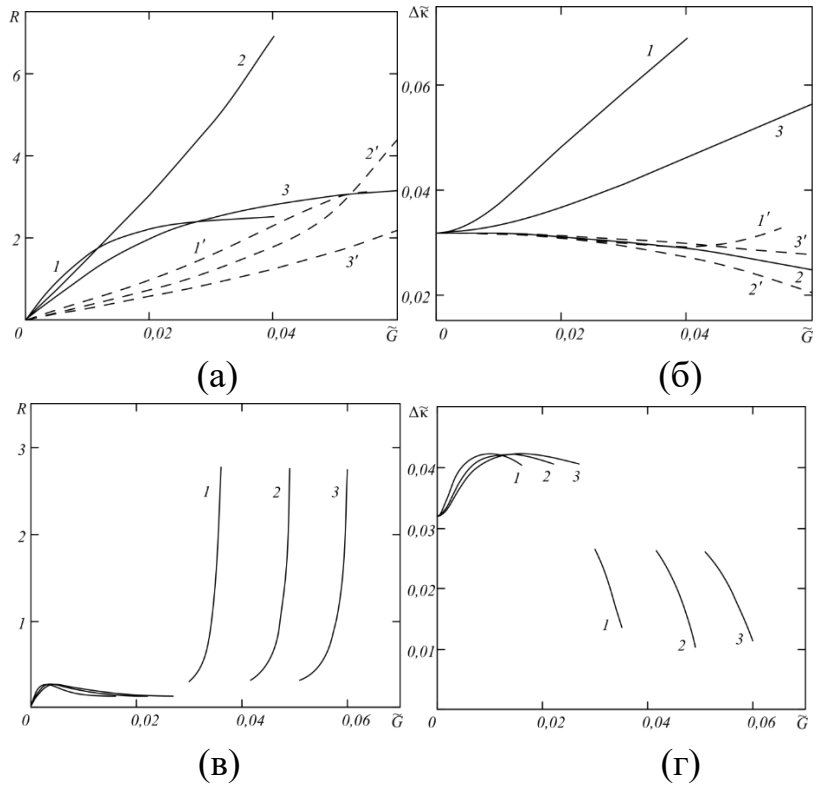


Рис.2. Зависимость коэффициента отражения и полуширины полосы пространственных частот объектной волны от интенсивности первой волны накачки при $\alpha\ell=0.1$, $k\ell=5\cdot10^3$, $r_1=0.8\,(1,2,3)$, $r_2=0.7\,(1,2,3)$, $r_1=r_2=0\,(1',2',3')$, $\sqrt{I_{10}/I_{20}}=0.75\,(1,1');1\,(2,2');1.25\,(3,3')$.

В случае компенсации фазового набега и равных интенсивностей волн накачки ($I_{10} = I_{20}$) рост коэффициента отражения, как при наличии обратной связи, так и при ее отсутствии приводит к монотонному уменьшению полуширины полосы пространственных частот объектной волны с ростом интенсивности первой волны накачки. Если интенсивности волн накачки не равны, то изменение полуширины полосы пространственных частот объектной волны с ростом интенсивности первой волны накачки при наличии обратной связи значительно превышает изменение полуширины в отсутствии обратной связи.

При сопряжении граней нелинейного слоя увеличение интенсивности первой волны накачки приводит вначале к увеличению, а затем к монотонному уменьшению полуширины полосы пространственных частот объектной волны. Если интенсивности волн накачки не равны, то изменяется значение нормированной интенсивности первой волны накачки, при котором наблюдается резкое увеличение коэффициента отражения четырехволнового преобразователя по сравнению со случаем равных интенсивностей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Как в случае компенсации фазового набега и равных интенсивностей волн накачки, так и при сопряжении граней нелинейного слоя и значениях коэффициента отражения R>1 наблюдается ухудшение качества обращения волнового фронта с ростом интенсивности первой волны накачки;

2. Увеличение отклонения отношения интенсивностей волн накачки от единицы приводит к уширению полуширины полосы пространственных частот объектной волны при компенсации фазового набега с ростом интенсивности первой волны накачки;

3. При сопряжении граней нелинейного слоя и $I_{10}/I_{20} < 1$ наблюдается уменьшение значения интенсивности первой волны накачки соответствующее резкому увеличению коэффициента отражения, а при $I_{10}/I_{20} > 1$ наблюдается увеличение этого значения, по сравнению со случаем равных интенсивностей волн накачки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Ивахник, Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии. // Самара: Самарский университет, 2010, 246 с.
2. А.А. Акимов, С.А. Гузаиров, В.В. Ивахник, Качество преобразования излучения при четырехволновом взаимодействии на тепловой нелинейности с учетом обратной связи. // Компьютерная оптика, 2021, Т.45, № 5, с. 667-672.

CHARACTERISTICS OF A FOUR-WAVE RADIATION CONVERTER ON THERMAL NONLINEARITY IN THE SCHEME WITH FEEDBACK AT LARGE REFLECTION COEFFICIENTS

S.A. Guzairov, A.A. Akimov, V.V. Ivakhnik

Samara National Research University,
Optics and Spectroscopy department
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: Zenit210694@mail.ru

The spatial selectivity of a four-wave radiation converter on thermal nonlinearity with feedback for both signal and object waves has been investigated at large reflection coefficients. The optimal operating mode of a four-wave converter has been determined at which a significant increase in the amplitude reflection coefficient and insignificant deterioration in the phase-conjugation quality are observed.

Keywords: four-wave converter, thermal nonlinearity, feedback.

ДИНАМИКА КУБИТОВ В НЕЛИНЕЙНОЙ ДВУХАТОМНОЙ МОДЕЛИ ТАВИСА-КАММИНГСА ПРИ НАЛИЧИИ СРЕДЫ КЕРРА И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.

Р.К. Захаров[1], Е.К. Башкиров[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: rodion.zakharov88@gmail.com

Исследована динамика двух кубитов, взаимодействующих с одномодовым тепловым квантовым электромагнитным полем микроволнового резонатора со средой Керра. Используя точное решение для рассматриваемой модели, мы вывели кубит-кубитную отрицательность для отдельных когерентных начальных состояний кубитов. Мы показали, что начальное когерентное взаимодействие кубитов может значительно повысить степень запутанности кубитов при наличии керровской нелинейности и диполь-дипольного взаимодействия даже при высоких значениях теплового поля.

Ключевые слова: квантовая информатика, перепутывание, кубиты, керровская нелинейность, отрицательность, тепловое поле, двухуровневые атомы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Квантовая электродинамика резонатора (CQED) занимается взаимодействием между естественными или искусственными атомами (кубитами) и квантовым электромагнитным полем микроволнового резонатора. В последние годы было предложено множество схем для генерации, контроля и защиты запутанности кубитов в системах CQED, таких как ионы в ловушках Пауля, нейтральные ридберговские атомы, сверхпроводящие кольца, электронные и ядерные спины в твердых телах, квантовые точки, азот-замещенные вакансии в алмазе, квантовые оптомеханические системы, гибридные квантовые системы [1]. Система, состоящая из двух двухуровневых атомов (кубитов), взаимодействующих с одномодовым полем резонатора, является одной из простейших квантовых систем, демонстрирующих перепутывание атома с атомом. Эта система активно изучается как теоретически, так и экспериментально. Теоретические исследования систем CQED основаны на модели Джейнса-Каммингса или

многоатомной модели Тависа-Каммингса (ТСМ) и ее обобщениях [2]. В последнее время особое внимание уделяется изучению ТСМ с нелинейностями, в частности с нелинейностями Керра. (см. ссылки в ~ [3].) В [4] автор экспериментально реализовал взаимодействие кубита с полем резонатора в среде Керра, соединив сверхпроводящий кубит (трансмон) в среде сапфира с двумя трехмерными высокодобротными сверхпроводящими микроволновыми резонаторами и достиг однократного фотонного режима Керра.

П. Найт с соавторами показали, что тепловое поле резонатора может вызывать перепутывание атома с атомом [5]. Так же двухатомная ТКМ с вырожденными и невырожденными переходами исследовалась в [6,7]. Влияние диполь-дипольного взаимодействия между кубитами на его перепутывание, вызванное шумом теплового резонатора, исследовали Агияр с соавторами [8]. Недавно Ху и соавторы рассмотрели свойства перепутывания в системе двух двухуровневых атомов, резонансно взаимодействующих с одномодовым тепловым полем, для разделимого когерентного начального состояния атома [9]. Результаты показывают, что начальная атомная когерентность может увеличить степень запутанности.

Недавно проведено исследование теплового перепутывания в двухатомной модели Тависа-Каммингса с керровской нелинейностью [10, 11]. Представляет интерес обобщение этих результатов на случай большой напряженности теплового поля и дипольно связанных кубитов. В данной работе исследуются свойства перепутывания в системе двух диполь-дипольных связанных двухуровневых атомов, резонансно взаимодействующих с одномодовым тепловым полем полости с дополнительной средой Керра для когерентных начальных состояний кубитов.

2. МОДЕЛЬ И ЕЕ ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ

Мы рассматриваем два идентичных дипольно-связанных кубита, резонансно взаимодействующих с модой резонатора. Мы предполагаем, что константы связи кубита с полем равны. Предположим также, что в полости имеется дополнительная среда Керра. Гамильтониан взаимодействия системы в приближении вращающейся волны можно записать как

$$H = \sum_{i=1}^{2} \hbar g(\sigma_i^+ a + a^+ \sigma_i^-) + X a^{+2} a^2 + \hbar\Omega(\sigma_1^+ \sigma_2^- + \sigma_2^+ \sigma_1^-), \qquad (1)$$

Где $\sigma_i^+ = |+\rangle_{ii}\langle -|$, и $\sigma_i^- = |-\rangle_{ii}\langle +|$ - операторы перехода между возбужденным $|+\rangle_i$ и основным состояниями в i-м кубите $(i = 1,2)$, a^+ и a - операторы рождения и уничтожения фотонов моды резонатора, g - константа связи между кубитами и модой резонатора, - X дисперсионная часть нелинейности третьего порядка керровской среды в резонаторе, Ω - константа диполь-дипольной связи. Обратите внимание, что для искусственных атомов, таких как сверхпроводящие цепи, эффективный параметр диполь-дипольного взаимодействия Ω может быть больше, чем константа связи кубита с полем g . Предполагается, что начальное состояние кубитов является когерентным сепарабельным, например $|\Psi(0)\rangle_{A_1A_2} = |\Psi(0)\rangle_{A_1} \otimes |\Psi(0)\rangle_{A_2}$,

где $$|\Psi(0)\rangle_{A_1} = \cos\theta_1 |+\rangle_1 + \sin\theta_1 |-\rangle_1, \quad |\Psi(0)\rangle_{A_2} = \cos\theta_2 |+\rangle_2 + \sin\theta_2 |-\rangle_2. \qquad (2)$$

Здесь θ_1 и θ_2 - параметры, которые определяют степень начальной когерентности кубитов A_1 и A_2. Для сравнения мы также рассматриваем начальные некогеретные атомные состояния:

$$|\Psi(0)\rangle_A = |+,+\rangle, \qquad |\Psi(0)\rangle_A = |+,-\rangle \qquad (3)$$

Начальное состояние моды резонатора предполагается тепловым одномодовым состоянием. $\rho_F(0) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n |n\rangle\langle n|$,

где $p_n = \bar{n}^n / (1+\bar{n})^{n+1}$. Среднее число фотонов $\bar{n} = \left(\exp[\hbar\omega / k_B T] - 1\right)^{-1}$, где T - это температура резонатора.

Перед изучением динамики двух кубитов, взаимодействующих с тепловым полем, мы исследуем эволюцию двух идентичных двухуровневых атомов, взаимодействующих с полем резонатора, приготовленным в фоковском состоянии. Предположим, что число возбуждений рассматриваемой системы n $(n \geq 0)$. Тогда для описания эволюции системы нужны только четыре основных состояния $|-,-,n+2\rangle, |+,-,n+1\rangle, |-,+,n+1\rangle, |+,+,n\rangle$. Раскладывая вектор состояния системы атом-поле как

$$|\psi_n(t)\rangle = C_{1n}(t)|-,-,n+2\rangle + C_{2n}(t)|+,-,n+1\rangle + C_{3n}(t)|-,+,n+1\rangle + C_{4n}(t)|+,+,n\rangle \qquad (4)$$

и используя уравнение Шредингера, получаем

$$C_{in}(t) = \sum_{j=1}^{4} A_{ij}^n(t) C_{jn}(0), \; A_{ij}^n(t) = \sum_{k=1}^{4} \alpha_{in}^k \alpha_{jn}^k \exp[-i\lambda_k g t],$$

где λ_k - масштабированные собственные значения гамильтониана (1), α_{in}^k - i-й элемент k-го собственного вектора.

Используя волновую функцию (4), мы можем получить зависящую от времени матрицу плотности для всей системы $\rho(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n |\psi_n(t)\rangle\langle\psi_n(t)|$. Взяв след

по полевым переменными, мы можем получить редуцированную атомную матрицу плотности $\rho_A(t) = Tr_F \rho(t).$ (5)

Мы не приводим здесь явный вид элементов матрицы (5) из-за их чрезмерной громоздкости. Частичное транспонирование приведенной матрицы атомной плотности (5) равно

$$\rho_A^{T_1}(t) = \begin{pmatrix} (\rho_A)_{11} & (\rho_A)_{12} & (\rho_A)^*_{13} & (\rho_A)^*_{23} \\ (\rho_A)^*_{12} & (\rho_A)_{22} & (\rho_A)^*_{14} & (\rho_A)^*_{24} \\ (\rho_A)_{13} & (\rho_A)_{14} & (\rho_A)_{33} & (\rho_A)_{34} \\ (\rho_A)_{23} & (\rho_A)_{24} & (\rho_A)^*_{34} & (\rho_A)_{44} \end{pmatrix}. \qquad (6)$$

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И СОГЛАСОВАННОСТИ

Используя выражение (6), мы можем вычислить двухкубитную отрицательность $\varepsilon = -2\sum \mu_i^-,$ (7)

где μ_i^- - отрицательные собственные значения частично транспонированной редуцированной атомной матрицы плотности.

Анализ некогерентных состояний мы проведем, используя в качестве критерия перепутывания согласованность или иначе параметр Вуттерса. В работе [12] Вуттерс предложил метод вычисления количественной меры перепутывания кубитов, основанный на “spin-flip” преобразовании (матрица перевернутых спинов) $\tilde{\rho}_A = (\sigma_y \otimes \sigma_y)\rho_A^*(\sigma_y \otimes \sigma_y)$, где ρ_A^* - матрица, комплексно-сопряженная исходной редуцированной матрице плотности. σ_y - стандартная матрица Паули (y-составляющая). Находим произведение матриц $\rho_A\tilde{\rho}_A$. Полученная матрица является неэрмитовой, имеет вещественные и неотрицательные собственные значения. Согласованность находится из выражения $C = max\left\{\sqrt{\lambda_1} - \sqrt{\lambda_2} - \sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_4}, 0\right\}$, где λ_i - собственные значения матрицы $\rho_A\tilde{\rho}_A$ в убывающем порядке. В результате вычислений для начального некогерентного состояния кубитов (3), согласованность имеет вид:

$$C(t) = 2max\{0, |\rho_{23}| - \sqrt{\rho_{11}\rho_{44}}\}. \qquad (8)$$

Результаты компьютерного моделирования представлены на рис.1,2.

4. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

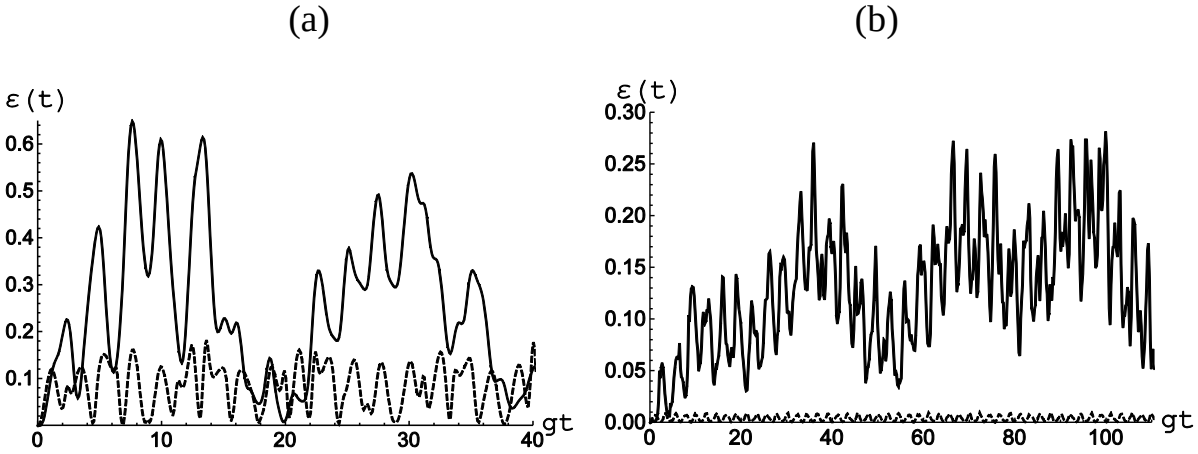


Рис. 1. Отрицательность как функция приведенного времени gt *для начального состояний кубитов (2) с* $\theta_1 = \pi/4,\ \theta_2 = -\pi/4$ *(сплошная линия) и* $|+,-\rangle$ *(пунктирная). Параметр керровской нелинейности* $\chi = 1$ *Среднее число фотонов* $\bar{n} = 0.5$ *(a) и* $\bar{n} = 10$ *(b). Параметр диполь-дипольного взаимодействия* $\alpha = 0.01$

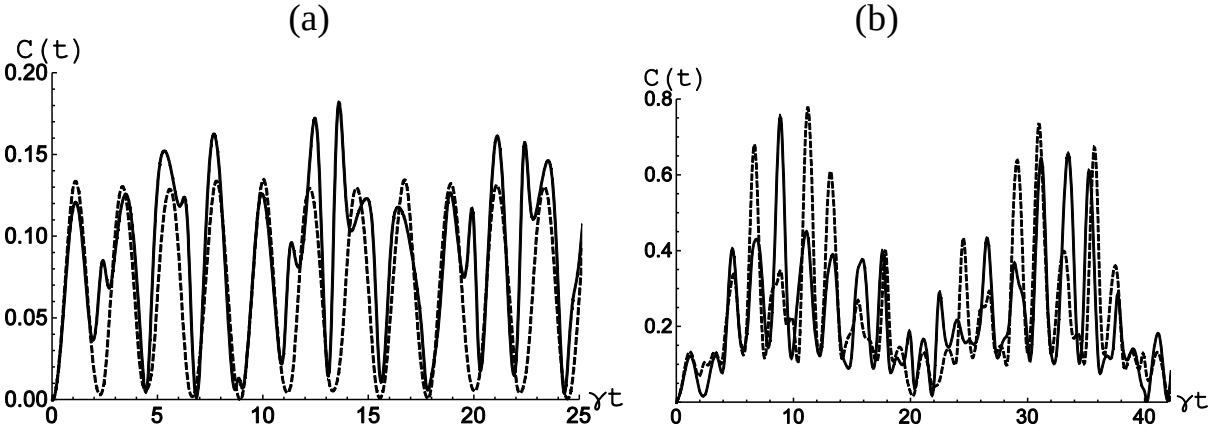


Рис. 2. Согласованность как функция приведенного времени γt *для начального состояния кубитов* $|+,+\rangle$ *и параметра диполь-дипольного взаимодействия* $\alpha = 0$ *(a) и* $\alpha = 0.1$ *(b). Параметр керровской нелинейности* $\chi = 0$ *(пунктирная линия) и* $\chi = 0.5$ *(сплошная). Среднее число фотонов* $\bar{n} = 0.5$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе точного решения данной модели мы вычислили параметры перепутывания кубитов: отрицательность и согласованность. Результаты компьютерного моделирования показали, что диполь-дипольное взаимодействие может приводить к образованию заметного количества запутанных атомов в когерентных состояниях. Из рисунка 1 видно, что даже для сильных тепловых полей, начальная атомная когерентность значительно

увеличивает максимальную степень перепутывания. Включение керровской нелинейности, как показывает рисунок 2, также способствует росту степени перепутывания. Таким образом, мы показали, что начальная атомная когерентность существенно меняет степень перепутывания для модели с керровской нелинейностью и диполь-дипольным взаимодействием. Полученные результаты могут быть полезны при выборе оптимальных режимов функционирования квантовых устройств, таких как квантовые сети и квантовые компьютеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. M. Georgescu, S. Ashhab, F. Nori, Quantum simulation. // Rev. Mod. Phys., 2014, v. 88, p. 153-185.
2. B. W. Shore, P. L. Knight, The Jaynes-Cummings Model. // J. Mod. Opt., 1992, v. 40, №7, p. 1195-1238.
3. H. S. Alqannas, E. M. Khalil, Information entropy and squeezing for a two two-level atom interacting with a nonlinear system // Optical and Quantum Electronic., 2021. v. 53, № 34, p. 1-10.
4. G. Kichmair et al., Observation of quantum state collapse and revival due to the single-photon kerr effect. // Nature, 2013, v. 495, p. 205-209.
5. M. S. Kim, J. Lee, D. Ahn, P. L. Knight, Entanglement induced by a single-mode heat environment. // Phys. Rev., 2002, v. A65, № 040101(R), p. 1-4.
6. L. Zhou, H. S. Song, Entanglement induced by a single-mode thermal field and criteria for entanglement. // J. Opt., 2002, v. B4, p. 425-429.
7. E. K. Bashkirov, Entanglement induced by the two-mode thermal noise. // Laser Phys. Lett., 2006, v. 3, p. 145-150.
8. L. S. Aguiar, P. P. Munhoz, A. Vidiella-Barranco, J. A. Roversi, The entanglement of two dipole–dipole coupled atoms in a cavity interacting with a thermal field. // J. Opt., 2005, v. B7, p. S769-S771.
9. Y. H. Hu, C. L. Jiang, K. Zeng, Coherence-enhanced entanglement between two atoms at high temperature // Chin. Phys., 2008, v. 17, p. 1784-1790.
10. M. M. Evseev, E. K. Bashkirov, Thermal entanglement in Tavis-Cummings model with Kerr nonlinearity // Proceedings of ITNT 2020 – 6th IEEE International Conference on Information Technology and Nanothechnology, 2020, № 9253347, p. 1-5.
11. E. K. Bashkirov, Entanglement in Tavis-Cummings model with Kerr nonlinearity indeced by a thermal noise // Proc. SPIE., 2021, № 11846 (11846W).
12. W. K. Wootters, Entanglement of Formation of an Arbitrary State of Two Qubits // Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, p. 2245-2248.

DYNAMICS OF CUBITS IN A NONLINEAR TWO-ATOMIC TAVIS-CUMMINGS MODEL IN THE PRESENCE OF A KERR MEDIUM AND DIPOLE-DIPOLE INTERACTION.

R.K. Zakharov[1], E.K. Bashkirov[1]

[1]Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: rodion.zakharov88@gmail.com

The dynamics of two qubits interacting with a one-mode thermal quantum electromagnetic field of a microwave resonator with a Kerr medium is investigated. Using the exact solution for the considered model, we derived qubit-qubit negativity for individual coherent initial states of qubits. We have shown that the initial coherent interaction of qubits can significantly increase the degree of entanglement of qubits in the presence of Kerr nonlinearity and dipole-dipole interaction even at high values of the thermal field.

Keywords: quantum informatics, entanglement, qubits, Kerr nonlinearity, negativity, thermal field, two-level atoms.

ГЕНЕРАЦИЯ НА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМАХ АРГОНА НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 912 НМ С ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ

А.А. Калачева, Ю.А. Адаменков, М.А. Горбунов, В.А. Шайдулина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
607190, г. Саров, ул. Мира, 37
e-mail: oefimova@otd13.vniief.ru

Представлено получение генерации на метастабильных атомах аргона с оптической накачкой на длине волны 912 нм. Возбужденные атомы образуются в электрическом разряде при давлении близком к атмосферному. Накачка осуществляется излучением диодного лазера. Оценочная величина мощности генерации составляет более 1 Вт.

Ключевые слова: лазер с оптической накачкой, лазер с оптической накачкой на инертных газах (ЛОНИГ), диодная накачка, инертные газы, лазер на благородных газах, благородные газы, метастабильные атомы, лазерные технологии

1. ВВЕДЕНИЕ

Лазер на метастабильных инертных газах с оптической накачкой (ЛОНИГ) – это новый тип газовых лазеров с оптической накачкой и высокой квантовой эффективностью, позволяющий преобразовать высокую выходную мощность диодного лазера в выходную мощность газового лазера с хорошим качеством луча. В работе [1] была продемонстрирована первая генерация на длине волны 912,55 нм. Согласно опубликованным открытым источникам в мире произошёл серьезный скачок в изучении свойств активной среды на модели лазерного источника на смеси инертных газов с оптической накачкой. Была устранена проблема с организацией разряда [2,3]. Разряд стал устойчивым при атмосферном давлении и эффективным в наработке метастабильных атомов.

Во ВНИИЭФ создана экспериментальная модель ЛОНИГ. Создана расчетная модель, включающая кинетику участвующих в процессах наработки метастабильных атомов и лазерной генерации уровней. Данная модель позволяет проводить совместно экспериментальные и расчетные исследования этого лазера, что повышает эффективность исследований.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема уровней аргона (неона, криптона), участвующих в лазерном цикле в лазере с оптической накачкой представлена на рисунке 1. Для работы ЛОНИГ используются возбужденные s- и p-состояния атома Ar. Атомы аргона переводятся в метастабильное состояние (1s5) с помощью электрического разряда. В данной работе для возбуждения атомов аргона были использованы два типа разряда – барьерный СВЧ-разряд и импульсно-периодический электродный разряд.

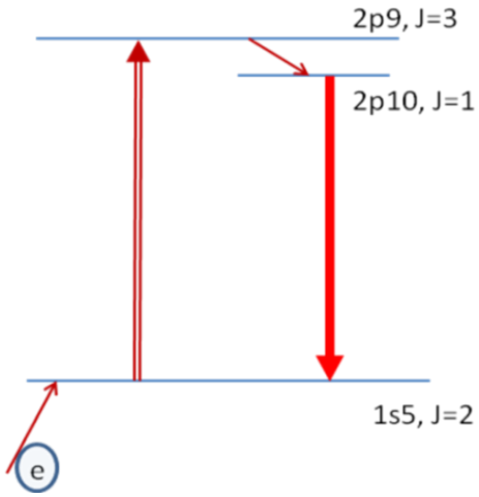
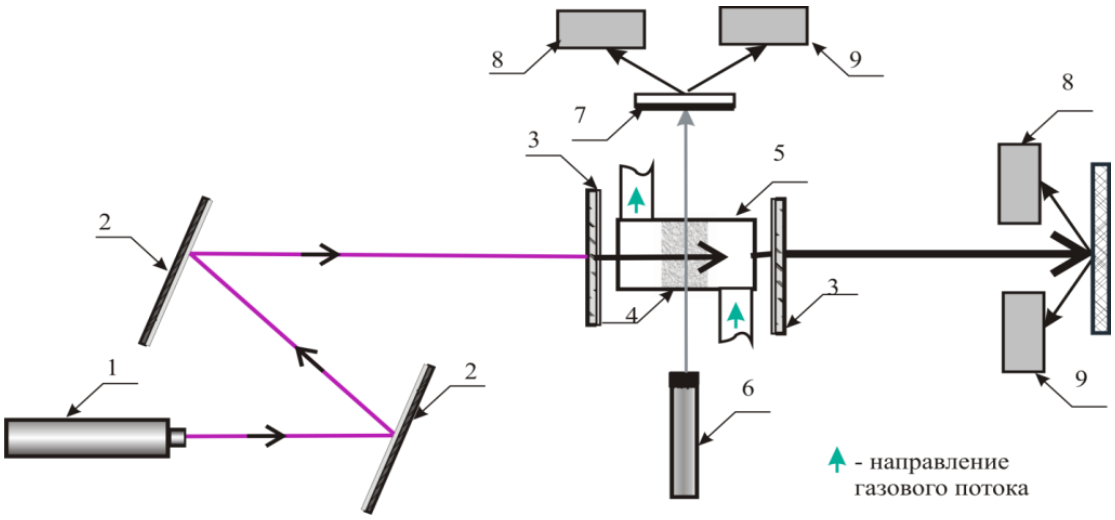


Рис. 1. Трехуровневая схема лазерной генерации в атомах инертных газов

В экспериментах с использованием возбуждения от СВЧ-разряда не удалось получить усиление активной среды и, как следствие, не удалось получить лазерную генерацию. Для достижения генерации было решено использовать другой тип разряда – импульсно-периодический с электродами внутри газового потока.

Схема экспериментальной установки для получения лазерной генерации представлена на рисунке 2.



1 – лазер накачки, 2 – юстировочные зеркала, 3 – зеркала оптического резонатора, 4 – область разряда, 5 – разрядная камера, 6 – лазер зондирующий, 7 – коллиматор, 8 – фотоприемник, 9 – монохроматор
Рис. 2. Схема проведения эксперимента

В качестве оптической накачки использовался перестраиваемый диодный лазер на длине волны 811,53 нм. В экспериментах использовалась газовая смесь, состоящая из 97% гелия и 3% аргона. Эксперименты проводились при давлении смеси, при котором не возникает стример в разрядном промежутке. Конфигурация оптического резонатора выбиралась из конкретных параметров модели – способа накачки и геометрических размеров. Оптический резонатор делался устойчивым. Электроды были изготовлены из танталовой ленты. Поверхности электродов, обращённые друг к другу, представляют собой параллельные плоскости. Объем разрядного промежутка составлял 0,12 см^3.

Для формирования импульсно-периодического разряда в активной зоне лазерного источника был изготовлен блок питания разряда. С данным типом разряда межэлектродное пространство было однородно заполнено плазмой разряда. Концентрация и время жизни метастабильных атомов была измерена методом диодной лазерной спектроскопии. Оценочная концентрация метастабильных атомов аргона составила $1{,}5*10^{13}$ см$^{-3}$. Время жизни составило порядка 2,7 мкс.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе проведения экспериментов была зафиксирована непрерывная лазерная генерация на длине волны 912 нм. Спектр генерации и излучения накачки представлен на рисунке 3.

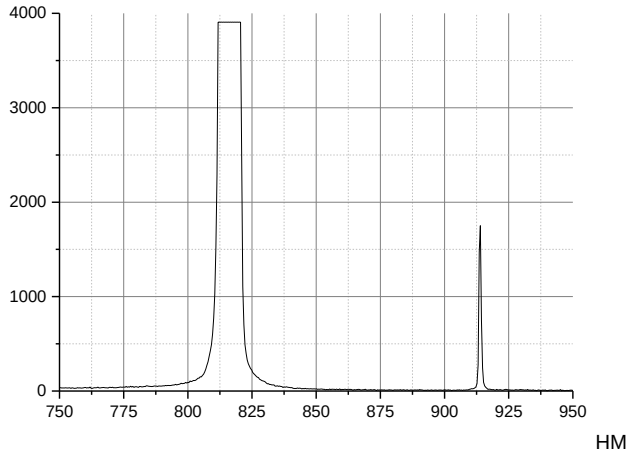


Рис. 3. Спектр генерации со спектрометра

Факт лазерной генерацией был подтверждён путем разъюстировки одного из зеркал оптического резонатора. После возврата зеркала в исходное положение лазерная генерация возникала снова. Мощность лазерной генерации составила более 1 Вт. Оценка мощности была произведена с помощью калориметра с использованием светофильтров типа ИКС.

Работа выполнена при поддержке АО «Наука и Инновации».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 J. Han, M.C. Heaven. Gain and lasing of optically pumped metastable rare gas atoms // Optics Letters. – 2012. - Vol. 37, No. 11, pp 2157-2159

2 D. J. Emmons, D. E. Weeks. Kinetics of high pressure argon-helium pulsed gas discharge// Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121, No. 20.

3 J. Han, L. Glebov, G. Venus, M.C. Heaven. Demonstration of diode-pumped metastable Ar laser // Optics Letters. – 2013. - Vol. 38, No. 24, pp 5458-5461

LASING ON OPTICALLY PUMPED METASTABLE AR ATOMS AT 912 NM

A.A. Kalacheva, Yu.A. Adamenkov, M.A. Gorbunov, V.A. Shaidullina

RFNC-VNIIEF
Mira str, 37, Sarov, Russia, 607190

Laser generation on optically pumped metastable Ar atoms has been demonstrated. Excited metastable atoms are produced at electric discharge at pressure of close to 1 atm. Tunable diode laser was used as pump source. Estimated lasing power is more than 1 Watt.

Keywords: optical pumped rare gas laser, diode pump, rare gas, gas laser, metastable atoms.

ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВОЛНОВОДАХ С КЕРРОВСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЯМИ ПРИ БОЛЬШИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ОТРАЖЕНИЯ

Д.Р. Капизов, В.В. Ивахник, В.И. Никонов

Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: darkhankapizov@gmail.com

В волноводах с керровской и тепловой нелинейностями при ЧВВ с большими коэффициентами отражения проанализировано влияние интенсивности волн накачки на качество ОВФ. Найдены условия точек «генерации» в двумерных волноводах с бесконечно проводящими поверхностями с керровской и тепловой нелинейностями.

Ключевые слова: керровская нелинейность, тепловая нелинейность, четырехволновое взаимодействие, большие коэффициенты отражения

1. ВВЕДЕНИЕ

Один из методов коррекции искажений, полученных волной, распространяющейся через оптически неоднородную среду, является метод обращения волнового фронта (ОВФ).

Для реализации ОВФ при четырехволновом взаимодействии (ЧВВ) используют среды с различными типами нелинейности (керровская, тепловая, резонансная). В работах [1-2] рассматривается ОВФ четырехволнового преобразователя при малых коэффициентах отражения. Однако существуют работы, в которых ОВФ при ЧВВ происходит с коэффициентом отражения больше единицы, когда учитывается перекачка энергии, падающей (сигнальной) волны в отраженную (объектную), но и наоборот из объектной в сигнальную [3-5].

При рассмотрении ЧВВ в ограниченной по поперечным размерам среде, т.е. в волноводе, повышается эффективность четырехволнового преобразователя за счет увеличения области взаимодействия при неизменной интенсивности волн накачки [6-8].

В настоящей работе исследуется качество ОВФ при вырожденном ЧВВ в схеме со встречными волнами накачки в волноводах с бесконечно проводящими поверхностями с керровской и тепловой нелинейностями при больших коэффициентах отражения.

2. ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ИЗЛУЧЕНИЯ В ВОЛНОВОДЕ С БЕКОНЕЧНО ПРОВОДЯЩИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Рассмотрим вырожденное ЧВВ в схеме со встречными волнами накачки в двумерном волноводе с бесконечно проводящими поверхностями.

В приближении заданного поля, линейная зависимость сигнальной и объектной волн позволяет использовать метод функции размытия точки (ФРТ), полностью описывающий качество ОВФ при ЧВВ в волноводе.

2.1. Волновод с керровской нелинейностью при больших коэффициентах отражения

В работе [8] получена ФРТ для вырожденного ЧВВ в многомодовом волноводе с керровской нелинейностью при больших коэффициентах отражения. Рассматривается случай, когда волны накачки одномодовые с равными номерами мод:

$$\Gamma\left(x, x_0, z=0\right) = -i\sum_{r=0}^{N} \tilde{f}_r\left(x\right)\cdot \tilde{f}_r\left(x_0\right)\cdot tg\left(G_{nr}\cdot l\right), \qquad (1)$$

где $G_{nr} = \dfrac{12\pi\omega^2\chi^{(3)}}{c^2\beta_r}\cdot\gamma_{nnrr}\left(a_{1n}^{(0)}\right)^2$ - параметр, характеризующий интенсивность волн накачки; $a_{1n}^{(0)} = a_{1n}\left(z=0\right) = a_{2n}^{(0)} = a_{2n}\left(z=l\right)$ - граничные условия коэффициентов в разложении амплитуды волн накачки по модам волновода; $\gamma_{nnrr} = \int_0^{2a} \tilde{f}_n\left(x\right)\tilde{f}_n\left(x\right)\tilde{f}_r\left(x\right)\tilde{f}_r\left(x\right)dx$ – интеграл перекрытия, характеризующий эффективность преобразования четырех мод волновода; ω – циклическая частота излучения, c – скорость света в вакууме, l – длина волновода, $\chi^{(3)}$ – тензор нелинейной восприимчивости 3-го порядка, β_r – постоянная распространения r-ой моды волновода, N - число отсечки, x - поперечная координата.

Для волновода с бесконечно проводящими поверхностями моды волновода описываются выражением:

$$\tilde{f}_r\left(x\right) = \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left[\frac{\pi\left(r+1\right)}{2a}x\right], \qquad (2)$$

где $2a$ - это поперечный размер волновода.

При выполнении условия

$$\cos(G_{nr}l) = 0 \qquad (3)$$

максимальное значение **ФРТ (1)** r-ой моды стремится к бесконечности (точка «генерации»), именно эта мода и будет определять вид ФРТ.

Первая точка «генерации» наблюдается при условии, если $r = n$

$$G_{nn}\ell = \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow G_{nn}\ell = \frac{1}{18}, \tag{4}$$

Вторая точка «генерации» наблюдается при условии, если $r \neq n$

$$G_{nr}\ell = \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow G_{nr}\ell = \frac{1}{24}. \tag{5}$$

Условия (4) и (5) позволяют при известном геометрическом параметре волновода с бесконечно проводящими стенками, значении нелинейной восприимчивости найти интенсивности волн накачки, при которых реализуются условия «генерации».

2.2. Волновод с тепловой нелинейностью при больших коэффициентах отражения

Рассмотрим вырожденное ЧВВ со встречными волнами накачки в волноводе с тепловой нелинейностью при больших коэффициентах отражения.

В приближении заданного поля по волнам накачки, с учетом самодифракция волн накачки на температурных решетках получим систему связанных дифференциальных уравнений третьего порядка для коэффициентов в разложении амплитуд сигнальной и объектной волн по модам волновода

$$\begin{aligned}
&\frac{d^3 a_{3r}}{dz^3} + 2i\left(\beta_0 - \beta_r\right)\frac{d^2 a_{3r}}{dz^2} - \left[\left(\beta_0 - \beta_r\right)^2 + q_r^2\right]\frac{da_{3r}}{dz} - \\
&-iG_1\gamma_{0rr}^2 a_{3r}\exp\left[-2\alpha z\right] = iG\gamma_{0rr}^2 a_{4r}^*\exp\left[2\alpha z\right], \\
&\frac{d^3 a_{4r}}{dz^3} - 2i\left(\beta_0 - \beta_r\right)\frac{d^2 a_{4r}}{dz^2} - \left[\left(\beta_0 - \beta_r\right)^2 + q_r^2\right]\frac{da_{4r}}{dz} + \\
&+iG_2\gamma_{0rr}^2 a_{4r}\exp\left[2\alpha z\right] = -iG\gamma_{0rr}^2 a_{3r}^*\exp\left[-2\alpha z\right],
\end{aligned} \tag{6}$$

здесь

$$G_{1,2} = \frac{2k\alpha}{n_1\Lambda c_p\rho}\frac{dn}{dT}a_{10,20}^{(0)}a_{10,20}^{(0)*},\ G = \frac{2k\alpha}{n_1\Lambda c_p\rho}\frac{dn}{dT}a_{10}^{(0)}a_{20}^{(0)} \tag{7}$$

α – амплитудный коэффициент поглощения, dn/dT – термооптический коэффициент, Λ – коэффициент температуропроводности, c_p – удельная теплоемкость, ρ – объемная плотность вещества, $\gamma_{00r} = \int \tilde{f}_0(x)\,\tilde{f}_0(x)\,\tilde{f}_r(x)dx$ – интеграл перекрытия трех мод волновода, $q_r^2 = \frac{\pi(r+1)}{2a}$.

Используя численные методы анализа системы связанных дифференциальных уравнений (6), с учетом отвода тепла от граней волновода, найдем значения для коэффициентов в разложении амплитуды объектной волны по модам волновода на передней грани нелинейного слоя. Знание этих коэффициентов позволяет найти амплитуду объектной волны на передней грани волновода, оценить влияние интенсивности волн накачки на качество преобразования излучения.

На рисунке 1 при $a_{10}^{(0)} = a_{20}^{(0)}$ приведены характерные графики зависимости коэффициентов отражения мод объектной волны

$$R_r = \left| \frac{a_{4r}^{*}\left(z=0\right)}{a_{3r}^{0}} \right|$$

от нормированной интенсивности одномодовых волн накачки

$$\tilde{G}_0 = \frac{4}{\pi^3 n_1^2 \Lambda c_p \rho} \frac{dn}{dT} \left(a_{10}^{(0)} \right)^2 .$$

Для четырехволнового преобразователя излучения в волноводе с тепловой нелинейностью при больших коэффициентах отражения, как и в волноводе с керровской нелинейностью существуют точки «генерации».

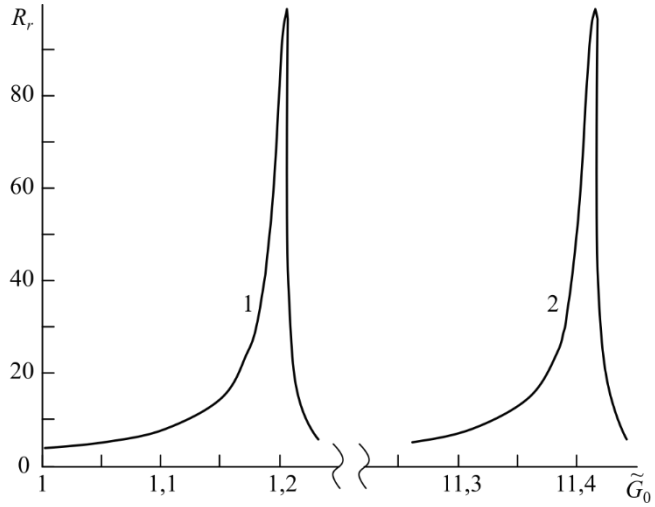


Рис. 1. Зависимость коэффициентов отражения нулевой (1) и второй (2) мод объектной волны от нормированной интенсивности волн накачки при $kn_1 l = 2 \cdot 10^3$, $\alpha l = 10^{-2}$, $\delta = 15$

В волноводе с тепловой нелинейностью для r - ой моды волновода наблюдается одна точка «генерации». При керровской нелинейности наблюдаются две точки «генерации», определяемые выполнением условий (4) и (5), совпадением или не совпадением номера мод волн накачки с номером моды волновода. С увеличением номера моды волновода с тепловой

нелинейностью, как и с керровской нелинейностью, нормированная интенсивность волн накачки в точке «генерации» возрастает.

Значения точек «генерации» существенным образом зависят не только от мод волновода, но и от геометрических параметров волновода, коэффициента поглощения среды.

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента отражения R_0 от нормированной интенсивности волн накачки $\tilde{G}_0$ при различных коэффициентах поглощения.

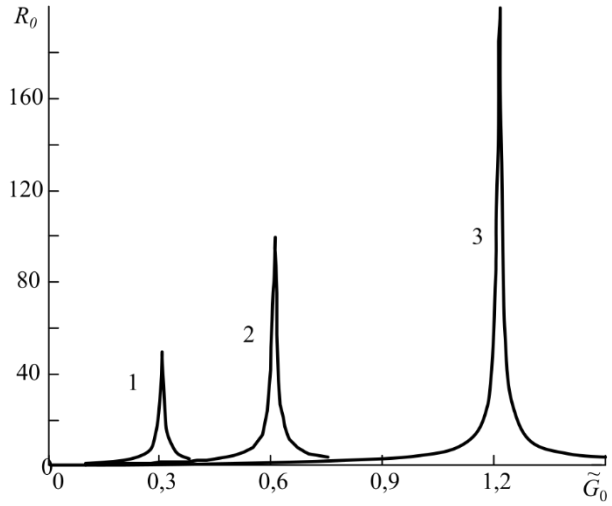


Рис. 2. Зависимость коэффициентов отражения нулевой моды от нормированной интенсивности волн накачки при $\alpha l = 0.02$ *(1),* $\alpha l = 0.01$ *(2) и* $\alpha l = 0.005$ *(3)* $kn_1 l = 2 \cdot 10^3$, $\delta = 10$

С увеличение коэффициента поглощения, пропорционально уменьшается значения коэффициента отражения и нормированной интенсивности волн накачки в точках «генерации». Коэффициент поглощения определяет значение коэффициента отражения в точках «генерации».

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ЧВВ в волноводах с керровской и тепловой нелинейностями при больших коэффициентах отражения проанализировано влияние интенсивности волн накачки на качество ОВФ. Найдены условия точек «генерации» в волноводах с керровкой и тепловой нелинейностями. Показано, что в волноводе с тепловой нелинейностью, в отличие от волновода с керровской нелинейностью наблюдается одна точка «генерации» для r - ой моды волновода. Значение коэффициента отражения в точке «генерации» при тепловой нелинейности имеет предельное значение, определяемое коэффициентом поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Акимов, Е.В. Воробьёва, В.В. Ивахник Четырёхволновое взаимодействие на резонансной и тепловой нелинейностях // Компьютерная оптика, 2011, т.35, № 4, с. 462-466.
2. В.В. Ивахник Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии. Самара: Самарский университет, 2010. 246 с.
3. A.A. Akimov, V.V. Ivakhnik, V.I. Nikonov Four-Wave Interaction on Resonance and Thermal Nonlinearities in a Scheme with Concurrent Pump Waves for High Conversion Coefficients // Radiophysics and Quantum Electronics, 2015, Vol.57, Issue 8-9, p. 672-679.
4. А.А. Бетин, Е.А Жуков, О.В. Митрополъский, С.Г. Тургенев Регистрация излучения среднего ИК диапазона при записи фазовых голограмм в поглощающих жидкостях // Журнал технической физики, 1987, т.57, № 5, с.925-931.
5. А.А. Бетин, Е.А. Жуков, О.В. Митропольский Отражение излучения CO2-лазера при вырожденном четырехволновом взаимодействии в жидкостях // Квантовая электроника, 1985, т.12, № 9, с.1890-1894.
6. S.K. Turitsyn [et al.] Clements inverse four-wave mixing and self-parametric amplification in optical fibre // Nature Photonics, 2015, V.9, № 9, p. 608-615.
7. Y. Weng, X. He, J. Wang, Z. Pan All-optical ultrafast wavelength and mode converter based on intermodal four-wave mixing in few-mode fibers // Optics Communications, 2015, V.348, p. 7-12.
8. Е.В. Воробьёва, В.В. Ивахник, Д.Р. Капизов, В.И. Никонов Функция размытия точки четырехволнового преобразователя излучения в многомодовом волноводе с керровской нелинейностью // Физика волновых процессов и радиотехнические системы, 2021, т.24, № 1, с. 15-21. DOI: https://doi.org/10.18469/1810-3189.2021.24.1.15-21.

FOUR-WAVE INTERACTION IN THE WAVEGUIDES WITH KERR AND THERMAL NONLINEARITIES FOR LARGE REFLECTION COEFFICIENTS

D.R. Kapizov, V.V. Ivachnik, V.I. Nikonov

Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: darkhankapizov@gmail.com

The influence of the pump wave intensity on the quality of radiation conversion in waveguides with infinitely conducting surfaces with Kerr and Thermal nonlinearity at large reflection coefficients is analyzed. The conditions for the points of "generation" are found.

Keywords: Kerr nonlinearity, thermal nonlinearity, four-wave interaction, large reflection coefficients.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО АГРЕГИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ КРИСТАЛЛОВ X-СРЕЗА НИОБАТА ЛИТИЯ

А.А. Колмаков, А.С. Темерева, Р.И. Анисимов, К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40
e-mail: kolmakov.sasha1@mail.ru

Проведен анализ формирования на начальном участке электрического поля пространственного заряда, создаваемого в кристалле $LiNbO_3$:Cu X-среза с диффузионным легированием при засветке одномерным эллиптическим гауссовым пучком. Экспериментально реализована агрегация наночастиц Al_2O_3 из суспензии на поверхности таких образцов электрическими полями голограмм, формируемых двумя эллиптическими лазерными пучками.

Ключевые слова: фотовольтаический пинцет, ниобат лития, наночастицы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Преимущества оптических пинцетов фотогальванического типа [1−4] для манипуляции микро- и наночастицами заключаются в возможности неоднократного использования монокристаллических подложек и в сведении к минимуму вреда от перегрева захватываемых объектов за счёт применения маломощных источников излучения [5]. В качестве таких подложек обычно используются объемно-легированные кристаллы $LiNbO_3$:Fe, засвечиваемые как картиной интерференции лазерных пучков [1-3], так и единственным гауссовым пучком [1]. В работе [4] было продемонстрировано агрегирование диэлектрических наночастиц электрическими полями фоторефрактивных голограмм, записываемых лазерными гауссовыми пучками в монокристаллическом образце X-среза $LiNbO_3$:Cu с диффузионным легированием фотогальванически активными ионами меди. Теоретическое описание формирования электрических полей $\mathbf{E}(x,z,t)$ в приповерхностном слое такого микроструктурированного кристалла вследствие их двумерной пространственной структуры является сложной задачей, которая была

рассмотрена в [6] только в пренебрежении нормальной компонентой электрической напряженности $E_x(x,z,t)$.

В настоящем сообщении представлены результаты теоретического анализа начального участка формирования электрического поля пространственного заряда $\mathbf{E}(x,z,t)$, создаваемого в кристалле $LiNbO_3$:Cu X-среза при его засветке одномерным эллиптическим гауссовым пучком, и описана экспериментальная реализация агрегирования наночастиц Al_2O_3 на поверхности таких кристаллов при использовании лазерного излучения с длиной волны λ=532 нм.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основе анализа приведенных в [4, 6] соотношений и параметров полученного высокотемпературной диффузией слоя $LiNbO_3$:Cu можно показать, что на начальном участке записи распределение электрического потенциала $\varphi_-(x,z,t)$, создаваемого в нем (при $x \le 0$) одномерным гауссовым пучком с интенсивностью $J(z) = J_0 \exp\left(-2z^2/\Delta z^2\right)$, описывается следующим уравнением Пуассона:

$$\varepsilon_1 \frac{\partial^2 \varphi_-}{\partial x^2} + \varepsilon_3 \frac{\partial^2 \varphi_-}{\partial z^2} = \\ = -GS_w \hbar\omega_w C_{Cu^+}^m \exp\left(-\frac{x^2}{\Delta x^2}\right) t J_0 \exp\left[-\frac{\sqrt{\pi}}{2} k_0 \Delta x \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\Delta x}\right)\right] \frac{4z}{\Delta z^2} \exp\left(-\frac{2z^2}{\Delta z^2}\right), \quad (1)$$

где ε_1, ε_3 и G – диэлектрические проницаемости и константа Гласса кристалла $LiNbO_3$:Cu; $\hbar\omega_W$ – энергия кванта засвечивающего излучения; S_w – сечение фотоионизации для центров Cu^+ с гауссовым распределением концентрации по глубине, которое характеризуемым полушириной Δx и максимальным значением $C_{Cu^+}^m$ определяющим максимум показателя поглощения k_0 на входной грани $x = 0$ микроструктуры. Приближенное решение уравнения (1), удовлетворяющее граничным условиям $\partial\varphi_-(x,z,t)/\partial z = 0$ при $z = \pm z_0$ и условию конечности при $x = -x_0 \to -\infty$, для границы кристалла $x = 0$ может быть получено в следующем виде:

$$\varphi_-(0,z) = -\frac{4GS_w \hbar\omega_w C_{Cu^+}^m J_0 t}{\varepsilon_3 z_0 \Delta z^2} \sum_{p=1,3,5,\ldots} pB_p \int_{-x_0'}^{0} dx' \int_{-x_0'}^{x'} \exp\left[-\frac{(x'')^2}{(\Delta x')^2} + \frac{p\pi}{2z_0} x'' + \frac{\sqrt{\pi}}{2} k_0 \Delta x' \operatorname{erf}\left(\frac{x''}{\Delta x'}\right)\right] dx'' \times \\ \times \sin\left(\frac{p\pi}{2z_0} z\right), \quad (2)$$

где введена перенормировка по нормальной координате, как $x' = \sqrt{\varepsilon_3/\varepsilon_1}\,x$, $\Delta x' = \sqrt{\varepsilon_3/\varepsilon_1}\,\Delta x$, и проведено разложение в ряд Фурье по координате z, с коэффициентами

$$B_p = \int_{-z_0}^{z_0} z' \exp\left(-\frac{2(z')^2}{\Delta z^2}\right) \sin\left(\frac{p\pi}{2z_0} z'\right) dz' . \qquad (3)$$

Распределение потенциала $\varphi_+(x,z,t)$ над поверхностью кристалла (при $x \geq 0$) должно удовлетворять уравнению Лапласа, условию непрерывности $\varphi_+(0,z,t) = \varphi_-(0,z,t)$ и условию конечности при $x \to \infty$. Оно может быть найдено с использованием полученных соотношений (2) и (3) в виде интеграла Фурье по соответствующим собственным функциям. Пространственная локализация нейтральных частиц с поляризуемостью α в таком электрическом поле, создаваемом над поверхностью кристалла, должна наблюдаться в минимумах диэлектрофоретического потенциала, определяемого следующим выражением [7]:

$$V_{DEF}(x,z,t) = -\varepsilon_0 \alpha \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_+(x,z,t)}{\partial x} \right]^2 + \left[\frac{\partial \varphi_+(x,z,t)}{\partial z} \right]^2 \right\}, \qquad (4)$$

где ε_0 - электрическая постоянная.

Расчеты распределения потенциала $\varphi_-(0,z) = \varphi_+(0,z)$ на границе x = 0 были сделаны с использованием соотношений (2) и (3) при значениях параметров микроструктуры $LiNbO_3$:Cu, приведенных в работе [6]: $G = 4{,}6 \cdot 10^{-12}$ м/В, $C^m_{Cu^+} = 7{,}8 \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$, Δx=316 мкм, $S_w = 2.0 \cdot 10^{-4}$ м^2/Дж, $k_0 = 582$ м$^{-1}$. В расчетах также использовались значения диэлектрических проницаемостей ниобата лития из работы [8]: $\varepsilon_3 = 2.434 \cdot 10^{-10}$ Ф/м, $\varepsilon_1 = 3.982 \cdot 10^{-10}$ Ф/м. Полагалось, что образец засвечивался в течение времени t_0 = 12 с одномерным гауссовым пучком с максимумом интенсивности на входной грани $J_0 = 2.6 \cdot 10^3$ Вт/м^2, полушириной $\Delta z = 1.41$ мм и длиной волны λ_w = 532 нм, при учете вклада в сумму в формуле (2) 14-ти членов.

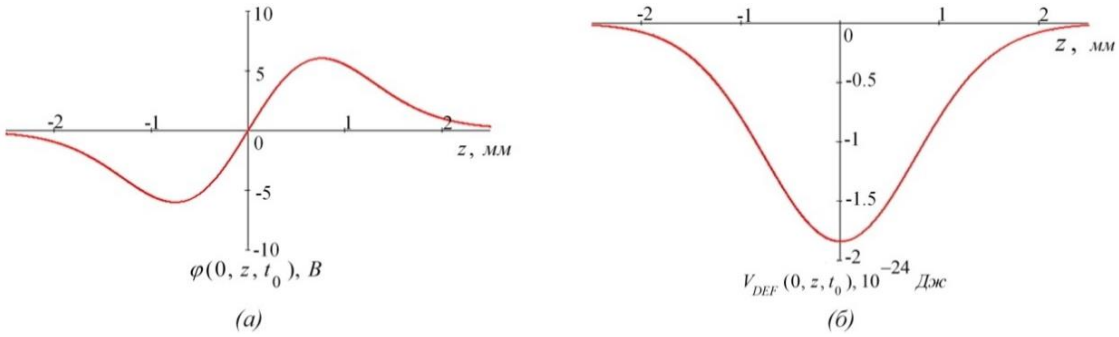


Рис. 1. Распределение электрического (а) и диэлектрофоретического (б) потенциалов для микроструктуры $LiNbO_3$:Cu

Результаты расчета потенциала $\varphi_+(0,z) = \varphi_-(0,z)$ на поверхности микроструктуры при ограничении области существования поля размерами $2z_0$ = 8 мм и $x_0 = 0.6$ мм представлены на рисунке 1, а. Использование условия непрерывности потенциала, разложения его в виде интеграла Фурье по собственным функциям и формулы (4) позволило провести расчет создаваемого рассматриваемым одномерным гауссовым пучком распределения диэлектрофоретического потенциала $V_{DEF}(z)$. Для поляризуемости $\alpha=1.2\cdot10^{-21}$ м^3, соответствующей наночастицам Al_2O_3 с радиусом 50 нм, нанесенным на поверхность $x = 0$ микроструктуры $LiNbO_3$:Cu, это распределение иллюстрируется рисунком 1, б.

Расчеты распределений компонент вектора напряженности электрического поля на поверхности $x = 0$, результаты которых приведены на рисунке 2, показывают, что используемое в [6] приближение $E_z(x,z,t) \gg E_x(x,z,t)$ в рассматриваемом случае не выполняется.

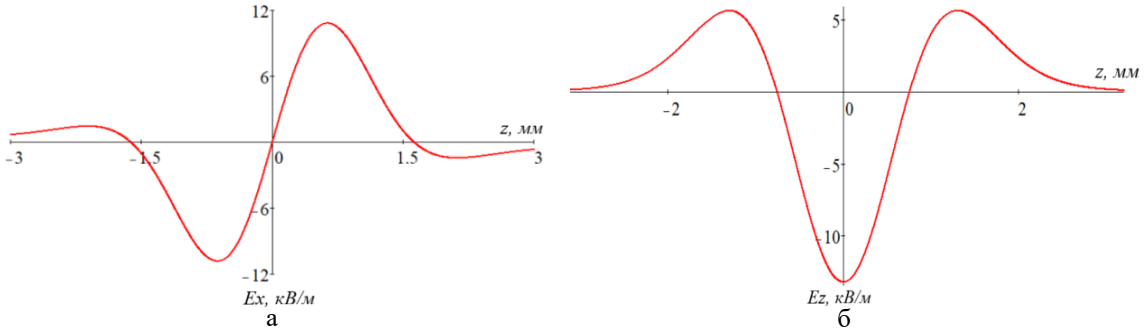


Рис. 2. Распределение нормальной (а) и тангенциальной (б) составляющих электрического поля на поверхности x = 0 кристалла $LiNbO_3$:Cu X-среза

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался образец $LiNbO_3$:Cu, сформированный в пластине с размерами 1,3×10,2×12,4 мм^3 по осям X, Y и Z, соответственно, диффузионным легированием из металлической пленки меди с толщиной 600 нм, при температуре 1000 °С в течение 20 часов. Как известно [9], ионы меди

могут находиться в решетке ниобата лития в зарядовых состояниях Cu^{+} и Cu^{2+}. Средние значения концентраций для них, характеризующихся неоднородным распределением по координате x, были рассчитаны по измеренным экспериментально средним значениям показателя поглощения образца $LiNbO_3$:Cu на длинах волн 477 и 1040 нм соответственно. С использованием соотношений из работы [9] и результатов этих измерений, которые проводились на спектрофотометре Genesis2, были получены следующие значения средних концентраций: $C_{Cu^{+}} = 7{,}2 \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$ и $C_{Cu^{2+}} = 6{,}1 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$.

Экспериментальная установка, позволявшая формировать фоторефрактивную решетку в кристалле, состояла из последовательно расположенных Nd:YAG лазера с удвоением частоты, светоделительного куба, поворотной призмы и коллиматора из двух цилиндрических линз с фокусными расстояниями $F_1 \approx 140$ мм и $F_2 \approx 280$ мм. Она позволяла сводить пучки с эллиптическим гауссовым поперечным профилем в вертикальной плоскости и создавать интерференционную картину с пространственным периодом $\Lambda \approx 40$ мкм и контрастом $m \approx 1$ в месте расположения образца $LiNbO_3$:Cu, полярная ось Z которого ориентировалась вертикально. Фотография профиля одного из пучков с размерами перетяжки $2\Delta z \approx 2.82$ мм и $2\Delta y \approx 5.64$ мм представлена на рисунке 3. При засветке микроструктуры $LiNbO_3$:Cu использовалось излучение с вектором поляризации вдоль горизонтально ориентированной оси Y, длиной волны $\lambda = 532$ нм. Биссектриса угла между интерферирующими пучками совпадала с осью X образца $LiNbO_3$:Cu, предварительно отжигаемого при температуре ~150 °C перед каждым экспериментом для стирания ранее записанных фоторефрактивных голограмм.

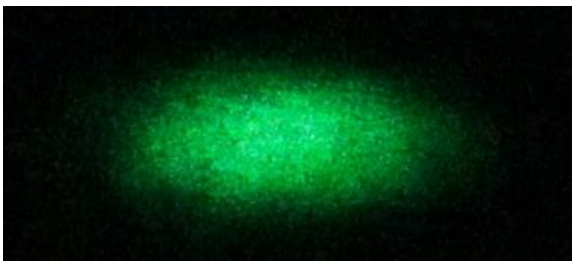
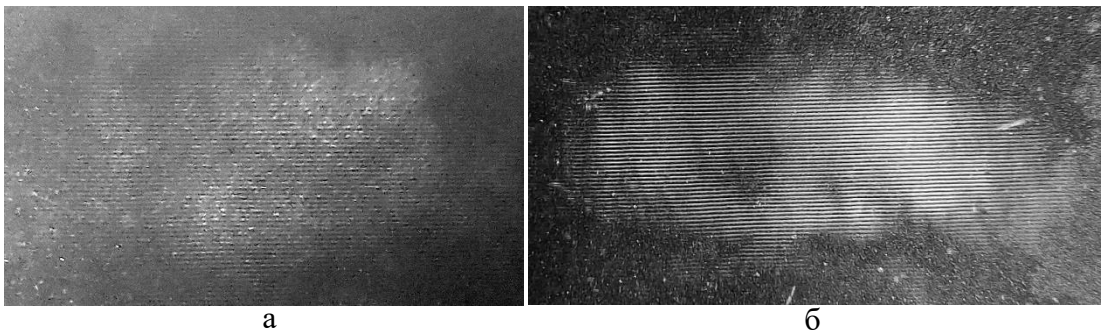


Рис. 3. Фотография профиля записывающего лазерного пучка

После цикла засветки микроструктура помещалась в фиксированное положение на 10 минут в колбу с суспензией, представляющей взвесь нанопорошка Al_2O_3 с размерами частиц 40–60 нм и суммарной массой 3 мг в вазелиновом масле с объемом 30 мл. Предварительно сосуд с суспензией опускался в ультразвуковую ванну для предотвращения объединения наночастиц в комки. Микрофотографии, отражающие распределение наночастиц по засвеченной области, представлены на рисунке 4 для интенсивностей записывающих пучков $J_1 = J_2 = 90$ мВт/см^2, для времени экспозиции 900 с (а) и 1800 с (б).



а б

Рис. 4. Микрофотографии распределения частиц нанопорошка по X-поверхности микроструктуры $LiNbO_3$:Cu для времени засветки 900 с (а) и 1800 с (б). Полярная ось Z кристалла расположена вертикально

Как следует из рисунка 4(а), при времени экспозиции 900 с концентрация агрегированных наночастиц в параллельных оси Y микроструктуры $LiNbO_3$:Cu горизонтальных полосках, соответствующих создаваемым интерференционной картиной максимумам электрических полей фоторефрактивной голограммы, характеризуется значительными мелкомасштабными неоднородностями. При увеличении экспозиции до 1800 с (см. рисунок 4(б)) эти мелкомасштабные неоднородности исчезают, и более четко проявляются крупномасштабные изменения степени агрегации наночастиц Al_2O_3 (ср. с рисунком 4(а)). Природа наблюдаемых крупномасштабных неоднородностей может быть обусловлена недостаточно высоким качеством состояния X-поверхности образца $LiNbO_3$:Cu, на которой происходит агрегация наночастиц, и требует дальнейшего изучения.

Следует отметить, что в огибающей распределения наночастиц вдоль полярной оси Z не проявляются характерные провалы в центре гауссова распределения, наблюдаемые, например, в картинах агрегации микрочастиц мела в работе [1], и она качественно соответствует распределению диэлектрофоретического потенциала, показанному на рисунке 1(б).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены соотношения, описывающие формирование электрического поля пространственного заряда, создаваемого в кристалле $LiNbO_3$:Cu X-среза с диффузионным легированием при его засветке одномерным эллиптическим гауссовым пучком. Агрегация наночастиц Al_2O_3 на поверхности таких образцов экспериментально реализована из суспензии для голограмм, формируемых двумя эллиптическими лазерными пучками.

Авторы признательны А.Е. Шараевой за проведение диффузии и А.В. Михайленко за измерение спектральной зависимости показателей поглощения образца $LiNbO_3$:Cu.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2020–2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Villarroel, H. Burgos, Á. García-Cabañes, M. Carrascosa, A. Blázquez-Castro, F. Agulló-López, Photovoltaic versus optical tweezers. // Opt. Express, 2011, v. 19, p. 24320–24330.
2. M. Esseling, A. Zaltron, N. Argiolas, G. Nava, J. Imbrock, I. Cristiani, C. Sada, C. Denz, Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers // Appl. Phys. B, 2013, v. 113, p. 191– 197.
3. J. Matarrubia, A. García-Cabañes, J.L. Plaza, F. Agulló-López, M. Carrascosa, Optimization of particle trapping and patterning via photovoltaic tweezers: role of light modulation and particle size // J.Phys. D: Appl. Phys, 2014, v. 47, art. No. 265101.
4. К.М. Мамбетова, С.М. Шандаров, А.И. Татьянников, С.В. Смирнов, Агрегирование диэлектрических наночастиц на X-срезе кристалла $LiNbO_3$:Cu электрическими полями фоторефрактивных голограмм. // Изв. вузов. Физика, 2019, т. 64, № 4, с. 89–93.
5. A. Blázquez-Castro, A. García- Cabañes, M. Carrascosa, Biological applications of ferroelectric materials. // Appl. Phys. Rev., 2018, v. 5, p. 041101.
6. К.М Мамбетова, С.М. Шандаров, Л.Н. Орликов, С.И. Арестов, С.В. Смирнов, Л.Я. Серебренников, В.А. Краковский, Формирование динамических фоторефрактивных решеток в кристалле LiNbO3 :Cu с поверхностным легированием. // Оптика и спектроскопия, 2019, т. 126, № 6, с. 856–861.
7. H. Pohl, Dielectrophoresis: The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields. // Cambridge: Cambridge University Press, 1978, 590 p.
8. R.T. Smith, F.S. Welsh, Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate. // J. Appl. Phys, 1971, v. 42, p. 2219-2230.
9. K. Peithmann, J. Hukriede, K. Buse, E. Krätzig, Photorefractive properties of $LiNbO_3$ crystals doped by copper diffusion. // Phys. Rev. B, 2001, v. 61, № 7, p. 4615-4620.

PECULIARITY OF PHOTOVOLTAIC AGGREGATION OF ALUMINUM OXIDE NANOPARTICLES ON THE SURFACE OF COPPER-DOPED CRYSTALS OF THE X-CUT LITHIUM NIOBATE

A.A. Kolmakov, A.S. Temereva, R.I. Anisimov, K.M. Mambetova, S.M. Shandarov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
e-mail: komakov.sasha1@mail.ru

An analysis of the formation of the space charge electric field in X-cut $LiNbO_3$:Cu crystal with diffusion doping in the initial stage under illumination by a one-dimensional elliptical Gaussian beam is carried out. Aggregation of Al_2O_3 nanoparticles from a suspension on the surface of samples by electric fields of holograms formed by two elliptical laser beams is experimentally realized.

Keywords: photovoltaic tweezers, lithium niobate, nanoparticles.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИИ БЕНЗИЛА И ПРОПАРГИЛА

В.С. Красноухов[1], М.В. Загидуллин[1,3], А.М. Мебель[1,2]

[1]Самарский университет (Московское шоссе 34, Самара, Россия, 443086)
[2]Международный университет Флориды, Майами, США (SW 8 th St, Miami, 33199, USA)
[3]Самарский филиал физического института имени П.Н. Лебедева РАН (Ново-Садовая 221, Самара, Россия, 443011)

В данном исследовании реакции радикалов на первом этапе рассчитываются энергии, оптимизированные структуры реагентов, промежуточных и переходных комплексов и продуктов взаимодействия бензила (C_7H_7) и пропаргила (C_3H_3) с использованием неэмпирического квантово-механического метода теории функционала плотности UB3LYP/6-311G(d,p). Колебательные частоты и энергии нулевых колебаний E(ZPE) вычислялись аналогичным методом. Далее энергии реагентов, комплексов и продуктов уточнялись на основе модифицированной комбинированной схемы E[G3] = E[CCSD(T)/6-311G**] + E[MP2/G3Large] – E[MP2/6-311G**] + E(ZPE), включающей расчетные методы высокого уровня. Данная реакция содержит также бирадикальные соединения, для которых полные энергии были рассчитаны и последующим уточнением более точными квантово-механическими методами CASSCF и CASPT2, соответственно, с базисом cc-pVDZ и активным пространством (10e, 10o). Расчет энергий синглетных бирадикальных структур выполнялся на основе следующей формулы: E(S) = E(T)[G3] + ΔE[S-T](CASPT2/cc-pVDZ) + ZPE(S).

Ключевые слова: сажа, бензил, пропаргил, ab initio реакции, ПАУ, ППЭ.

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной работе рассматривается изучение реакции бензила и пропаргила на основе работы авторов Matsugi A. et al.[1]. Данными авторами было показано, что при взаимодействии C_3H_3 + C_7H_7 могут образовывать множество продуктов мономолекулярных реакций и продуктов, образованных множественными реакциями ароматических углеводородов. К таким продуктам в данной работе относятся метилениданилы и метилениндены. Однако, кинетическая модель не позволяла получать константы скорости

остальных продуктов, к которым относятся нафталин. Потому изучение механизма взаимодействия относительно расчета поверхности потенциальной энергии (ППЭ) претерпело значительные изменения, путем удаления невыгодных путей ППЭ, тем самым сократив время переуточнения данных.

2. МЕТОДОЛОГИЯ

Были применены ab initio расчеты для исследования ППЭ бензил + пропаргил. На первом этапе геометрии всех локальных минимумов и переходных состояний были оптимизированы методом B3LYP DFT с базисом 6-311G (d, p). Энергии нулевых колебаний (ZPE) использовались после расчетов на том же уровне теории. Окончательное уточнение одноточечных энергий было выполнено с помощью модели G3 (MP2, CC):

E[G3] = E[CCSD(T)/6-311G**] + E[MP2/G3Large] – E[MP2/6-311G**] + E(ZPE),

где CCSD (T) - метод связанных кластеров с одиночным и двойным возбуждением и с пертурбативной трактовкой тройных возбуждений, а MP2 - метод теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка. ΔEMP2 представляет собой поправку базисного набора к энергии CCSD (T) / 6-311G (d, p), вычисленную как разность энергий MP2 с базисными наборами 6-311G (d, p) и G3Large.

Данная реакция также содержит бирадикальные структуры, для которых было произведено последующее уточнение более точными квантово-механическими методами CASSCF и CASPT2, соответственно, на основе VDZ и активного пространства (10e, 10o). Расчет энергий синглетных бирадикальных структур производился по следующей формуле: E (S) = E (T) [G3] + ΔE [S-T] (CASPT2 /cc- pVDZ) + ZPE (S)[2, 3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 1 представлены схемы реакции бензила и пропаргила. При начальном взаимодействии реагентов возможно получение двух интермедиатов w1 и w2 с относительными энергиями -68 и -69 ккал/моль. Данные комплексы могут сразу образовывать первые продукты p1, p2, p3, p4 с энергиями 12, 20, 17 и 22 ккал/моль. Продукты p1-p3 образуются путем удаления атома H от стартовых комплексов без переходного барьера, p4 же образуется путем удаления C_4H_5 также без барьера. В дальнейшем продукты образуется путем множественных преобразований интермедиатов ароматических углеводородов. Интермедиат w1, после некоторого числа преобразований, может привести к образованию метиленинданила p5 и метиленидена p6 с относительными энергиями -20 и -58 ккал/моль, причем

p6 может быть образован от единственного интермедиата цепочки превращений w10, имея энергетический барьер в -27 ккал/моль.

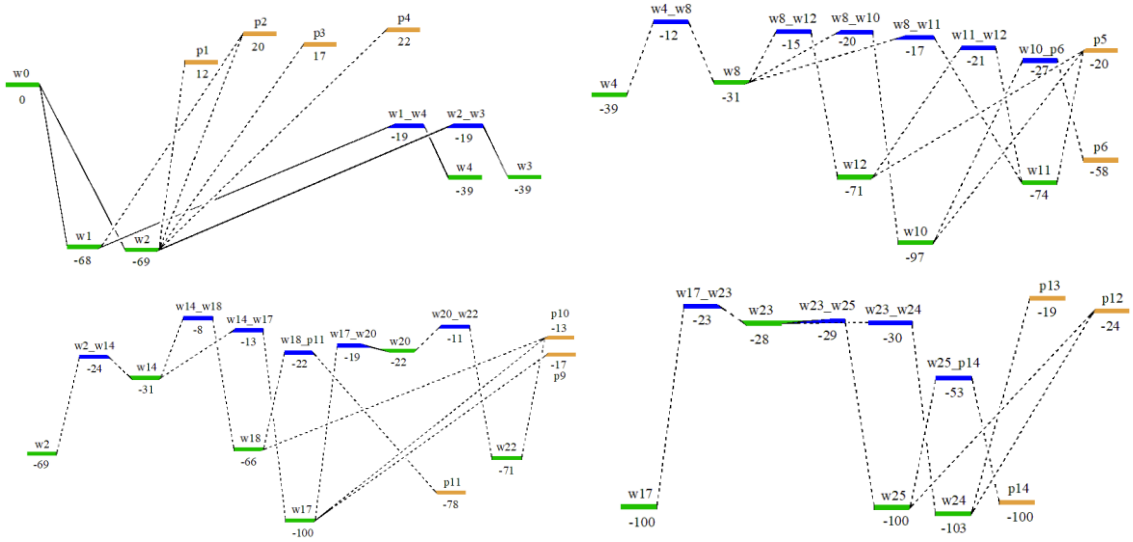


Рис.1. Схемы реакции бензила и пропаргила

Аналогичная ситуация складывается с преобразованиями интермедиата w2. Метилениндании p9, p10 с относительными энергиями -17 и -13 ккал/моль образуются без энергетических барьеров после некоторых преобразований, однако p11 с энергией -78 ккал/моль, являющийся метилениденом, образуется путем барьерного перехода в -22 ккал/моль. В дальнейшем наименьший по энергии интермедиат w17 также может привести к получению продуктов p12, p13 с энергиями -24 и -19 ккал/моль, а также нафталина p14 с энергией -100 ккал/моль с переходным барьером -53 ккал/моль.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы были получены оптимальные пути реакции ассоциированных радикалов C_3H_3 и C_7H_7, найдены и уточнены энергии соединений, рассмотрена общая картина образования нафталина и продуктов типа метилениндены и метилениндании.

Полученные результаты позволили начать работу над изучением безбарьерных переходных состояний, ведущих к соответствующим продуктам и начальным комплексам. Будущие результаты помогут воспроизвести расчет кинетических констант скорости реакции получения продуктов методом RRKM.

Исследование было выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90137.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsugi A., Miyoshi A. Computational study on the recombination reaction between benzyl and propargyl radicals //International Journal of Chemical Kinetics. – 2012. – Т. 44. – №. 3. – С. 206-218.
2. Zhang L. et al. Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure //Combustion and Flame. – 2010. – Т. 157. – №. 9. – С. 1686-1697.
3. Matsugi A., Suma K., Miyoshi A. Kinetics and mechanisms of the allyl+ allyl and allyl+ propargyl recombination reactions //The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Т. 115. – №. 26. – С. 7610-7624.

POTENTIAL ENERGY SURFACE THEORETICAL STUDY FOR REACTION OF BENZYL AND PROPARGYL RADICALS

V.S. Krasnoukhov[1], M.V. Zagidullin[1,3], A.M. Mebel[1,2]

[1]Samara National Research University
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086),
[2]Florida International University, Miami, USA
(SW 8 th St, Miami, 33199, USA),
[3]Lebedev Physical Institute, Samara Branch
(Novo-Sadovaya str., 221, Samara, Russia, 443011),

In this work, radical transformations at the first stage energies, optimized structures of reagents, intermediate and transition complexes and interaction products of benzyl(C7H7) and propargil (C3H3) were calculated using the ab initio quantum-mechanical DFT method UB3LYP / 6-311G (d, p). The vibrational frequencies and zero-point energies E (ZPE) were calculated by a similar method. Further, the reagents, complexes and products were refined using a modified combined scheme E [G3] = E [CCSD (T) / 6-311G **] + E [MP2 / GTLarge] - E [MP2 / 6-311G **] + E (ZPE), which includes high-level calculation methods. This reaction also contains diradical intermediates, which were refined by more accurate quantum-mechanical methods CASSCF and CASPT2, respectively, with the basis of cc-pVDZ and active space of 10 electrons and 10 orbitals. The energy calculation of singlet diridical structures was structured by the following formula: E (S) = E (T)[G3] + ΔE [S-T](CASPT2 / cc -pVDZ)+ ZPE (S).

Keywords: soot, ab initio calculations, benzyl, propargyl, combustion chemistry, PAH, PES.

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧНСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

А.В. Кузнецов[1, 2], М.В. Минченко[1], Т.П. Ткаченко[1], Е.П. Пожидаев[1,2]

[1]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
(119991, г. Москва, Ленинский проспект, 53)
[2]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
(125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4)
e-mail: kuznetsovav@lebedev.ru

Обнаружен квадратичный электрооптический эффект в ферриэлектрическом жидком кристалле с субволновым шагом спирали порядка 100 нм. Впервые получена ферриэлектрическая петля гистерезиса в широкотемпературной фазе жидкого кристалла, существующей в диапазоне температур от -3 до +36°C. Измерена температурная зависимость коэффициента Керра этой структуры, значение которой при температуре человеческого тела составляет 200 нм/V^2, что является максимальным значением этого коэффициента по сравнению с любыми известными электрооптическими средами. Это означает, что ферриэлектрический жидкий кристалл является самой низковольтной электрооптической средой по сравнению с любыми известными средами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический жидкий кристалл, ферриэлектрическая фаза, коэффициент Керра, шаг спирали.

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработанный авторами ферриэлектрический жидкий кристалл ФерриЖК-1 представляет собой смесь трех органических соединений (рис. 1), ни одно из которых само по себе не является ферриэлектрическим жидким кристаллом. Соединение (a) из рис. 1 представляет собой ахиральный смектик С-бифенилпиримидин, который используется в качестве смектической матрицы, в то время как соединения (b) и (c) являются хиральными немезогенными добавками. Таким образом, присутствие ферриэлектрической фазы в смеси в широкотемпературном диапазоне является результатом межмолекулярных взаимодействий в смеси.

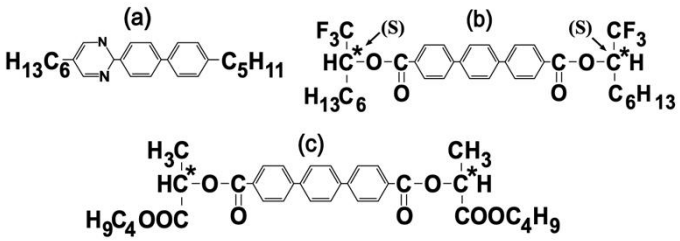


Рис. 1. Структура органических соединений, входящих в состав жидкого кристалла ФерриЖК-1: (a) смектический С-бифенилпиримидин, (b) и (c) немезогенные хиральные соединени. Массовое соотношение компонентов (a), (b) и (c) составляет 52%, 39%, 9% соответственно

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Петля статического гистерезиса жидкокристаллической (ЖК) ячейки измерялась на приложенном треугольном напряжении с частотой 2 10^{-2} Гц, с целью исключения влияния момента сил вязкого трения на параметры петли гистерезиса [1].

Петли гистерезиса получались путем интегрирования токов переполяризации, описанном в методе [2]:

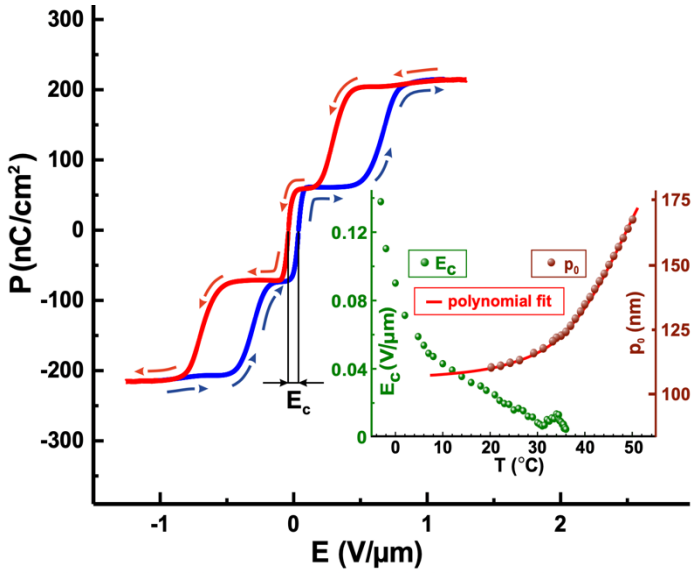


Рис. 2. Поляризация P(E) планарно-ориентированного слоя ферриэлектрического жидкого кристалла ФерриЖК-1, (толщина слоя которого составляет 107 мкм, а ось спирали параллельна твердым подложкам экспериментальной ячейки) в зависимости от приложенного треугольного электрического поля E. Измерения проводились при температуре T = 24°C на частоте f = 2 10−2 Гц. На вставке справа температурные зависимости коэрцитивного поля Ec и шага спирали p0.

Шаг спирали p_0 в широкотемпературной ферриэлектрической фазе жидкого кристалла измерялся методом, описанным в работе [3], и составляет менее 120 нм. При условии [4]:

$$p_0 < \lambda/5, \quad (1)$$

где λ - длина волны света.

Распространение света через любую спиральную ЖК-структуру описывается классическим соотношением кристаллооптики:

$$T_{cell} = sin^2[\beta + \Psi_d(E)]sin^2\frac{\Delta\Phi(E)}{2}, \quad (2)$$

где β - угол между плоскостью поляризатора и многокомпонентной смесью;
$\Psi_d\ (E)$ - угол отклонения (в зависимости от электрического поля E) главной оптической оси смеси от оси спирали;

$\Delta\Phi(E)$ – фазовая задержка, которая представляется в виде:

$$\Delta\Phi(E) = \frac{2\pi d\Delta n_{eff}(E)}{\lambda}. \quad (3)$$

Здесь Δn_{eff} - эффективное двулучепреломление спиральной наноструктуры;

d – толщина слоя жидкого кристалла.

Под действием переменного электрического поля прямоугольной формы, которое показано на вставках к рисунку 3 (a), диэлектрический отклик ферриэлектрической фазы жидкого кристалла становится безгистерезисным. Причина безгистерезисного отклика заключается в том, что специальная форма поданного напряжения включает в себя нулевой уровень, приводящий к релаксации спиральной структуры ЖК в невозмущённое состояние между двумя импульсами электрического поля. Этот процесс проиллюстрирован вставками к рисунку 3 (a). В результате дифференцирования безгистерезисной зависимости $P(E)$ получена в соответствии с определением диэлектрической восприимчивости:

$$\chi_G(E) = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial P(E)}{\partial E} - \chi_\infty, \quad (4)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;
χ_∞ - высокочастотная часть диэлектрической восприимчивости.

Полевая зависимость диэлектрической восприимчивости $\chi_G(E)$ спиральной наноструктуры ферриэлектрика показана на рис. 3 (b):

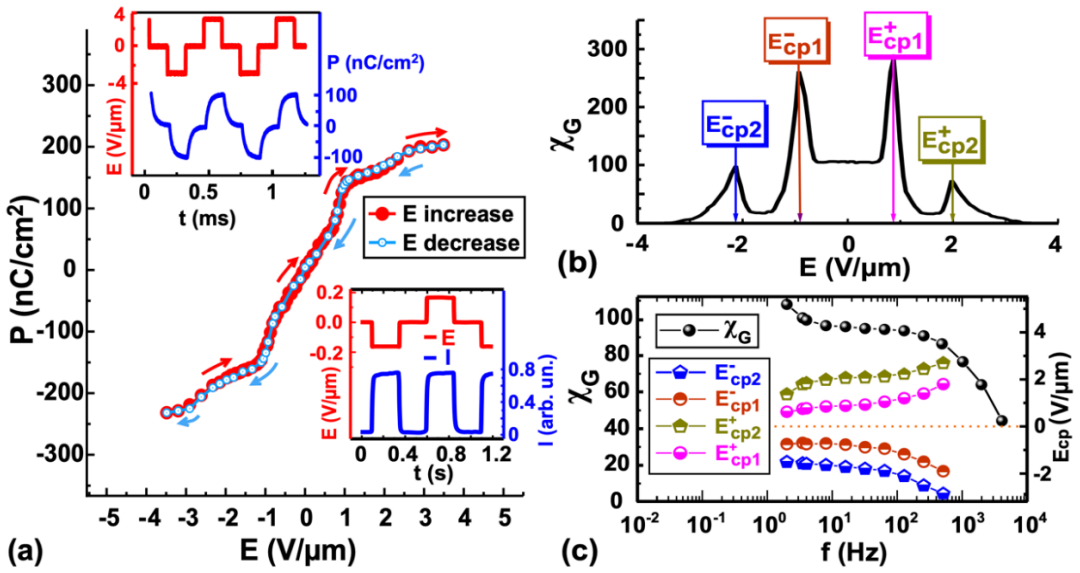


Рис. 3. (a) Поляризация P(E) слоя жидкого кристалла ФерриЖК-1 толщиной 107 мкм в зависимости от приложенного переменного электрического поля E прямоугольной формы. Измерения проводились при T=24°C и частоте f=3.5 Гц. Верхняя вставка слева: специальная форма приложенного электрического поля при f=360 Гц и отклик P(E). Нижняя вставка справа: специальная форма приложенного электрического поля при f=3,5 Гц и электрооптический отклик при β=0. b) Зависимость $\chi_G(E)$, измеренная при T = 24°C и f = 3.5Гц. c) Частотная дисперсия $\chi_G(f)$, измереннная при E → 0, T = 24°C, и дисперсии электрических полей: $\left|E^{+}_{cp1}(f)\right|$, $\left|E^{+}_{cp2}(f)\right|$, $\left|E^{-}_{cp1}(f)\right|$, $\left|E^{-}_{cp2}(f)\right|$

.

Между критическими полями находится рассматриваемый нами диапазон значений электрического поля, где высокочастотная часть диэлектрической восприимчивости $\left|\chi_G\right|$ не зависит от электрического поля, как это видно на рис. 3 (b).

Модуляция под действием приложенного электрического поля с интенсивностью I монохроматического света, проходящего через слой жидкого кристалла ФерриЖК-1 между скрещенным анализатором и поляризатором имеет удовлетворительное оптическое качество при $\beta = 0$ (Рисунок 4 (a)), что позволило рассчитать зависимость фазового сдвига $\Delta\Phi(E)$ от электрического поля и построить по формулам (2) и (3) экспериментальную зависимость $\Delta n_{eff}\ (E)$. Зависимость оказалась квадратичной с довольно хорошей точностью, как показано на рисунке 4 (b). Зависимость $\left|\Delta n_{eff}(E)\right|$ планарно ориентированного слоя ФерриЖК-1при $\left|E^{-}_{cp1}\right| < E < \left|E^{+}_{cp1}\right|$ ведет себя

точно так же, как соответствующая зависимость в спиральной наноструктуре сегнетоэлектрического ЖК [5] с субволновым шагом спирали при $E < E_c$.

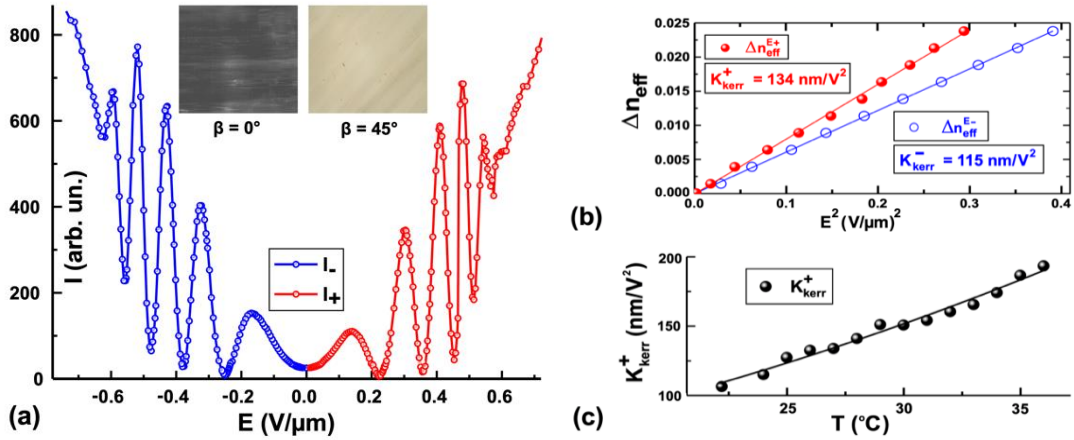


Рис. 4. (a) Интенсивности I^+ (для $E>0$) и I^- (для $E<0$) света λ=532 нм, проходящего через поверхность жидкого кристалла толщиной 107 мкм. Слой жидкого кристалла, расположен при $\beta = 0°$ между скрещенным поляризатором и анализатором, в зависимости от переменного электрического поля прямоугольной формы при f=120 Гц; на вставке представлены микрофотографии размером 200 x 200 мкм, иллюстрирующие однородность слоя ЖК. (b) Зависимости $\Delta n_{eff}(E^2)$ при $E>0$ (красные маркеры) и при $E<0$ (синие маркеры). Экспериментальные точки соответствуют экстремумам зависимостей I(E). (c) Температурная зависимость квадратичного электрооптического эффекта Керра

Это означает, что $\Delta n_{eff}(E)$ можно представить в Керровской форме, но с ненулевым двулучепреломлением Δn^0_{eff} при $E = 0$ [6]:

$$\Delta n_{eff}(E) = \Delta n^0_{eff} + \Delta n^{E_+}_{eff}, \quad (5)$$

где

$$\Delta n^0_{eff} = \Delta n_u \left(1 - \frac{3}{2} sin^2\theta_0\right), \quad (6)$$

$$\Delta n^{E_+}_{eff} = \Delta n_u \left[\frac{sin^2\theta_0}{1 - \frac{3}{2}sin^2\theta_0} \left(\frac{\varepsilon_0 \chi_G}{P_s}\right)^2 E^2\right] = K_{kerr} \lambda E^2, \quad (7)$$

где θ_0 – угол наклона директора жидкого кристалла в смектических слоях;
K_{kerr} – ориентационный коэффициент Керра;
$\Delta n_u(\lambda) = \Delta n_e(\lambda) - n_o(\lambda)$ – дисперсия двулучепреломления при полной раскрутке спирали;

$n_e(\lambda)$ и $n_o(\lambda)$ - дисперсии показателей преломления вдоль и перпендикулярно длинным осям молекул.

Рассчитав значения коэффициента Керра по формуле (7) и зависимостей $\left|\Delta n_{eff}^{E_+}(E)\right|$ и $\left|\Delta n_{eff}^{E_-}(E)\right|$, изображенных на рис. 4 (b), мы получаем при температуре T = 24°C:

для $E > 0$, $\left|K_{Kerr}^{+}\right|$= 134 нм/V^2;

для $E < 0$, $\left|K_{Kerr}^{+}\right|$ = 115 нм/V^2.

При увеличении температуры до T = 36°C коэффициент Керра $\left|K_{Kerr}^{+}\right|$ возрастает до 190 нм/V^2, что существенно выше ранее известных результатов, касающихся смектических C* сегнетоэлектрических жидких кристаллов [7].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение коэффициента Керра K_{kerr} с точки зрения практического приложения означает уменьшение напряженности электрического поля, которое требуется для обеспечения заданного значения фазовой задержки $\Delta\Phi$. Следовательно, полученная смесь с широкотемпературной ферриэлектрической фазой ФерриЖК-1 представляет собой электрооптическую структуру, которая управляется гораздо более низким электрическим полем по сравнению с субволновыми спиральными структурами хиральных смектиков C*.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №19-52-06005 МНТИ_а, №20-02-00746 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Takezoe, J. Lee, Y. Ouchi, and A. Fukuda, Ferriecectric Chiral Smectic Liquid Crystalline Phase. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 202, 1991, pp. 85-90.
2. Anatoly Kaznacheev, Evgeny Pozhidaev, Vladimir Rudyak, Alexander V. Emelyanenko, and Alexei Khokhlov, Biaxial potential of surface-stabilized ferroelectric liquid crystals. // Phys. Rev. E 97, 2018, 042703.
3. D.W. Barreman, Twisted Smectic C Phase: Unique Optical Properties. // Mol. Cryst. Liq. Cryst, 22, 1973, pp 175-184.
4. P. Hubert, P. Jagemalm, C. Oldano, M Rajteri, Optic models for short-pitch cholesteric and chiral smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 58, 1998, 3264.
5. L.A. Beresnev, V.G. Chigrinov, D.I. Dergachev, E.P. Pozhidaev, J. Funfschilling, M. Schadt, Deformed helix ferroelectric liquid crystal display: A

new electrooptic mode in ferroelectric chiral smectic C liquid crystals. // Liq. Cryst. V5, 1989, pp. 1171-1177.
6. Evgeny Pozhidaev, Sofia Torgova, Maxim Minchenko, Cesar Augusto, Refosco Yednak, Alfredo Strigazzi, Elio Miraldi, Phase modulation and ellipticity of the light transmitted through a smectic C* layer with short helix pitch. // Liq. Cryst. V37, 2010, pp. 1067-1081.
7. Evgeny P. Pozhidaev, Abhishek Kumar Srivastava, Alexei D. Kiselev, Vladimir G. Chigrinov, Valery V. Vashchenko, Alexander I. Krivoshey, Maxim V. Minchenko, and Hoi-Sing Kwok, Enhanced orientational Kerr effect in vertically aligned deformed helix ferroelectric liquid crystals. // Optics Letters. V39, 2014, pp. 2900-2903.

QUADRATIC ELECTRO-OPTICAL EFFECT IN FERRIELECTRIC LIQUID CRYSTAL

A.V. Kuznetsov[1,2], M.V. Minchenko[1], T.P. Tkachenko[1], E.P Pozhidaev[1,2]

[1]The P.N. Lebedev Physical Institute, LPI
(Leninsky prospect, 53, Moscow, Russia, 119991)
[2]Moscow Aviation Institute (National Research University)
(Volokolamskoye shosse, 4, Moscow, Russia, 125993)
e-mail: kuznetsovav@lebedev.ru

A quadratic electro-optical effect has been discovered in a ferrielectric liquid crystal with a subwavelength helix pitch of the order of 100 nm. For the first time, a ferrielectric hysteresis loop was obtained in the wide-temperature phase of a liquid crystal, which exists in the temperature range from -3 to +36°C. The measured temperature dependence of the coefficient of this structure, which determines the maximum value of this coefficient in comparison with any known electro-optical media, is 200 nm/V^2. This means that a ferrielectric liquid crystal is the lowest voltage electro-optical medium in any known medium.

Keywords: ferroelectric liquid crystal, ferrielectric phase, Kerr coefficient, helix pitch.

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МЮОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ИОНОВ ЛИТИЯ, БЕРИЛЛИЯ, БОРА

Ф. А. Мартыненко[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет,*
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: f.a.martynenko@gmail.com

В рамках метода теории возмущений по постоянной тонкой структуры и отношению масс электрона и мюона проведен расчет сверхтонкой структуры основного состояния в легких мюон-электронных ионах лития, бериллия и бора. Учтены поправки на отдачу в первом и втором порядках теории возмущений. Получены аналитические выражения для уровней энергии сверхтонкого расщепления в виде разложения по отношению масс электрона и мюона.

Ключевые слова: квантовая электродинамика, мюонные атомы, тонкая структура спектра.

1. ВВЕДЕНИЕ

Мюонные ионы лития, бериллия и бора (μeLi), (μeBe), (μeB) представляют собой простейшие трёхчастичные системы, состоящие из ядра, отрицательно-заряженного мюона и электрона. Основное взаимодействие в этой системе определяется кулоновским взаимодействием заряженных частиц. Для расчета уровней энергии обычно используют вариационный метод, который позволяет достичь очень высокой точности расчета [1]. Другой метод расчета основан на теории возмущений (ТВ) для уравнения Шрёдингера [2-6]. В этом случае существует аналитическое решение для трёхчастичной волновой функции в исходном приближении, которое позволяет учитывать различные поправки к уровням энергии от других взаимодействий по теории возмущений. Цель данной работы состоит в расчете сверхтонкой структуры основного состояния для мюонных ионов с зарядом ядер $3, 4, 5$, и спином ядра $S_N = \frac{3}{2}$. Отметим, что сверхтонкая структура мюонного гелия (μeHe) была измерена в [7]. В работе [8] представлен план коллаборации J-PARC MUSE, связанный с новым поколением прецизионных микроволновых спектроскопических измерений сверхтонкой структуры основного состояния атома мюонного гелия. Измерение сверхтонкой

структуры спектра других атомов и ионов, таких как ионы лития, бериллия и бора, также представляется возможным.

2. ОБЩИЙ ФОРМАЛИЗМ

Связанные частицы в ионах мюонного лития, бериллия и бора имеют различные массы $m_e \ll m_\mu \ll M$ (M – масса ядра). В результате мюон и ядро образуют псевдоядро, и в первом приближении ион мюонного лития, бериллия и бора может рассматриваться как двухчастичная система. Гамильтониан такой системы имеет следующую общую структуру [4-6]:

$$H = H_0 + \Delta H + \Delta H^{rec} + \Delta H^{vp} + \Delta H^{str}, \quad (1)$$

$$H_0 = -\frac{1}{2M_\mu}\nabla_\mu^2 - \frac{1}{2M_e}\nabla_e^2 - \frac{Z\alpha}{x_\mu} - \frac{(Z-1)\alpha}{x_e}, \Delta H = \frac{\alpha}{x_{\mu e}} - \frac{\alpha}{x_e}, \Delta H^{rec} = -\frac{1}{M}\nabla_\mu \cdot \nabla_e, \quad (2)$$

где $\mathbf{x}_\mu$ и $\mathbf{x_e}$ – радиусы-векторы мюона и электрона по отношению к ядру, $M_e = \frac{m_e M}{m_e+M}$ и $M_\mu = \frac{m_\mu M}{m_\mu+M}$ - приведённые массы подсистем электрон-ядро и мюон-ядро. Члены гамильтониана ΔH^{vp}, ΔH^{str} описывают поправки на поляризацию вакуума и структуру ядра. В исходном приближении волновая функция системы, в которой мюон и электрон находятся в основном состоянии имеет вид:

$$\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e) = \Psi_{\mu 1S}(\boldsymbol{x}_\mu) \cdot \Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_e) = \frac{1}{\pi}(W_\mu W_e)^{3/2} e^{-W_e x_e} e^{-W_\mu x_\mu}, \quad (3)$$

Сверхтонкое расщепление уровней энергии определяется гамильтонианом

$$\Delta H_0^{hfs} = -\frac{8\pi}{3}\boldsymbol{\mu}_N\boldsymbol{\mu}_\mu\delta(\boldsymbol{x}_\mu) - \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{\mu}_e\boldsymbol{\mu}_\mu\delta(\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e) - \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{\mu}_N\boldsymbol{\mu}_e\delta(\boldsymbol{x}_e). \quad (4)$$

где $\boldsymbol{\mu}_N = \frac{g_N e}{2m_p}\boldsymbol{S}_N, \boldsymbol{\mu}_\mu = -\frac{g_\mu e}{2m_\mu}\boldsymbol{S}_\mu, \boldsymbol{\mu}_e = -\frac{g_e e}{2m_e}\boldsymbol{S}_e$ – магнитные моменты ядра, мюона и электрона. Спин ядра $S_N = \frac{3}{2}$. Полный спин трехчастичной системы может принимать значения $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Удобно представить гамильтониан сверхтонкого взаимодействия в следующем виде:

$$\Delta H_0^{hfs} = a(\boldsymbol{S}_N\boldsymbol{S}_\mu) - b(\boldsymbol{S}_e\boldsymbol{S}_\mu) + c(\boldsymbol{S}_N\boldsymbol{S}_e), \quad (5)$$

где введены следующие обозначения:

$$a = \frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_N g_\mu}{m_p m_\mu}\delta(\boldsymbol{x}_\mu), \; b = \frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_e g_\mu}{m_e m_\mu}\delta(\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e), \; c = \frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_N g_e}{m_p m_e}\delta(\boldsymbol{x}_e). \quad (6)$$

Энергия уровней сверхтонкой структуры определяется матричными элементами:

$$\nu = <\Delta H_0^{hfs}> = <a(\boldsymbol{S}_N\boldsymbol{S}_\mu)> - <b(\boldsymbol{S}_e\boldsymbol{S}_\mu)> + <c(\boldsymbol{S}_N\boldsymbol{S}_e)> \quad (7)$$

Уровни сверхтонкой структуры соответствуют различным значениям полного спина и спина подсистемы мюон-ядро ($\boldsymbol{S}_{N\mu} = \boldsymbol{S}_N + \boldsymbol{S}_\mu, \boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_e + \boldsymbol{S}_{N\mu}$):

$$(S_{N\mu}=1,\ \ S=\tfrac{1}{2}),\ (S_{N\mu}=1,\ \ S=\tfrac{3}{2}),\ (S_{N\mu}=2,\ \ S=\tfrac{3}{2}),\ (S_{N\mu}=2,\ \ S=\tfrac{5}{2}).$$

Средние значения операторов спин-спинового взаимодействия могут быть вычислены с помощью преобразования базисных волновых функций [8]:

$$\Psi_{S_{N\mu},S,S_z}=\sum_{S_{Ne}}(-1)^{S_\mu+S_N+S_e+S}\sqrt{(2S_{N\mu}+1)(S_{Ne}+1)}\begin{Bmatrix}S_e & S_N & S_{Ne}\\ S_\mu & S & S_{N\mu}\end{Bmatrix}\Psi_{S_{Ne},S,S_z} \tag{8}$$

где S_{Ne} – спин подсистемы электрон-ядро, $S_{\mu e}$ – спин подсистемы электрон-мюон. Основной вклад в параметры a, b и c имеет вид:

$$a_0=<\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)|a|\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)>=\frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_N g_\mu}{m_p m_\mu}<\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)\big|\delta(\boldsymbol{x}_\mu)\big|\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)>$$

$$b_0\frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_e g_\mu}{m_e m_\mu}<\delta(\boldsymbol{x}_\mu-\boldsymbol{x}_e)>,\quad c_0=\frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_N g_e}{m_p m_e}<\delta(\boldsymbol{x}_e)> \tag{9}$$

Матричные элементы гамильтониана сверхтонкого расщепления ΔH_0^{hfs} дают матрицу 4×4, соответствующую различным значениям $S_{N\mu}$ и S:

$$\nu=\begin{pmatrix}
 & \Psi_{1,\frac{1}{2},S_z} & \Psi_{1,\frac{3}{2},S_z} & \Psi_{2,\frac{3}{2},S_z} & \Psi_{2,\frac{5}{2},S_z}\\
\Psi_{1,\frac{1}{2},S_z} & -\frac{5}{4}a-\frac{1}{4}b-\frac{5}{4}c & 0 & 0 & 0\\
\Psi_{1,\frac{3}{2},S_z} & 0 & -\frac{5}{4}a+\frac{1}{8}b+\frac{5}{8}c & -\frac{\sqrt{15}}{8}b+\frac{\sqrt{15}}{8}c & 0\\
\Psi_{2,\frac{3}{2},S_z} & 0 & -\frac{\sqrt{15}}{8}b+\frac{\sqrt{15}}{8}c & \frac{3}{4}a+\frac{3}{8}b-\frac{9}{8}c & 0\\
\Psi_{2,\frac{5}{2},S_z} & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4}a-\frac{1}{4}b+\frac{3}{4}c
\end{pmatrix} \tag{10}$$

После диагонализации этой матрицы мы получим 4 собственные значения, определяющие уровни энергии сверхтонкой структуры спектра:

$$\nu\left(S_{N\mu}=1,\ \ S=\frac{1}{2}\right)=-\frac{5}{4}a-\frac{1}{4}b-\frac{5}{4}c \tag{11}$$

$$\nu\left(S_{N\mu}=1,\ \ S=\frac{3}{2}\right)=\frac{1}{4}\left(-a+b-c-\sqrt{16a^2+4b^2+16c^2+4ab-28ac-11bc}\right) \tag{12}$$

$$\nu\left(S_{N\mu}=2,\ \ S=\frac{3}{2}\right)=\frac{1}{4}\left(-a+b-c+\sqrt{16a^2+4b^2+16c^2+4ab-28ac-11bc}\right) \tag{13}$$

$$\nu\left(S_{N\mu}=2,\ \ S=\frac{5}{2}\right)=\frac{3}{4}a-\frac{1}{4}b+\frac{3}{4}c \tag{14}$$

Таким образом, малые интервалы сверхтонкой структуры с хорошей точностью представляются в виде ($a\gg b, a\gg c$):

$$\nu_1=\frac{3b}{8}+\frac{15c}{8}+O\left(\frac{b}{a},\frac{c}{a}\right),\ \ \nu_2=\frac{5b}{8}-\frac{15c}{8}+O\left(\frac{b}{a},\frac{c}{a}\right). \tag{15}$$

В первом порядке ТВ параметры a, b и c вычисляются аналитически:

$$a_0=\frac{2\pi\alpha}{3}\frac{g_N g_\mu}{m_p m_\mu}\int_0^\infty d\boldsymbol{x}_e d\boldsymbol{x}_\mu\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)\delta(\boldsymbol{x}_\mu)\Psi_{1S}(\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_e)=\nu_F\frac{g_\mu g_N}{4\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^3}\frac{m_e}{m_p},$$

$$b_0 = \nu_F \frac{g_\mu g_e}{4\left(1+\frac{W_e}{W_\mu}\right)^3}, \qquad c_0 = \nu_F \frac{g_N g_e}{4}\frac{m_\mu}{m_p}, \tag{16}$$

где $W_e = M_e(Z-1)\alpha,\ W_\mu = M_\mu Z\alpha, \nu_F = \frac{8W_e^3\alpha}{3m_e m_\mu}$ – энергия Ферми. Гиромагнитные факторы ядра $g_N = \frac{\mu_N}{S_N}$, мюона $g_\mu = 2(1+\kappa_\mu)$, и электрона $g_e = 2(1+\kappa_e)$. Последние два определяют поправку на аномальный магнитный момент как электрона, так и мюона. Численные значения параметров a, b и c в первом порядке ТВ:

$$a_0 = \begin{pmatrix} {}^7_3Li\text{: } 53408.50\ GHz \\ {}^9_4Be\text{: } -93785.49\ GHz \\ {}^{11}_5B\text{: } 620265.89\ GHz \end{pmatrix},\ b_0 = \begin{pmatrix} {}^7_3Li\text{: } 35.44\ GHz \\ {}^9_4Be\text{: } 119.90\ GHz \\ {}^{11}_5B\text{: } 284.58\ GHz \end{pmatrix},\ c_0 = \begin{pmatrix} {}^7_3Li\text{: } 4.42\ GHz \\ {}^9_4Be\text{: } -5.40\ GHz \\ {}^{11}_5B\text{: } 29.22\ GHz \end{pmatrix}. \tag{17}$$

Для ионов мюонного лития и бора уровни энергии имеют одинаковую структуру. В случае иона бериллия относительное положение уровней энергии меняется, так как ядро бериллия имеет отрицательный магнитный момент. Расположение уровней энергии показано на рисунке 1.

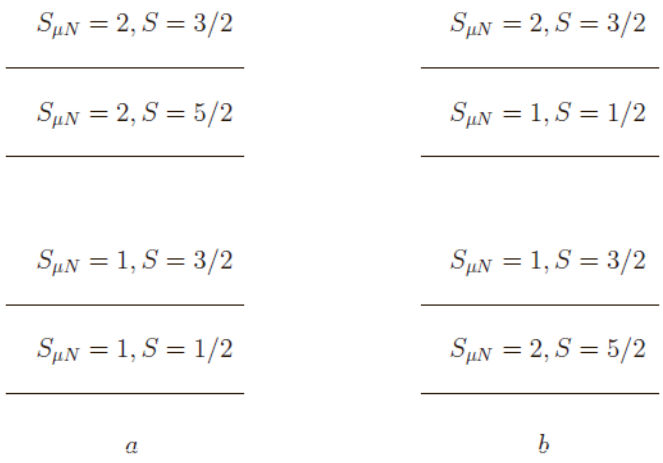


Рис. 1. Относительное расположение уровней энергии сверхтонкой структуры основного состояния ионов мюонного лития $(\mu e_3^7 Li)^+$ *и бора* $(\mu e_5^{11} B)^{2+}$ *(a), и бериллия* $(\mu e_4^9 Be)^{3+}$ *(b).*

Во втором порядке ТВ имеются поправки на отдачу порядка $\alpha^4 \frac{W_e}{W_\mu}, \alpha^4 \left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2$. Часть поправок такого порядка уже учтены в приведенных ранее выражениях для a, b и c. Рассмотрим расчет параметра b во втором порядке ТВ. Он определяется следующим матричным элементом:

$$\mathrm{b}_1 = 2\int \Psi_{1S}\left(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e\right) \Delta H_0^{hfs}\left(\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e\right) \tilde{G}\left(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e; \boldsymbol{x}_\mu', \boldsymbol{x}_e'\right) \Delta H\left(\boldsymbol{x}_\mu', \boldsymbol{x}_e'\right) \Psi_{1S}\left(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e\right) d\boldsymbol{x}_\mu d\boldsymbol{x}_e d\boldsymbol{x}_\mu' d\boldsymbol{x}_e' \tag{18}$$

где редуцированная кулоновская функция Грина имеет вид:

$$\tilde{G}(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e; \boldsymbol{x}_\mu', \boldsymbol{x}_e') = \sum_{n,n'} \frac{\psi_{\mu n}(\boldsymbol{x}_\mu)\psi_{\mu n}(\boldsymbol{x}_\mu')\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_e)\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_e')}{E_{\mu 0} + E_{e0} - E_{\mu n} - E_{en'}} \tag{19}$$

Разделим сумму по мюонным промежуточным состояниям на две части с $n = 0$ и $n \neq 0$. После интегрирования с дельта-функцией интеграл принимает вид:

$$b_1(n=0) = \frac{4\pi\alpha}{3}\frac{g_e g_\mu}{m_e m_\mu}\int d\boldsymbol{x}_\mu d\boldsymbol{x}_e' \left|\Psi_{\mu 1S}(\boldsymbol{x}_\mu)\right|^2 \Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_\mu) \times \sum_{n'} \frac{\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_\mu)\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_e')}{E_{e0} - E_{en'}} \mathrm{V}_\mu(x_e')\Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_e'). \tag{20}$$

Интеграл по мюонной координате $\boldsymbol{x}_\mu'$ можно вычислить аналитически:

$$\mathrm{V}_\mu(x_e') = \int \left(\frac{\alpha}{\left|\boldsymbol{x}_\mu' - \boldsymbol{x}_e'\right|} - \frac{\alpha}{\boldsymbol{x}_e'}\right)\left|\Psi_{\mu 1S}(\boldsymbol{x}_\mu')\right|^2 d\boldsymbol{x}_\mu' = -\frac{\alpha}{x_e'}(1 + W_e x_e')e^{-2W_e x_e'} \tag{21}$$

Для функции Грина электрона с двумя ненулевыми аргументами используем компактное выражение из [10]. Результат интегрирования по координатам можно представить в виде разложения по $\frac{W_e}{W_\mu} = \frac{Z-1}{Z}\frac{M_e}{M_\mu}$:

$$b_1(n=0) = \frac{\nu_F g_e g_\mu}{Z-1}\left[\frac{11}{32}\frac{W_e}{W_\mu} - \frac{7}{64}\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2 - \left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2\left(\ln 2 + \ln\frac{W_e}{W_\mu}\right)\right]. \tag{22}$$

В случае $n \neq 0$ матричный элемент имеет более сложную структуру:

$$b_1(n\neq 0) = \frac{4\pi\alpha}{3}\frac{g_e g_\mu}{m_e m_\mu}\int d\boldsymbol{x}_\mu d\boldsymbol{x}_\mu' d\boldsymbol{x}_e' \Psi_{\mu 1S}(\boldsymbol{x}_\mu)\Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_\mu)\sum_n \Psi_{\mu n}(\boldsymbol{x}_\mu)\Psi_{\mu n}(\boldsymbol{x}_\mu') \sum_{n'} \frac{\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_\mu)\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_e')}{E_{\mu 0} + E_{e0} - E_{\mu n} - E_{en'}}\left(\frac{\alpha}{\left|\boldsymbol{x}_\mu' - \boldsymbol{x}_e'\right|} - \frac{\alpha}{\boldsymbol{x}_e'}\right)\Psi_{\mu 1S}(\boldsymbol{x}_\mu')\Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_e'). \tag{23}$$

Для кулоновской функция Грина электрона в этом случае используется приближение свободной функции Грина:

$$G_e(\boldsymbol{x}_\mu, \boldsymbol{x}_e', z) = \sum_{n'} \frac{\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_\mu)\psi_{en'}(\boldsymbol{x}_e')}{z - E_{en'}} = -\frac{M_e}{2\pi}\frac{e^{-\beta\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e'\right|}}{\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e'\right|}, \tag{24}$$

где $\beta = \sqrt{2M_e\left(E_{\mu 0} + E_{e0} - E_{\mu n}\right)}$. Используя это выражение, можно вычислить аналитически интеграл по $\boldsymbol{x}_e'$, заменяя волновую функцию электрона на ее значение в нуле. Результат удобно представить в виде разложения по $\beta\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_\mu'\right|$:

$$\int d\boldsymbol{x}_e' \Psi_{e1S}(\boldsymbol{x}_e')\frac{e^{-\beta\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e'\right|}}{\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_e'\right|}\left(\frac{\alpha}{\left|\boldsymbol{x}_\mu' - \boldsymbol{x}_e'\right|}\right) = 4\pi\Psi_{e1S}(0)\left[\frac{1}{\beta} - \frac{\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_\mu'\right|}{2} + \frac{\beta\left|\boldsymbol{x}_\mu - \boldsymbol{x}_\mu'\right|^2}{6} - \ldots\right] \tag{25}$$

Первое слагаемое разложения не дает вклада в силу ортогональности мюонных волновых функций. Для вклада второго и третьего слагаемых в b получаем следующие выражения:

$$b_1^{(2)}(n \neq 0) = \frac{\nu_F g_e g_\mu}{Z-1}\left[-\frac{35}{32}\frac{W_e}{W_\mu} + \frac{245}{128}\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2\right], \quad (26)$$

$$b_1^{(3)}(n \neq 0) = \frac{\nu_F g_e g_\mu}{Z-1}\sqrt{\frac{1}{9}\frac{Z}{Z-1}\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^3}\, S_{\frac{1}{2}}, \quad (27)$$

где сумма $S_{\frac{1}{2}} = \sum_n \frac{n^2-1}{n^2} |< \psi_{1S}|x|\psi_n >|^2$. Вклад дискретного и непрерывного спектра состояний в сумму равен [11]:

$$S_{\frac{1}{2}}^d = \frac{2^8 n^6 (n-1)^{2n}}{(n^2-1)^{\frac{9}{2}}(n+1)^{2n}} = 1.90695, \;\; S_{\frac{1}{2}}^c = \frac{\int dk\, 2^8 k}{1-e^{-\frac{2\pi}{k}}}\frac{1}{(k^2+1)^{\frac{9}{2}}}\left(\frac{i+k}{i-k}\right)^{-\frac{2i}{k}} = 1.03111$$

Для параметров a и c во втором порядке ТВ получаем выражения:

$$a_1 = \frac{\nu_F g_n g_\mu}{Z}\frac{m_e}{m_p}\left[-\frac{11}{6} + \frac{155}{24}\frac{W_e}{W_\mu} - \frac{591}{40}\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2\right], \quad (28)$$

$$c_1 = \frac{\nu_F g_n g_e}{Z-1}\frac{m_\mu}{m_p}\left[\frac{3}{4}\frac{W_e}{W_\mu} - \frac{1}{4}\left(\frac{W_e}{W_\mu}\right)^2\left(-1 + 4\ln\frac{W_e}{W_\mu}\right)\right]. \quad (29)$$

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе продолжены исследования низколежащих уровней энергии в мюон-электронных ионах лития, бериллия и бора, начатые в [6]. Выполнен аналитический расчет основных вкладов в сверхтонкую структуру спектра в рамках метода теории возмущений [2-5], получены аналитические формулы и численные значения малых интервалов СТС, которые могут быть исследованы экспериментально. Численные значения интервалов СТС: $\nu_1(\mu e_3^7 Li) = 21.56\, GHz$, $\nu_1(\mu e_4^9 Be) = 34.53\, GHz$, $\nu_1(\mu e_5^{11} B) = 161.40\, GHz$, $\nu_2(\mu e_3^7 Li) = 13.56\, GHz$, $\nu_2(\mu e_4^9 Be) = 84.72\, GHz$, $\nu_2(\mu e_5^{11} B) = 122.13\, GHz$.

Работа поддержана Фондом развития теоретической физики и математики "БАЗИС" (грант No. 19-1-5-67-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martynenko A.P., Martynenko F.A., Sorokin V.V., Sukhorukova O.S., Eskin A.V. Energy Levels of Mesomolecular Ions of Hydrogen in Variational Approach // Bull. Lebedev Phys. Inst. – 2019.-V.46.-No. 4, P.143-147.

2. Lakdawala S. D., Mohr P. J. Hyperfine structure in muonic helium //Physical Review A. – 1980. – V. 22. – №. 4. – P. 1572.

3. Yakhontov V. L., Amusia M. Y. Hyperfine splitting computation in the $^1S_{1/2}^e$ $^2S_{1/2}^\mu$ state of the exotic $(^4He^{2+} - \mu^- e^-)^0$ 0 and $(^3He^{2+} - \mu^- e^-)^0$ atoms

//Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 1994. – V. 27. – №. 16. – P. 3743.

4. Krutov A.A., Martynenko A.P. Ground-state hyperfine structure of the muonic helium atom//Physical Review A.–2008.–V. 78. – №. 3. – P. 032513.

5. Martynenko A. P., Ulybin A. A. Ground state hyperfine structure in muonic lithium ions //Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2015. – V. 48. – №. 19. – P. 195003.

6. Dorokhov A.E. et al. Low-lying electron energy levels in three-particle electron-muon ions of Li, Be, and B//Physical Review A.–2021.–V.103.–№.5.–P.052806.

7. Gardner C. J. et al. Precise measurement of the hyperfine-structure interval and Zeeman effect in the muonic helium atom //Physical Review Letters. – 1982. – V. 48. – №. 17. – P. 1168.

8. Strasser P., Shimomura K., Torii H. A. Possibility of New Precise Measurements of Muonic Helium Atom HFS at J-PARC MUSE //Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μSR2017). – 2018. – P. 011045.

9. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. – Физматлит // Москва. – 1963.

10. Hameka H. F. On the use of Green functions in atomic and molecular calculations. I. The Green function of the hydrogen atom // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – V. 47. – №. 8. – P. 2728-2735.

11. Бете Г. А., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. – Физматлит // Москва. – 1960.

THE GROUND STATE HYPERFINE STRUCTURE OF MUON-ELECTRON IONS OF LITHIUM, BERYLLIUM, AND BORON

F.A. Martynenko[1]

[1]*Samara National Research University,*
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: f.a.martynenko@gmail.com

The hyperfine structure of the ground state in light muon-electronic ions of lithium, beryllium, and boron is calculated based on the framework of the perturbation theory method in terms of the fine structure constant and the electron-muon mass ratio. Recoil corrections in the first and second orders of the perturbation theory are considered. Analytical expressions are obtained for the energy levels of the hyperfine splitting in the form of an expansion in electron-muon mass ratio.

Keywords: quantum electrodynamics, muonic atoms, fine and hyperfine structure of the spectrum.

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ C_4H_6+CH

А. Николаев[1,2], В.Н. Азязов[1,2], А.М. Мебель[1,3]

[1]Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
[2]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221
[3]Международный Институт Флориды, Майами, Флорида 33199, США
e-mail: nikolayev_tolya57@inbox.ru

Химические реакции на поверхности потенциальной энергии C_5H_7 имеют существенную роль в зарождении полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Данное теоретическое исследование посвящено изучению реакций взаимодействия метинового радикала (CH) с различными ациклическими изомерами C_4H_6 и проводилось в условиях скрещенных молекулярных пучков при однократных столкновениях молекулярных реагентов. Исследование вносит вклад в изучение реакций, происходящих в условиях глубокого космоса и планетарных атмосфер. Были проведены квантово-механические вычисления четырех систем C_4H_6+CH с целью построения и качественного анализа диаграмм поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для количественного анализа использовался метод Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса статистической физики (РРКМ), позволивший рассчитать кинетические константы реакций.

Ключевые слова: изомеры C_4H_6, метиновый радикал, поверхность потенциальной энергии, реагенты, продукты, переходные состояния, интермедиаты, кинетические константы реакций.

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью работы является выявление основополагающих механизмов образования пятичленных соединений в реакциях 1,3-бутадиена [1], 1,2-бутадиена [2], 2-бутина и 1-бутина с метиновым радикалом. Следовательно, теоретическое изучение реакций сводилось к оптимизации геометрий реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний; нахождению и уточнению относительных энергий для всех полученных молекулярных соединений; вычислению кинетических констант реакций. Актуальность научной работы заключается в том, что поверхность потенциальной энергии

для систем C_5H_7 представляет собой один из возможных источников формирования первичных циклических углеводородных соединений.

Необходимо отметить, что молекулярные соединения 1,3-бутадиен, 1,2-бутадиен, 2-бутин и 1-бутин все еще находятся под пристальным вниманием ведущих ученых в отраслях горения, астрохимии и динамики химических реакций, ввиду того что они представляют собой потенциальные строительные блоки, ведущие к образованию и росту ПАУ. Молекула метинового радикала является чрезвычайно реакционноспособной, что было подтверждено экспериментально при определении различных констант скорости ее реакций с ненасыщенными углеводородами [3]. Это позволило предположить, что все реакции, рассмотренные в данной работе, должны протекать без каких-либо входных энергетических барьеров. Теоретическое исследование изученных реакций проводилось с использованием вычислительных мощностей суперкомпьютера Самарского университета «Сергей Королев».

2. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

Геометрии многочисленных молекулярных структур (реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний), участвующих в реакциях C_4H_6 + CH, были оптимизированы с использованием гибридных методов функционала плотности B3LYP и ωB97X-D с базисным набором 6-311G(d,p) в программе Gaussian09 [4]. Использование данного метода достаточно для получения точных расчетов геометрической структуры молекул (начиная с основных состояний). Для уточнения энергий, полученных методами функционала плотности, был применен метод явнокоррелированных связанных кластеров CCSD(T)-F12 с корреляционно-согласованным валентно-расщепленным базисным набором Даннинга cc-pVTZ-F12 в программном пакете MOLPRO 2010 [5]. Предыдущие научные исследования [6] показали достаточно высокую точность вычисления значений энергий, соответствующую или даже превышающую химическую точность в 4 кДж/моль, при использовании совокупности методов теории функционала плотности и теории связанных кластеров CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12//B3LYP(ωB97X-D)/6-311G(d,p).

Учитывая квантово-механические вычисления, были построены расширенные диаграммы ППЭ для всех четырех реакций, включающие все найденные реакционные пути. Принимая во внимание статистические

расчеты, были выделены преобладающие пути во всех реакциях и, соответственно, построены более компактные диаграммы, показанные на рисунках 1-4. Энергии всех интермедиатов, переходных состояний (C_5H_7), а также продуктов были рассчитаны относительно энергии реагентов. На всех диаграммах единицей измерения энергии является кДж/моль. Кинетические константы двух систем C_5H_7 (для реакций с участием 1,3-бутадиена и 1,2-бутадиена), а именно константы скорости и статистические коэффициенты ветвления продуктов реакций в полном объеме находятся во вспомогательной информации к статьям [1, 2].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе объединенных теоретических расчетов квантовой механики и статистической физики можно провести анализ кинетики химических реакций. В реакции 1,3-бутадиен+CH [1], показанной на рисунке 1, было точно выявлено доминирование продукта циклопентадиена p1 (72,0%), причем канал отрыва атомарного водорода являлся преобладающим выходным каналом реакции; тогда как отрыв других радикалов, которые состояли более чем из одного атома, не вносил вклад в реакцию. Более того, циклопентадиен превалировал независимо от начального механизма реакции: присоединения CH радикала к π-электронной плотности C_4H_6 (для кратных связей), ведущего к циклическим аддуктам, или внедрения в C-H σ-связи, которое приводило к ациклическим исходным интермедиатам.

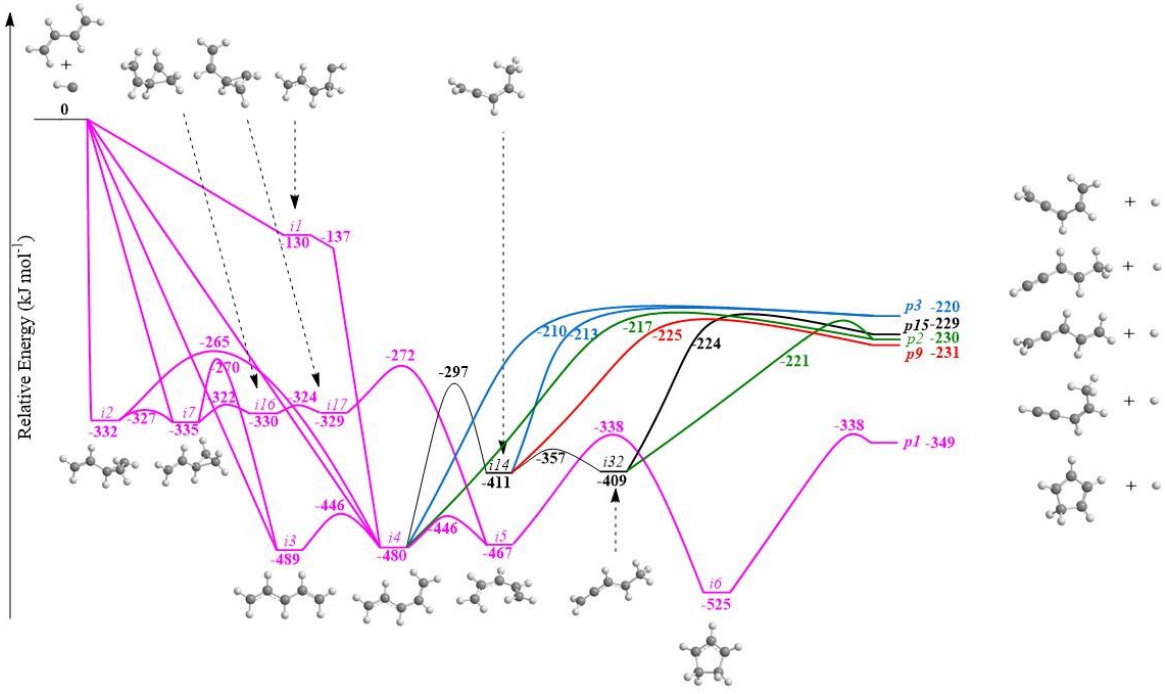


Рис. 1. Сокращенная поверхность потенциальной энергии реакции 1,3 - бутадиена с радикалом CH

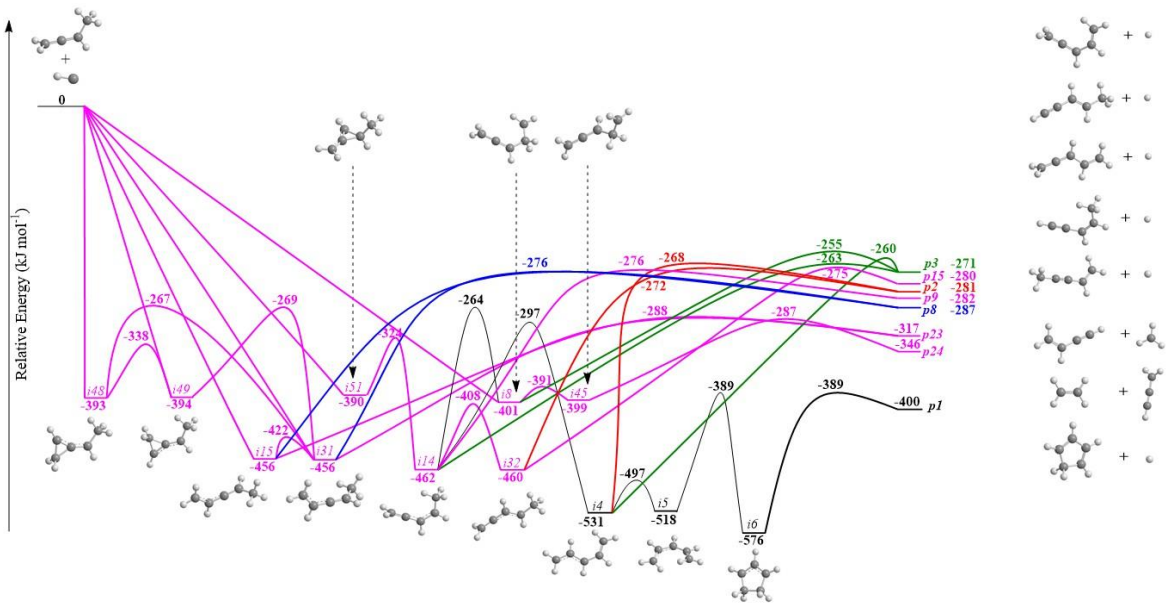


Рис. 2. Сокращенная поверхность потенциальной энергии реакции 1,2 - бутадиена с радикалом CH

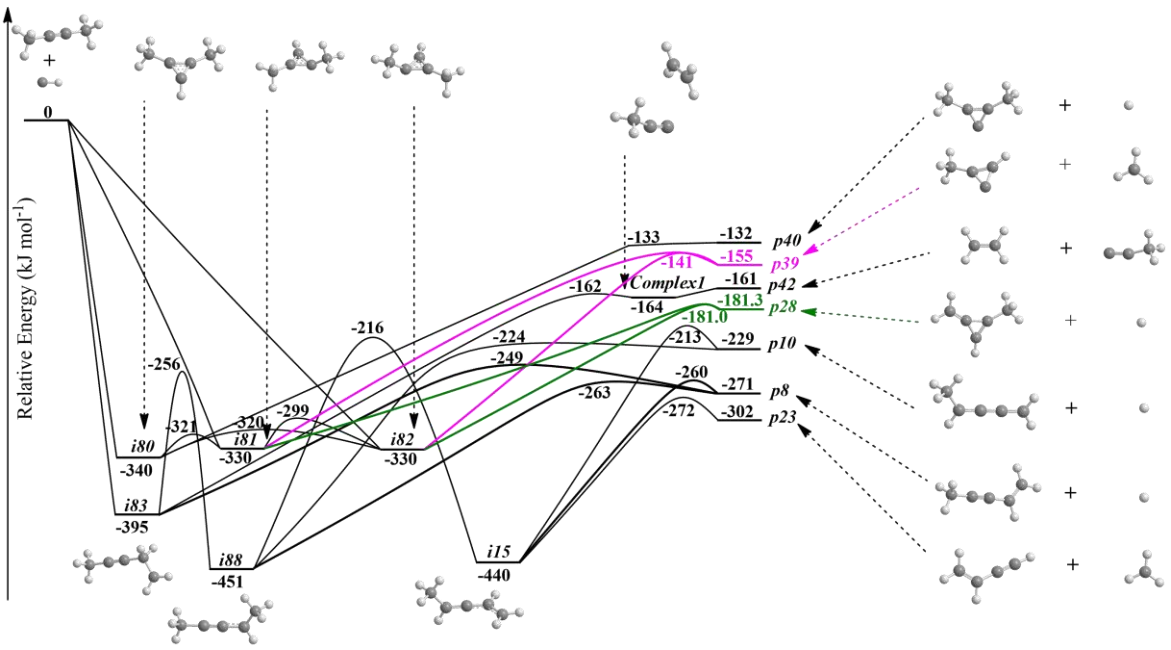


Рис. 3. Сокращенная поверхность потенциальной энергии реакции 2 - бутина с радикалом CH

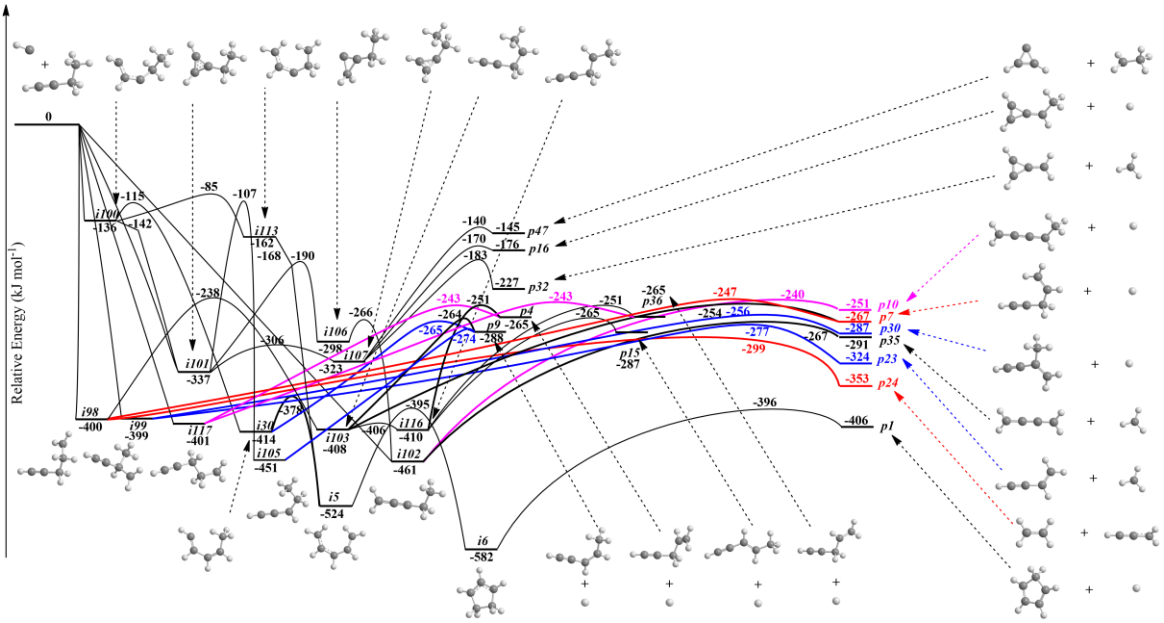


Рис. 4. Сокращенная поверхность потенциальной энергии реакции 1 - бутина с радикалом CH

Если для реакций 1,2-бутадиена [2] и 1-бутина с радикалом CH, представленных рисунками 2 и 4, статистическая теория показывала циклопентадиен вместе с атомом H как второстепенные продукты реакции с небольшим относительным выходом (9,5% для реакции присоединения метинового радикала к неконцевой двойной C=C связи в 1,2-бутадиене и 8,5% для реакции присоединения радикала CH к концевому атому C в CH компоненте 1-бутина), то для реакции 2-бутина с метиновым радикалом на рисунке 3 циклопентадиен вовсе не наблюдался.

Для реакции 1,2-бутадиена с радикалом CH характерны не только каналы отрыва атомарного водорода (35,2% для p9 и 36,9% для p15 при присоединении метинового радикала к неконцевой C=C связи в 1,2-бутадиене), но и каналы отрыва радикалов метила (92,1% для p23 в случае присоединения радикала CH к концевой C=C связи в 1,2-бутадиене) и пропаргила (80,9% для p24 в случае внедрения метинового радикала в C-H связь CH_2 компоненты 1,2-бутадиена).

В реакции 2-бутина с радикалом CH ключевым является канал отрыва атомарного водорода, ведущий к продуктам C_5H_6; причем реакция присоединения метинового радикала к тройной C≡C связи 2-бутина вела к продукту, в составе которого был трехчленный цикл (p28, 96,6%), а реакция внедрения радикала CH в C-H связь любой из CH_3 компонент 2-бутина – к ациклическому продукту (p8, 90,1%).

В реакции 1-бутина с радикалом CH преобладали каналы элиминирования таких радикалов, как *метил*: для p35 при внедрении метинового радикала в C-H связь в CH компоненте 1-бутина (84,0%), для p32 в случае присоединения радикала CH к концевому атому C в CH компоненте (54,7%) или к тройной C≡C связи 1-бутина (27,2%), для p23 при внедрении радикала CH в C-H связь в CH_2 компоненте 1-бутина (55,2%); *этил*: для p47 в случае присоединения метинового радикала к концевому атому C в CH компоненте (41,4%) или к тройной C≡C связи 1-бутина (20,6%); *пропаргил*: при внедрении радикала CH в C-H связь в CH_3 компоненте 1-бутина (84,3%). Таким образом, все циклические продукты в этой реакции образуются в результате реакций присоединения, тогда как ациклические продукты обусловлены реакциями внедрения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы были исследованы реакции четырех изомеров C_4H_6 с радикалом CH. Проведены квантово-механические расчеты высокого уровня точности и статистические вычисления РРКМ с целью качественного и количественного анализа ППЭ соответствующих систем. В результате, только одна реакция с участием 1,3-бутадиена показала потенциальные пути формирования, ведущие к пятичленному циклическому соединению, молекуле циклопентадиена (c-C_5H_6), как к наиболее вероятному продукту реакции. При последующем безбарьерном отрыве водорода от CH_2 компоненты этой циклической структуры образуется циклопентадиенил-радикал (c-C_5H_5), который считается важным прекурсором полициклических ароматических углеводородов и сажи.

Работа в СФ ФИАН выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2021-597 «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. He [et. al], Gas-Phase Synthesis of 3-Vinylcyclopropenevia the Crossed Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; $X^2\Pi$) with 1,3-Butadiene ($CH_2CHCHCH_2$; X^1A_g). // ChemPhysChem, 2020, v. 21, p. 1295-1309.

2. C. He [et. al], Gas-Phase Formation of C_5H_6 Isomers via the Crossed Molecular Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH; $X^2\Pi$) with 1,2-Butadiene (CH_3CHCCH_2; X^1A'). // The Journal of Physical Chemistry A., 2021, v.125, p.126-138.

3. J.M. Ribeiro, A.M. Mebel, Reaction Mechanism and Product Branching Ratios of the CH + C_3H_6 Reaction: A Theoretical Study. // The Journal of Physical Chemistry A., 2016, v. 120, p. 1800-1812.
4. M.J. Frisch [et. al], Gaussian 09, revision B.01 // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
5. H.-J. Werner [et. al], MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs // URL: http://www.molpro.net., 2015.
6. J. Zhang, E.F. Valeev, Prediction of Reaction Barriers and Thermochemical Properties with Explicitly Correlated Coupled-Cluster Methods: A Basis Set Assessment. // J. Chem. Theory Comput., 2012, v. 8, p. 3175-3186.

THE STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE DIAGRAMS OF THE C_4H_6+CH MOLECULAR SYSTEMS

A. Nikolayev[1], V.N. Azyazov[1,2], A.M. Mebel[1,3]

[1]Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
[2]Lebedev Physical Institute, Samara Branch
Novo-Sadovaya str., 221, Samara, Russia, 443011
[3]International Florida Institute, Miami, Florida 33199, USA
e-mail: nikolayev_tolya57@inbox.ru

Chemical reactions on the C_5H_7 potential energy surface have an essential role in the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) inception. This meticulous theoretical study is devoted to exploring the reactions of the methylidyne radical (CH) with diversified acyclic C_4H_6 isomers and was carried out under crossed molecular beams conditions, that is, there are merely single collisions between reactants. The research contributes to examining reactions, which may occur in deep space and planetary atmospheres. Quantum mechanical calculations of four C_4H_6+CH systems were performed to construct and to qualitatively analyze diagrams of the potential energy surface (PES). The Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory of statistical physics (RRKM) was used for quantitative analysis, which has made it possible to calculate kinetic constants of the reactions.

Keywords: C_4H_6 isomers, methylidyne, potential energy surface, reactants, products, transition states, intermediates, reaction kinetic constants.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Н.А. Полуэктова[1], Д.А. Шишкина[1], А.Н. Базанов[1], Р.А. Перебалин[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: daria.lizunkova@yandex.ru

В данной работе приведены результаты исследования электрических и оптических свойств фоточувствительных структур пониженной размерности на основе кремния. Показано положительное влияние наноструктур кремния на вольт-амперные характеристики. Наблюдается заметное повышение спектральной чувствительности.

Показано влияние толщины покрытия на характеристики фоточувствительных структур.

Ключевые слова: фоточувствительные структуры, оптические покрытия, пористый кремний, фторид диспрозия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными материалами для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) являются кремний и арсенид галлия. Кремниевые ФЭП имеют значительно худшие эксплуатационные характеристики, нежели арсенид-галлиевые, однако, кремний остается лидером в производстве. Это связано с тем, что исходное сырье имеет широкое распространение и развитую технологию изготовления самого материала и приборов на его основе. Исходя из этого, кремниевые ФЭП имеют меньшую стоимость по сравнению с устройствами, изготовленными из арсенида галлия.

При изготовлении ФЭП используют нанокристаллический кремний, КПД изготовки на его основе может составлять 25-27%. Это связано с тем, что в данной структуре реализуются квантово-размерные эффекты. В качестве нанокристаллического материала используется пористый кремний, по причине того, что стенки его пор представляют собой хаотичную систему квантоворазмерных кристаллов. В зависимости от технологии изготовления, пористый кремний имеет разную степень пористости. Сравнительно большое количество пор позволяет увеличить площадь поглощающей поверхности ФЭП.

Одной из проблем ФЭП являются потери, связанные с отражением света, падающего на его поверхность. Решить эту проблему помогают разного рода просветляющие покрытия, благодаря им увеличивается поглощение солнечного элемента и, следовательно, уменьшается отражение и потери. Одной из важнейших задач просветляющих покрытий является увеличение спектрального диапазона и уменьшение остаточного отражения [1-2]. В качестве таких покрытий предлагается применять пленки фторида диспрозия. Однако подобрать оптимальную толщину слоя для шероховатой поверхности пористого кремния ранее не представлялось возможным, поскольку физика нанесения покрытия для данного типа поверхности не работает.

В данной работе приведены результаты исследования характеристик фоточувствительных структур с пористым слоем и покрытием фторида диспрозия различной толщины.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментальной группе было 15 образцов кремния с текстурированной поверхностью и готовым p-n-переходом. Далее на образцах кремния создавался пористый слой методом электрохимического травления в ячейке вертикального типа [3]. Толщина пористого слоя составляла порядка 10 мкм.

После этого на образцы наносилось покрытие термическим испарением в вакууме. Для контроля материала, навески фторида диспрозия предварительно взвешивались (таблица 1). Толщина пленок определялась по пластине полированного кремния, которая выступала в роли свидетеля.

Исследования включали в себя исследование вольт-амперных характеристик и спектральных характеристик коэффициента отражения и фоточувствительности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Исследование вольт-амперных характеристик

На рисунке 1 представлены результаты измерений вольт-амперных характеристик структур с покрытиями и без.

Графики на рис. 1 показывают, что фоточувствительные структуры пористого кремния с нанесенными на них пленками фторида диспрозия (III) обладают более высокими значениями тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. Также видно, что образец №6 (толщина пленки

96 нм) обладает наиболее высоким значением тока короткого замыкания, а образец №2 - наиболее высоким напряжением холостого хода.

Таким образом, нанесение просветляющего покрытия положительно влияет на генерируемый образцом фототок, что подтверждает теоретические сведения. Однако, следует учесть, что не любые толщины пленок будут положительно влиять на характеристики образцов.

Таблица 1. Масса и толщина пленок образцов.

Номер образца	**Масса DyF_3, г.**	**Толщина пленки DyF_3, мкм.**
1	0.1	0,37
2	0.09	0,29
3	0.08	0,27
4	0.07	0,17
5	0.06	0,11
6	0.05	0,096
7	0.04	0,089
8	0.03	0,06
9	0.02	0,025
10	-	-
11	0.01	0,019

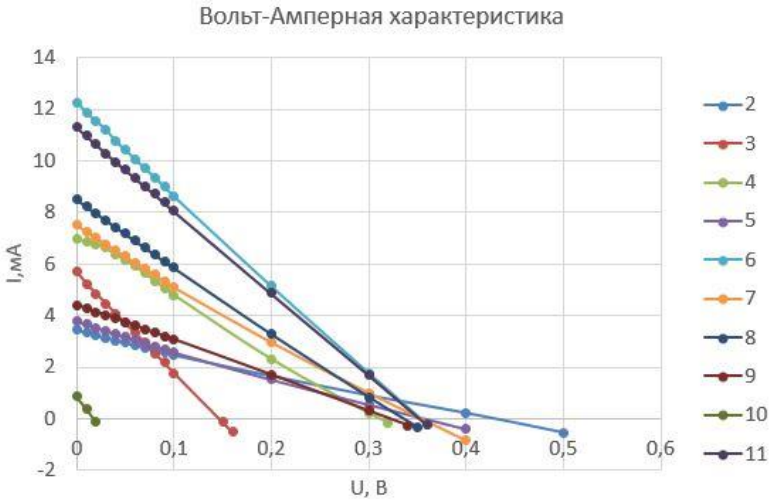


Рис. 1. Вольт-Амперная характеристика исследуемых структур

3.2. Исследование спектров фоточувствительности

На рисунке 2 представлены результаты измерений спектров фоточувствительности структур с покрытием и без.

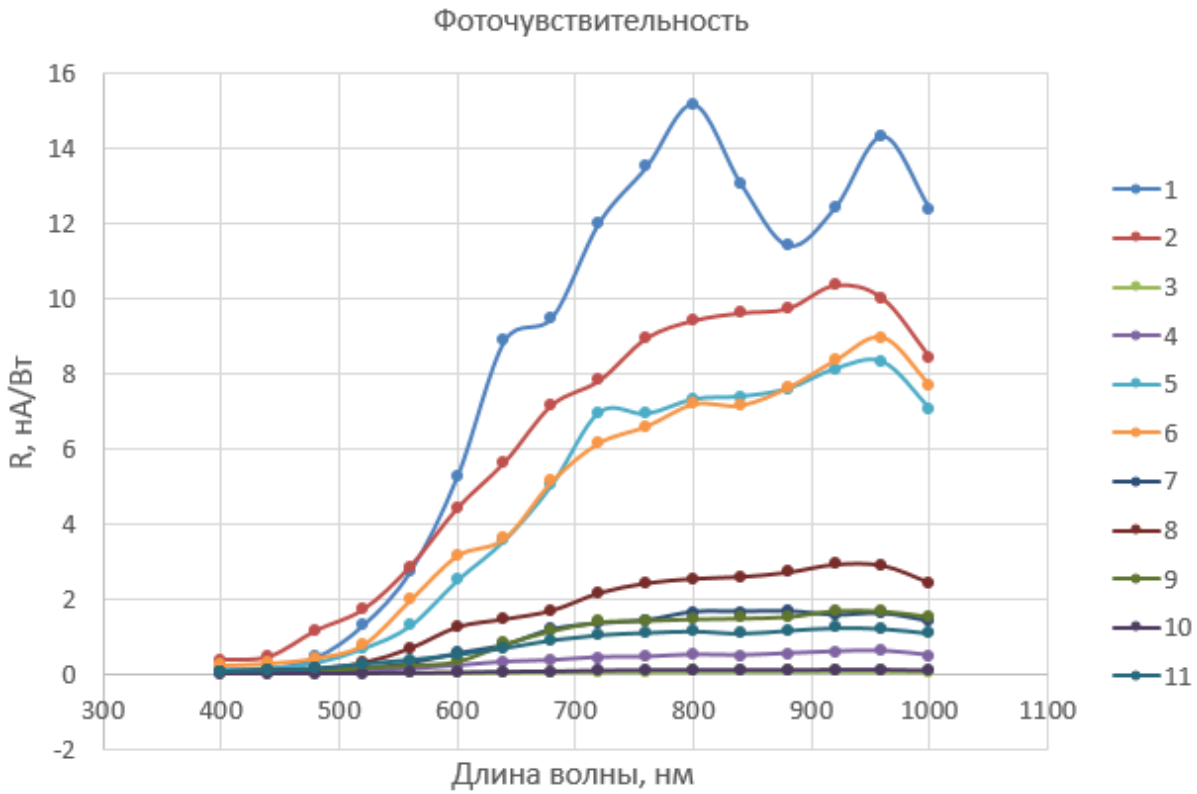


Рис. 2. Спектры фоточувствительности структур с пористым кремнием и покрытиями (1-9,11), без покрытия (10)

Графики на рис. 2 показывают, что фоточувствительные структуры пористого кремния с нанесенными на них пленками фторида диспрозия (III) более восприимчивы к свету на длинах волны от 600 до 1000 нм. Наиболее высокие характеристики фоточувствительности показали образец №1 и 2 с толщиной покрытия 370 и 290 нм, соответственно.

3.3. Исследование спектров отражения

На рисунке 3 представлены результаты измерений спектров отражения структур с покрытием и без.

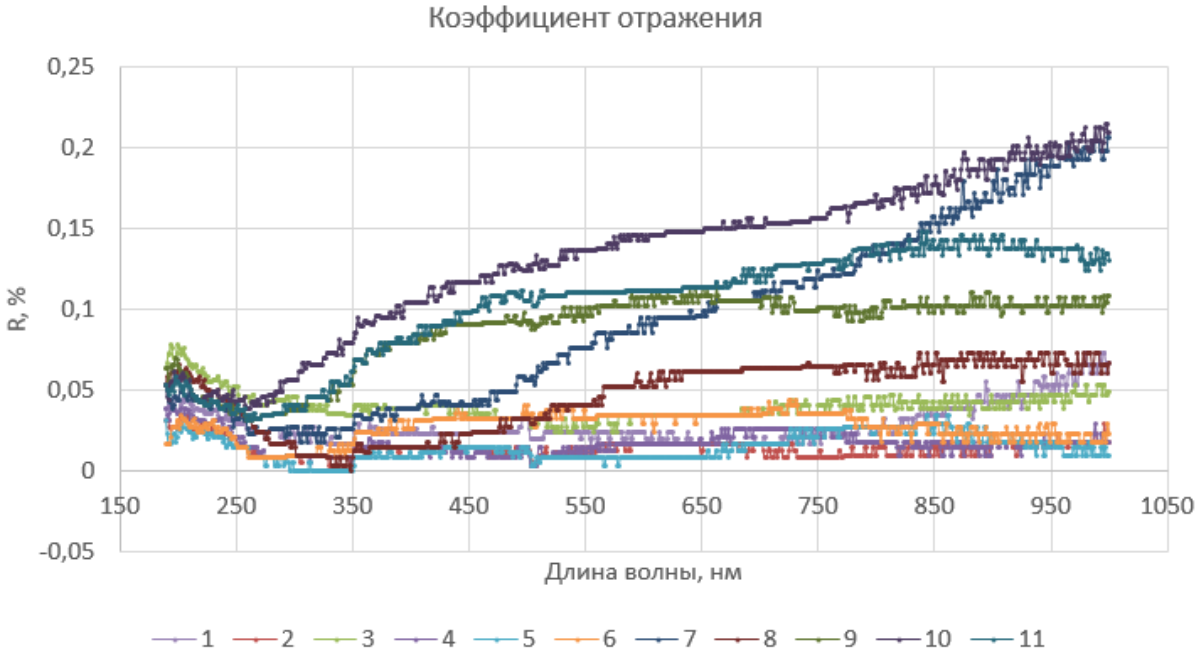


Рис. 3. Спектры коэффициента отражения исследуемых структур

Графики на рис. 3 показывают, что фоточувствительные структуры пористого кремния с нанесенными на них пленками фторида диспрозия обладают коэффициентом отражения более низким, чем фоточувствительные структуры без пористого слоя. Образец №2 показывает наименьший коэффициент отражения в диапазоне длин волн от 850 до 920 нм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что фоточувствительные структуры пористого кремния с нанесенными на них пленками фторида диспрозия обладают более высокими значениями тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. Также можно увидеть заметное повышение спектральной чувствительности и снижение коэффициента отражения.

Показано влияние толщины покрытия на характеристики фоточувствительных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

10. W. GJHM van Sark, J. de Wild, J. K Rath, A. Meijerink, R. EI Schropp, Upconversion in solar cells. // Nanoscale Research Letters, 2013, v. 8, 81
11. C. Strumpel, M.J. M . Cann, G. Beaucarne, A. Slaoui, C. del Canizo, I. Tobias, Enhancing Silicon Solar Cell Efficiency by Modifying the Solar Spectrum. // 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, 2006, pp. 87-90, doi: 10.1109/WCPEC.2006.279370.

12. Д.А. Лизункова, Н. В. Латухина, Г. А. Рогожина, И. А. Няпшаев, К. В. Емцев, Спектральные характеристики фоточувствительных структур на базе пористого кремния с различными типами рабочей поверхности // XIV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научныхработ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции. Москва: Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, 2016, с. 95–100.
13.

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF PHOTOSENSITIVE STRUCTURES OF REDUCED DIMENSION BASED ON SILICON

N.A. Poluektova[1], D.A Shishkina[1], A.N. Bazanov[1], R.A. Perebalin[1]

[1]Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: daria.lizunkova@yandex.ru

This paper presents the results of a study of the electrical and optical properties of photosensitive structures of reduced dimension based on silicon. The positive effect of silicon nanostructures on the volt-ampere characteristics is shown. There is a noticeable increase in spectral sensitivity.

The effect of the coating thickness on the characteristics of photosensitive structures is shown.

Keywords: photosensitive structures, optical coatings, porous silicon, dysprosium fluoride.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Д.Р. Суюндукова[1], А. Н. Агафонов[1], Н.В. Латухина[1],

[1]Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, кафедра физики твёрдого тела и неравновесных систем, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: mukhametova-1993@mail.ru; natalat@yandex.ru

В работе проводились исследования осадков суспензий и коллоидных растворов гидроксиапатита (ГАП), пористого кремния (ПК) и нанокомпозитов ПК+ГАП методами оптической микроскопии. Осаждение проводилось из суспензий с разной временной выдержкой.

Ключевые слова: нанокомпозит, гидроксиапатит, пористый кремний, коллоидный раствор.

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание функционализированных пористых материалов является современным перспективным направлением материаловедения. Основой такого материала для создания костных имплантатов является пористый кремний (ПК) имеющий существенные отличия физико-химических и морфологических свойств этих частиц от других пористых материалов.[1] Этот материал может быть биорезорбируемым, при этом продукты растворения пористого кремния не являются токсичными для организма. Наличие большого числа наноразмерных пор позволяет использовать пористый кремний как эффективную матрицу для создания нанокомпозитов, в том числе и с гидроксиапатитом (ГАП), минеральной фазой костной ткани.[2] Важная для выполнения функции матриц-носителей геометрическими параметрами, регулируемыми условиями синтеза, оказываются удельная площадь поверхности, диаметр пор и распределение пор по размерам, а также характер и распределение пористых частиц по размерам.[3] От условий анодирования (плотности тока, состава электролита и др.), а также от выбора марки монокристаллического кремния будут зависеть состав и состояние функциональных групп на поверхности пористого кремния. В настоящее время ведутся работы по применению ПК для транспортировки полезного груза (белков, ферментов, лекарств и т.п.).[4]

Основной проблемой в нанометровых системах доставки лекарств является изготовление наноносителей ПК как биовектора ГАП. Перед нами встает проблема растворимости нанокопмозита в организме: ПК биорезорбируемый элемент, то есть постепенно полностью растворяться в организме, ГАП в крови и плазме не растворяется.[5] В связи с поставленной проблемой перед нами стоит три задачи: 1)Получить образцы пористого кремния и исследовать их структурные свойства; 2)Исследовать нанокристаллы ПК,ПК+ГАП, ГАП в процессе их растворения в воде; 3)Провести оценку размеров и распределения осаждаемых частиц. Цель исследования: оценить растворимость нанокомпозита пористого кремния с гидроксиапатитом.

2. МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ С ПК

2.1. Создание образцов и нанокомпозитов

Для получения образцов пористого кремния использовался метод горизонтального электрохимического травления. Использовались пластины с тремя различными типами поверхности: шлифованной, текстурированной и полированной. Травление проводилось в водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты в течение 20-30-минут при плотности анодного тока 10 мА/см^2. [6-8] При таких режимах травление по глубине идет достаточно равномерно, образуя систему вертикальных параллельных пор глубиной в десятки микрометров. Для создания нанокомпозитов использовался порошок глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), а также порошок гидрокспиапатита (ГАП). Порошок ГАП получали путем осаждения минерального компонента кости из деминерализующего раствора. Осаждение ГАП на подложку проводилось из суспензии порошка ГАП в этиловом спирте или воде. Время осаждения составляло 30 минут до полного высыхания образца**.** Порошок нанокомпозита изготавливался путем механического отделения слоя пористого кремния от подложки и его измельчением. На основе порошков пористого кремния и нанокомпозита ПК + ГАП были изготовлены коллоидные водные растворы, измерение их ИК спектров проводилось через полгода после их изготовления.

2.2. Оптическая микроскопия. Методика исследования процессов растворения нанокремния

Для исследования методами оптической микроскопии были подготовлены образцы: пористый кремний, гидроксиапатит, ПК+ГАП.

Растворимость будет проверяться в интервалах времени : 1 день, 1 неделя, 3 недели **.** По истечению времени, суспензия каждого образца высаживалась на стеклышко до полного высыхания (Рис.1).

Рис. 1. Экспериментальные образцы. №1 осадок ГАП из водной суспензии в первый день; №2 осадок ПК+ГАП из водной суспензии в первый день; №3 осадок ПК из водной суспензии в первый день; №4 осадок ГАП из водной суспензии через неделю; №5 осадок ПК+ГАП из водной суспензии через неделю; №6 осадок ПК из водной суспензии через неделю; №7 осадок ГАП из водной суспензии через месяц; №8 осадок ПК+ГАП из водной суспензии через месяц.

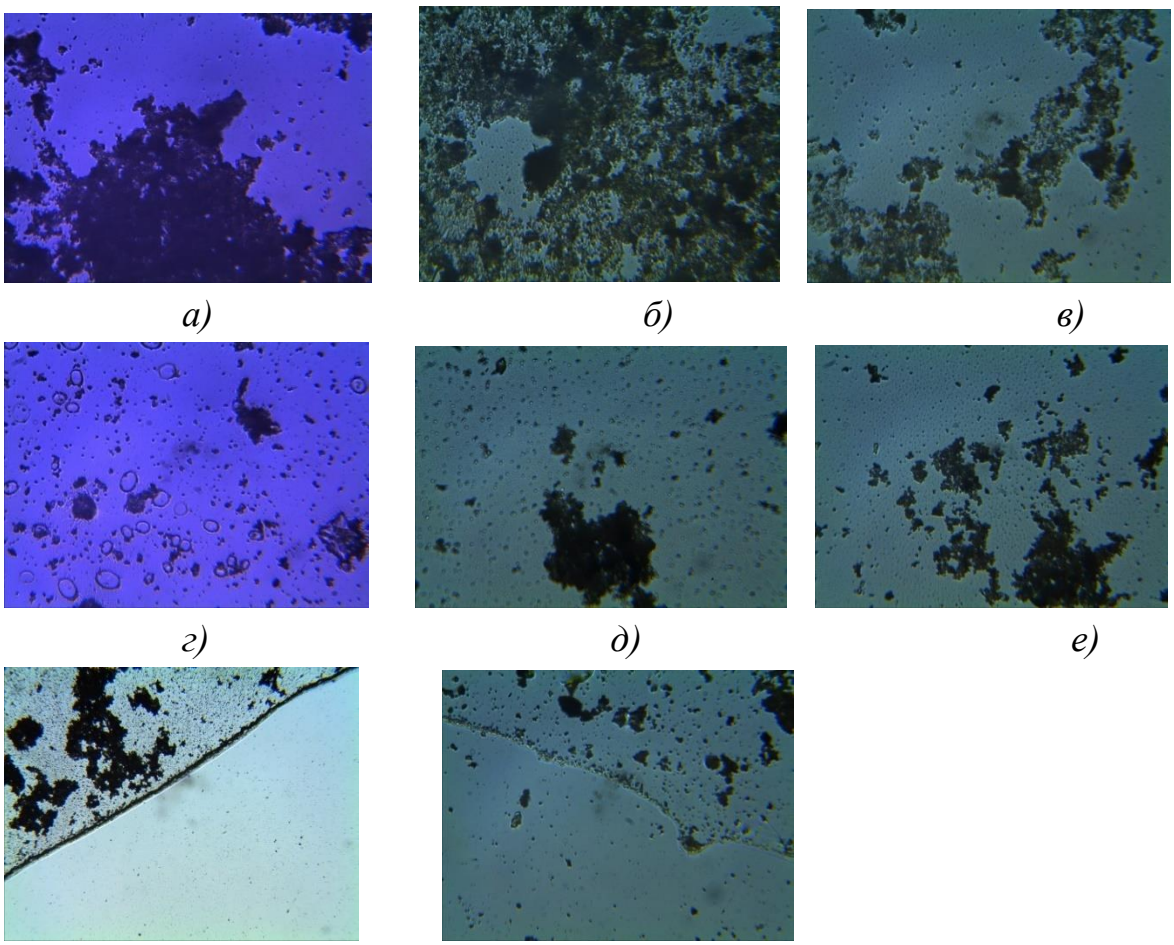
На рисунке 2 приведены фотографии, полученные с помощью оптической микроскопии. Из рисунка 2 (а, б, в) видно, что на поверхности образца №1, 4, 7 имеются большие частицы с размерами от 2 до 20 мкм, вокруг которых сгруппировались мелкие частицы. Для образцов №2, 5, 8 такого агрегирования частиц не наблюдалось (рис.2 г, д, е). Чистый ПК представлен на рисунке 2(ж,з),где видна четкая граница суспензии ПК.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования поверхности порошков на основе пористого кремния n-типа, хранившихся в водной суспензии, нанесенных на стеклянную подложку. 1. На поверхности образцов №1, 4, 7 частицы ГАП агрегируют в большие группы, растворение не происходит на всех трех образцах. На поверхности образца №2, 5, 8 агрегирование явно меньше, что может свидетельствовать о растворимости компонентов нанокомпозита. Размер этих частиц порядка 0,5–2 мкм, исходя из данных оптических фотографий, представленных на рисунке 2.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод оптической микроскопии выявил, что гипотеза о растворимости нанокомпозита пористого кремния с гидроксиапатитом оправдывается.



а) *б)* *в)*

г) *д)* *е)*

ж) *з)*

Рис.2 Данные оптической микроскопии для образцов №1(а), №4(б), №7(в), №2 (г), №5(д), №8 (е), №3(ж), №6(з).

Отсюда можно сделать вывод, что пористый кремний является перспективным материалом для создания биосенсора глюкозы и полученные образцы коллоидных растворов ПК + ГАП пригодны для изготовления биоматериала для костных имплантатов и лекарственных препаратов для лечения остеопороза.[9]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ксенофонтова О. И. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О.И. Ксенофонтова//Журнал технической физики. - 2014. - Т. 84. - №.1. - С. 67-78.

2. Fan D., Akkaraju G.R., Couch E.F. et al. // Nanoscale, 2011, 10; 354-61

3. Nielsen, F.H. «Ultratrace elements of possible importance for human health: An update». Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease: An Update: 355-76. New York: Wiley-Liss, 1993;

4. Искусных И. Ю., Попов А. Л., Попова Т. Н., Влияние нанокристаллического кремния на метаболическую активность и пролиферацию. Фибробластов и Клеток карциномы гортани //Вестник ВГУ, сер. Химия. Биология. Фармация.- 2012.-№1.-С.96-102.
5. Крамор, Н. Р. Получение и исследование порошков на основе пористого кремния для применения в биомедицине / Н. Р. Крамор. — Текст : непосредственный // Молодой ученый. — 2015. — № 1 (81). — С. 83-87.
6. Горячев Д. Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Физика и техника полупроводников.- 2003.- Т. 37, вып. 4. — С. 494–498.
7. Спивак Ю. М. Наноструктурированные материалы. Особенности получения и диагностики // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2013. Т. 6. С. 54–64.
8. Травкин П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления. Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 4. С. 3–9.
9. Алыкова А.Ф. Оптические методы диагностики наночастиц кремния для применения в биомедицине// Сборник трудов XVI Всероссийского молодежного Самарского конкурса – конференции научных работ по оптике и лазерной физике 13-17 ноября 2018 года. Москва 2018г. С.41 - 49

INVESTIGATION OF POROUS SILICON NANOCOMPOSITES WITH HYDROXYAPATITE BY OPTICAL MICROSCOPY

D.R. Suyundukova[1], A.N. Agafonov[1], N.V. Latukhina[1]

Samara National Research University named after S.P. Koroleva
department of Solid State Physics and Nonequilibrium Systems
(34, Moskovskoe shosse, Samara, 443086)
e-mail: ganichkina.k@mail.ru; natalat@yandex.ru

In this work, precipitation of suspensions and colloidal solutions of hydroxyapatite (HAP), porous silicon (PC) and PC+HAP nanocomposites were studied by optical microscopy. Precipitation was carried out from suspensions with different time exposure.

Key words: nanocomposite, hydroxyapatite, porous silicon, colloidal solution.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯЧЕЙКИ ГЕНЕРАЦИИ ДЕВЯТОЙ ГАРМОНИКИ ДЛЯ МЯГКОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ВО ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Г.И. Толстов[1,2], Я.А. Медведков[1,2], О.В. Кузнецов[3], А.М. Мебель[2,4], В.Н. Азязов[1,2]

[1]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221)

[2]Самарский национальный исследовательский университет, (443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)

[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 53)

[4]Florida International University, (33199, Miami, Florida, USA)

e-mail: gitolstov@fian.smr.ru; outloot@yandex.ru

Свет в вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазоне, на длине волны 118 нм является мощным инструментом для ионизации молекул в газофазных физико-химических исследованиях. Компактный источник такого излучения был получен путем утроения частоты третьей гармоники Nd:YAG лазера (355 нм) при прохождении через Xe:Ar газовую смесь. Приведено описание экспериментальной установки для получения 118 нм излучения, результаты генерации ВУФ при различных параметрах эксперимента. С помощью полученного излучения были проведены опыты по однофотонной ионизации ряда органических молекул.

Ключевые слова: вакуумный ультрафиолет, ВУФ, однофотонная ионизация, времяпролетная масс-спектрометрия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Источники вакуумного ультрафиолета (ВУФ, $\lambda \approx 100–200$ нм) играют важную роль в большом числе экспериментов, проводимых в физической химии и молекулярной спектроскопии, для изучения химических связей, и как универсальный инструмент ионизации молекул в масс-спектрометрии [1]. Синхротроны позволяют получить ВУФ излучение высокой интенсивности, но сложность, стоимость и ограничения по времени при работе с пучками от этих источников делают наличие компактного источника ВУФ более

предпочтительным. За исключением эксимерных лазеров [2], которые работают только с несколькими заданными длинами волн, настольные источники ВУФ-света требуют использования нелинейно-оптических методов [3].

Один из вариантов создания источника света ВУФ-диапазона является утроение частоты третьей гармоники Nd:YAG лазера в газовой смеси Xe:Ar, для создания света 118 нм [4].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальная установка для генерации ВУФ излучения на длине волны 118 нм состоит из ячейки утроения (ЯУ) и области детектирования.

ЯУ представляет собой трубу (внутренний диаметр ~35 мм) из нержавеющей стали 304L к которой подключены мембранный датчик давления, система подачи ксенона и аргона (чистота газов 5.5 и 6.0 соответственно). Давление газовой смеси в ячейке составляло 240-290 Торр. Перед ЯУ установлена кварцевая линза с фокусным расстоянием 50 см. На входе в ЯУ установлено прозрачное окно из плавленого кварца, а на выходе линза из MgF_2 (фокусное расстояние для 118 нм составляет 1021.6 мм), уплотненная витоновыми кольцами. В ЯУ поступает третья гармоника Nd:YAG лазера (Spectra Physics Pro 290-10-E) со следующими характеристиками: энергия импульса 8 мДж, длительность импульса 10 нс, частота повторения 10 Гц, угол расходимости 2 мРад, энергия импульса изменялась в диапазоне 6.5-70 мДж и определялась с помощью измерителя Ophir Laserstar.

Область детектирования, представляет собой вакуумную камеру (~800 л) из нержавеющей стали. С помощью CF-соединений, к камере были присоединены ионизационные датчики Байарда-Альперта с горячим катодом (MKS Inst. 274), конвекционные датчики давления (MKS Inst. 350) и времяпролетный масс-спектрометр (Jordan Inc.). Основная камера откачивается двумя турбомолекулярными насосами (Osaka TG2400M, производительность 2400 л/с). Пролетная труба масс-спектрометра и ячейка утроения частоты откачиваются отдельными турбомолекулярными насосами (Osaka TG420M, производительность 420 л/с). Форвакуумную линию составляют спиральные насосы (Edwards XDS35iC, производительность 35 $м^3$/ч). Давление в вакуумной камере составило 10^{-9} Торр, давление в трубе времяпролетного масс-спектрометра $4x10^{-10}$ Торр, давление в ЯУ без смеси – 10^{-7} Торр.

Стоит отметить, что ВУФ является крайне чувствительным к давлению в области распространения. Так, в работе [5] было показано, что при атмосферном давлении выше 10^{-5} Торр, ВУФ поглощается молекулами воздуха.

В качестве детектора ВУФ излучения выступает цилиндр Фарадея. Он представляет собой две медные пластины, присоединенные через металлическую пластину к вертикальной подвижке. В местах, где медные пластины прикручиваются к стальной пластине, проложена керамическая изоляция. Цилиндр Фарадея подключается к приборам с помощью вакуумного MHV-ввода. С его помощью, на верхнюю пластину цилиндра подаётся напряжение до 1000 В (источник питания HV2000P). Сигнал с нижней пластины цилиндра регистрируется с помощью осциллографа (Tektronix TDS2022C), соединенного с компьютером для последующей обработки данных. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

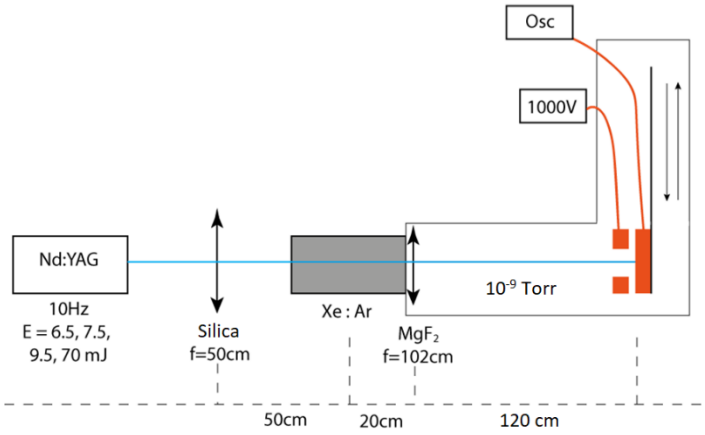


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

3. ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сигналы от 118 и 355 нм снимались с цилиндра Фарадея с помощью осциллографа и сохранялись в памяти компьютера, где происходила их дальнейшая обработка в программе OriginPro 9.

Обработка проводилась следующим образом: в самом начале производилась запись чистого сигнала от 355 нм, после чего ЯУ заполнялась смесью ксенона и аргона и записывались смешанные сигналы от 118 и 355 нм. После чего, чистый сигнал вычитался из смешанного. Пример обработки показан на рисунке 2.

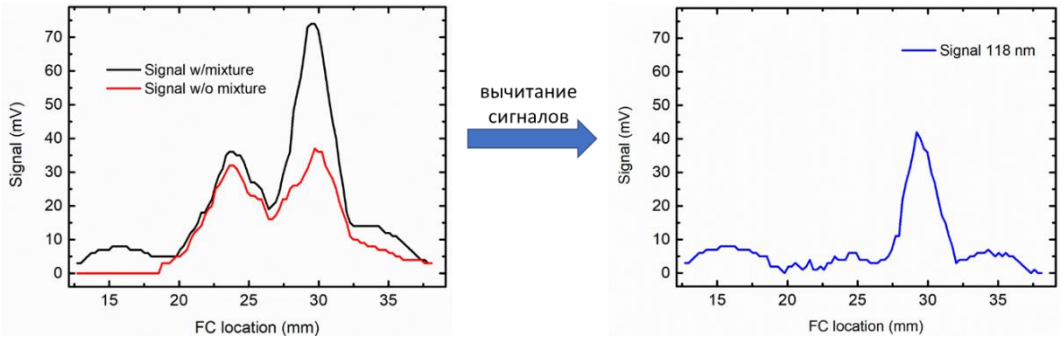


Рис. 2. Пример обработки типичного сигнала

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты по генерации излучения с длиной волны 118 нм проводились при разных настройках приборов, составляющих установку. Изменениям подвергались энергия третьей гармоники лазера, напряжение, подаваемое на верхнюю пластину цилиндра Фарадея, положение цилиндра Фарадея и давления газов в ЯУ.

На рисунке 3 приведена зависимость уровня генерируемого ВУФ излучения в зависимости от подаваемого напряжения питания.

На полученном графике видно, что в интервале от 0 до 200 В уровень получаемого сигнала ВУФ излучения резко возрастает при повышении напряжения. При подаче напряжения в 300 В и выше, сигнал от 118 нм выходит в насыщение.

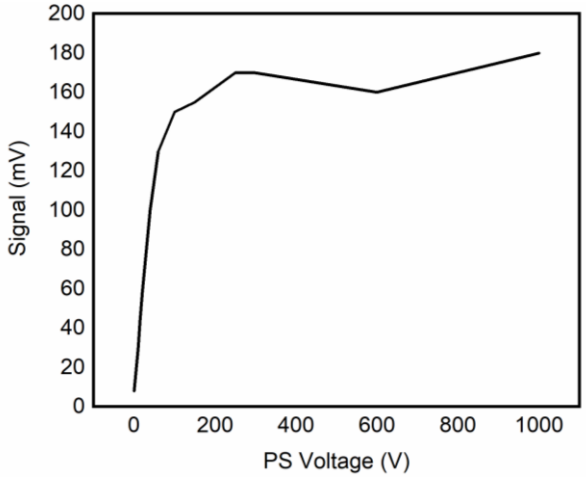


Рис. 3. Зависимость уровня сигнала от напряжения на цилиндре Фарадея

На рисунке 4 приведена зависимость уровня сигнала ВУФ излучения от пропорций Xe:Ar смеси в ЯУ, максимально общее давление смеси составляло 290 Торр.

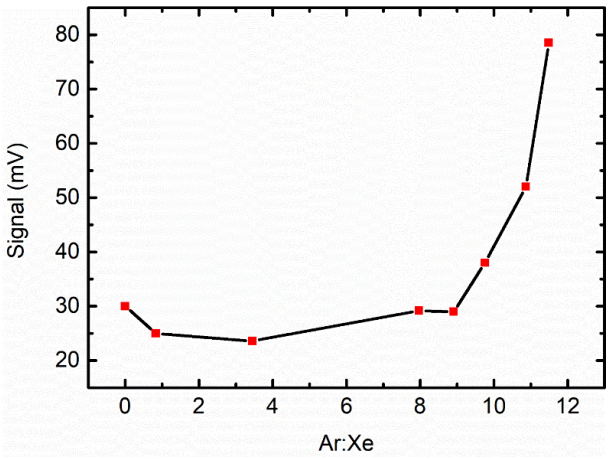
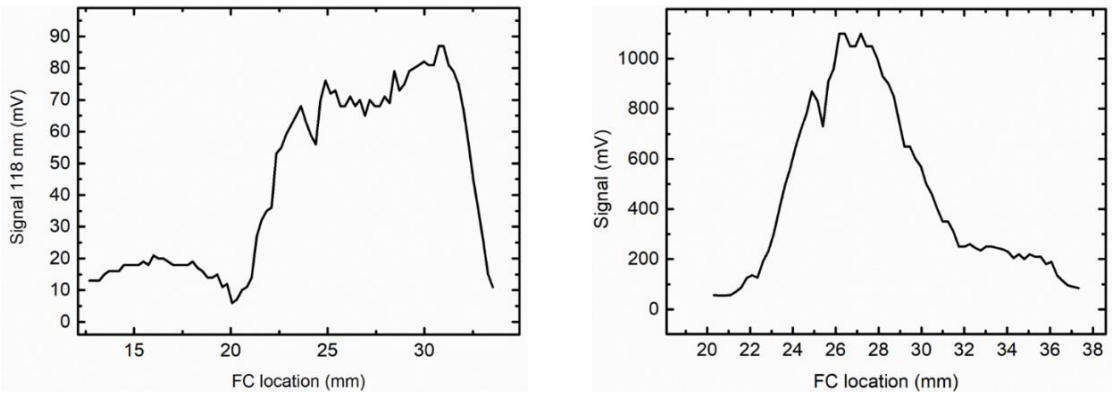


Рис. 4. Зависимость уровня сигнала от состава газовой смеси

По результатам исследования получено, что лучшие результаты достигаются при соотношении Ar:Xe = 11-12, что согласуется с опубликованным в литературе предельным соотношением Ar:Xe = 11.48 [6].

Непосредственного исследования зависимости уровня сигнала ВУФ излучения от энергии лазерного пучка не проводилось, однако сигнал был получен при энергиях 6.7 и 70 мДж/импульс. Графики этих сигналов приведены на рисунке 5.



а) б)

Рис. 5. Зависимость сигнала от энергии пучка: а) 6.7 мДж, б) 70 мДж

Из рисунка видно, что пиковый уровень сигнала при пучке с энергией 70 мДж более чем на порядок выше, чем сигнал при пучке с энергией 6.7 мДж. Подобная картина позволяет выдвинуть предположение о линейной зависимости уровня сигнала 118 нм излучения от энергии пучка Nd:YAG лазера. В свою очередь, уровень энергии в 70 мДж позволяет предполагать и

наличие лазерной абляции, при контакте пучка с медью. Таким образом, полная картина в данном аспекте не установлена.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННОГО ВУФ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

С помощью сгенерированного 118 нм излучения (энергия такого фотона составляет 10.48 эВ) можно производить однофотонную ионизацию большого количества органических молекул, что делает ВУФ полезным в приложении к масс-спектрометрии.

В вакуумной камере в области детектирования установлен времяпролетный масс-спектрометр. ВУФ излучение направлено так, что оно проходит ровно между разгоняющими пластинами масс-спектрометра. Органическая молекула, попадающая в эту область, однофотонно ионизируется ВУФ излучением, разгоняется электрическим полем, созданным между пластинами, и влетает в пролетную трубу масс-спектрометра, на её конце установлены тормозящие и отклоняющие электроды, которые направляют получившийся положительный ион на микроканальную пластину, которая является детектором масс-спектрометра.

В данной работе, ВУФ излучение использовалось для градуировки масс-спектрометра. Были использованы следующие газы: NH_3 (энергия ионизации 10.07 эВ), C_3H_6 (9.73 эВ), C_4H_6 (9.08 эВ), C_5H_{12} (10.43 эВ), C_7H_8 (8.82 эВ), а также смесь CF3I с He (пропорция 1:19, 10.2 эВ). В результате, была получена калибровочная кривая, которая показана на рисунке 6. На оси абсцисс кривой обозначено время пролета молекул в наносекундах, на. оси ординат – масса молекул в а.е.м.

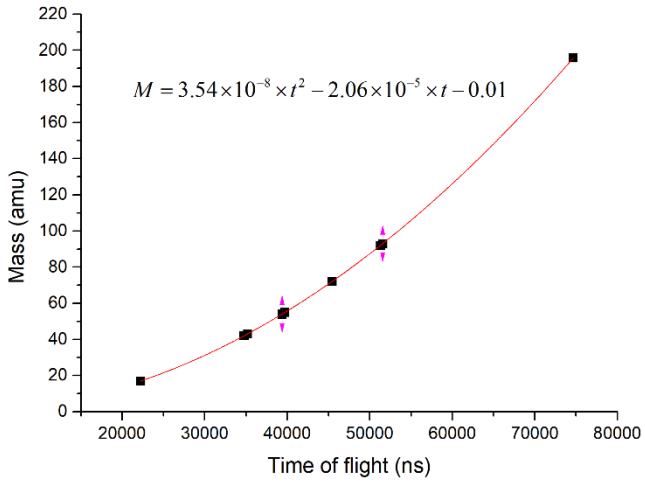


Рис. 6. Калибровочная кривая времяпролетного масс-спектрометра

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был представлен источник генерации ВУФ излучения с длиной волны 118 нм. Преимуществом данного источника является его компактный размер и простота работы, в сравнении с синхротроном, однако в отличие от синхротрона, интенсивность ВУФ излучения мала.

Были получены зависимости сигнала 118 нм излучения от напряжения на цилиндре Фарадея, его расположения в области детектирования, состава газовой смеси, энергии лазерного излучения.

Сгенерированное ВУФ излучение было успешно применено для однофотонной ионизации ряда органических молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.A.R Samson, D.L. Ederer, Vacuum Ultraviolet Spectroscopy I // Amsterdam: Academic press, 1998, 423 с.
2. D. Basting, G. Marowsky, Excimer Laser Technology // New York: Springer Science & Business Media, 2005, 451 с.
3. R.W. Boyd, Nonlinear Optics // Amsterdam: Academic press, 2003, 594 с
4. J.F. Ward, G.H.C. New, Optical Third Harmonic Generation in Gases by a Focused Laser Beam // Phys. Rev., 1969, v. 185, pp. 57-73.
5. E. Inn, Vacuum ultraviolet spectroscopy: A review // Spectrochimica Acta., 1955, v. 7, с. 65-87.
6. J.M. Gray, J. Bossert, Y. Shyur, B. Saarel, T.C. Briles, H.J. Lewandowski, Characterization of a vacuum ultraviolet light source at 118 nm // J. Chem. Phys., 2021, v. 154, pp. 024201-1 – 024201-8.

APPLICATION OF THE NINTH HARMONIC GENERATION CELL FOR SOFT MOLECULE PHOTOIONIZATION FOR TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY

G.I. Tolstov[1,2], I.A Medvedkov[1,2], O.V. Kuznetsov[2,3], A.M. Mebel[2,4], V.N. Azyazov[1,2]

[1]Lebedev Physical Institute, Samara Branch
(Novo-Sadovaya str., 221, Samara, Russia, 443011)
[2]Samara National Research University,
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
[3]P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences
(Leninsky prospekt., 53, Moscow, Russia, 119991)
[4]Florida International University,
(33199, Miami, Florida, USA)
e-mail: gitolstov@fian.smr.ru; outloot@yandex.ru

Light in the vacuum ultraviolet (VUV) range, at 118 nm, is a powerful tool for ionizing molecules in gas-phase physicochemical studies. A compact VUV light source was obtained by tripling of the third harmonic frequency of a Nd:YAG laser (355 nm) in Xe:Ar gas mixture. An experimental setup for producing 118 nm radiation is described, and the results of VUV generation at various experimental parameters are presented. The obtained VUV was used to carry out experiments on one-photon ionization of organic molecules.

Keywords: vacuum ultraviolet, VUV, single-photon ionization, time-of-flight mass spectrometry.

УДК 546.22/.24

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

М.Е. Федянина, П.И. Лазаренко, А.О. Якубов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, д.1
e-mail: mahamaha1996@gmail.com

Тонкие пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ успешно применяются в различных устройствах электрической и оптической памяти. Однако дальнейшее развитие данных устройств ограничено дрейфом оптических и электрофизических параметров тонких пленок в аморфном состоянии. В работе с помощью метода эллипсометрии определены параметры обратимого термооптического эффекта для тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, их зависимость от толщин пленки, а также наличие необратимого дрейфа оптических параметров в процессе выдержки.

Ключевые слова: тонкие пленки, $Ge_2Sb_2Te_5$, оптические свойства, дрейф параметров.

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные тонкие пленки системы Ge-Sb-Te, в частности $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225), под действием лазерного импульса, электрического тока или температурного воздействия изменяют фазовое состояние и, как следствие, оптические свойства, что стало основой принципа работы различного вида энергонезависимых оптических устройствах [1]. Однако, несмотря на разнообразное применение данных материалов в устройствах нанофотоники, имеются проблемы со стабильностью тонких пленок GST225 в аморфном состоянии, в частности со временем или температурным воздействием наблюдается дрейф оптических параметров, что было ранее продемонстрировано в работах [2, 3].

Дрейф параметров отрицательно влияет на работу ячеек оптической и электрической памяти. Это связано с принципами, заложенными в процесс записи и считывания информации. Так, например, в ячейках фазовой памяти, параметры переключения учитывают исходное состояние материала с фазовым переходом. Дрейф оптических и электрических параметров со временем может привести к различным негативным последствиям, начиная от

повышения энергопотребления и заканчивая необратимыми ошибками в работе ячейки (рекристаллизации материала, локальному разрушению пленки или увеличению рабочей площади ячейки). При этом в многоуровневых ячейках памяти, где для записи используются дополнительные подуровни, характеризующиеся различной степенью кристалличности [4], изменение параметров может привести к неправильному чтению записанной информации.

В связи с этим целью данной работы являлось определение изменения оптических свойств тонких пленок GST225 различной толщины как в процессе нагрева, так и при длительной выдержке при 100 °C, а также разделение вклада в эти изменения необратимого дрейфа и обратимого термооптического эффекта, характерного для халькогенидных полупроводников.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика формирования образцов тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Аморфные тонкие пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ были сформированы методом магнетронного распыления мишени с использованием источника постоянного тока. Давление аргона во время распыления составляло $5{,}7 \cdot 10^{-1}$ Па, расход рабочего газа равнялся 0,6 л/ч, мощность, подаваемая на мишень, составляла 25 Вт. В качестве подложек использовались кремниевые пластины КДБ-12. Значения формируемых толщин тонких пленок GST225 варьировались в диапазоне от 55 нм до 385 нм и контролировались с помощью атомно-силовой микроскопии по образцам-спутникам.

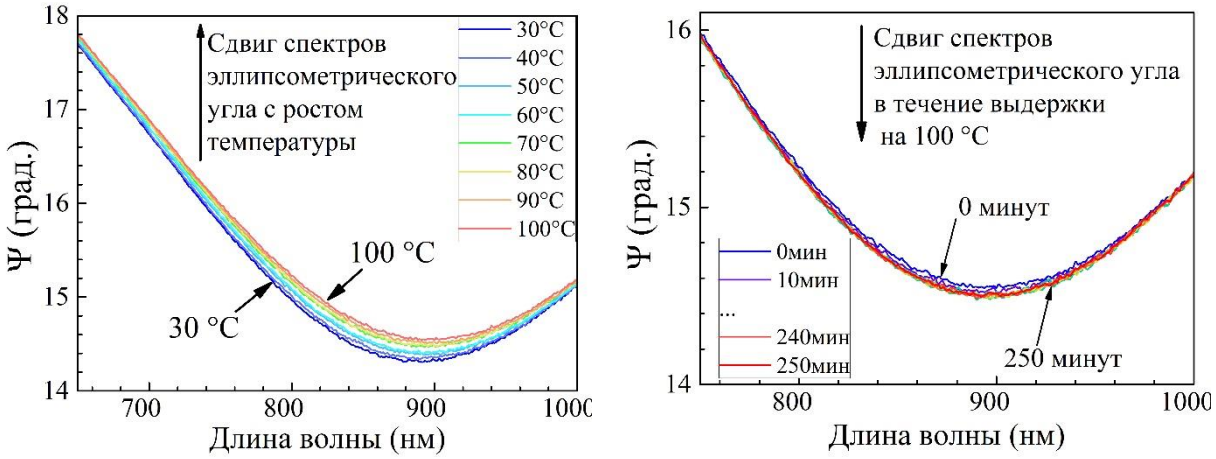
2.2. Методика проведения измерений термооптических параметров с помощью метода эллипсометрии

Для определения термооптических характеристик тонких пленок в аморфном состоянии были проведены эллипсометрические измерения во время нагрева до 100 °C, т.е. ниже температуры фазового перехода, и последующего охлаждения до 30 °C. Исследования дрейфа оптических параметров проводились во время выдержки при 100 °C. Спектры эллипсометрических параметров (ψ и Δ) измерялись с помощью спектрального эллипсометра Эллипс-1881А в диапазоне от 350 до 1050 нм. Изменение температуры (нагрев и охлаждение) образцов проводился с помощью аппаратно-программного комплекса на основе термостолика Linkam HFS600E-PB4 со скоростью 5 °C/мин. Время термообработки при 100 °C

варьировалось от 250 до 500 минут. Измеренные спектры использовались для определения показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (k) по результатам моделирования с помощью четырехслойной модели образца и математической модели Форохи-Блумера.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

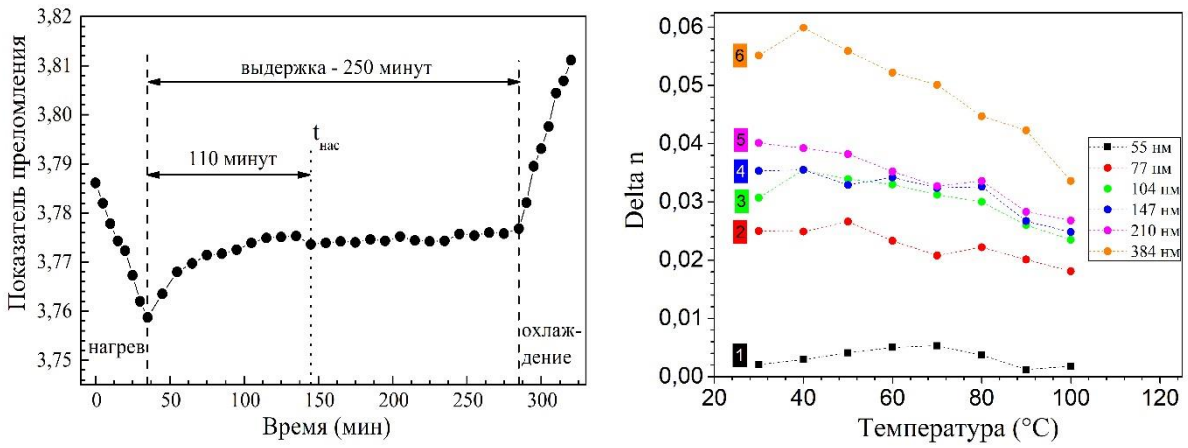
Результаты измерения эллипсометрических параметров ψ и Δ показали, что термообработка образцов и выдержка при 100 °С приводят к изменению оптических параметров, что продемонстрировано на рисунках 1 (а, б) соответственно.



а б

Рис. 1. Дрейф спектров эллипсометрического параметра ψ в зависимости от температуры нагрева (а), а также времени выдержки (б), взятые на длине волны 650 нм для образца с толщиной пленки 77 нм

Полученные значения были использованы для моделирования показателя преломления и коэффициента экстинкции. На рисунке 2 (а) показаны результаты моделирования показателя преломления для образца с толщиной пленки равной 77 нм в зависимости от времени проведения эксперимента.



а б

Рис. 2. Временные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б), взятые для образца с толщиной 77 нм для всех измерений на длине волны 650 нм

Как показано на участке нагрева термообработка образца от комнатной температуры до 100 °C сопровождается уменьшением значений n на 0,03. При этом охлаждение до комнатной температуры приводит к обратному увеличению значений показателя преломления на 0,035. Это явление обратимого изменения оптических параметров связано с термооптических эффектом. Аналогичные изменения значений наблюдаются как для показателя преломления, так и для коэффициента экстинкции. При этом стоит отметить, что изменения значений, рассчитанных по формуле (1) имеют зависимость от толщины, что показано на рисунке 2 (б).

$$Delta\,\mathrm{n} = n_{охл.}^{t_i} - n_{нагр.}^{t_i} \qquad (1)$$

Кроме термооптического эффекта в работе были получены результаты, свидетельствующие о дрейфе оптических параметров при проведении длительной выдержки, что показано на рисунке 2 (а). Данные изменения значений показателя преломления являются необратимыми и приводят к неполному возврату значений n после проведения эксперимента. Применение выдержки при 100 °C показало, что в течение определенного времени ($t_{нас}$) значения продолжают изменяться до выхода на насыщение. Во время дрейфа оптических параметров значения показателя преломления до выхода на насыщение меняются на 0,015.

При этом время достижения насыщения, как и изменения оптических параметров, зависит от толщины пленки, что показано на рисунке 3.

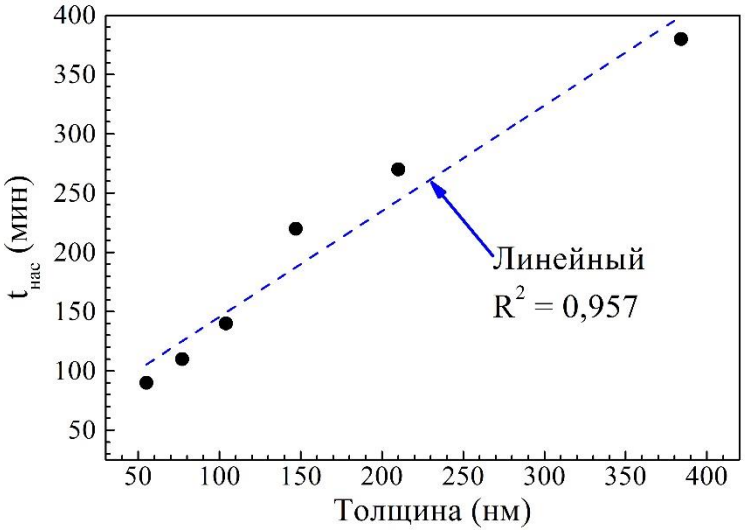


Рис. 3. Зависимости выхода оптических параметров на насыщение от толщины тонкой пленки

Результаты построения такой зависимости показывают, что она близка к линейной, а значения $t_{нас}$ уменьшается от 380 минут до 90 минут с уменьшение толщины пленки с 385 нм до 55 нм.

Таким образов, в работе были получены зависимости изменения показателя преломления и коэффициента экстинкции, демонстрирующие как наличие обратимого термооптического эффекта, так и необратимого дрейфа значений в процессе температурной выдержки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования влияния изменения температуры на оптические свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ различной толщины. Определены параметры изменения значений показателя преломления и коэффициента экстинкции в результате обратимого термооптического эффекта во время нагрева и охлаждения образцов, а также необратимого дрейфа данных характеристик в процессе температурной выдержки. В результате нагрева показатель преломления уменьшается на 0,03, а в процессе охлаждения увеличивается на 0,035. Дрейф приводит к росту значений n на 0,015. Выявлена зависимость между параметрами термооптического эффекта, а также дрейфа оптических свойств с толщиной пленки $Ge_2Sb_2Te_5$. Полученные результаты необходимо учитывать на этапе проектирования ячеек оптической фазовой памяти и позволит скорректировать процессы переключения между промежуточными состояниями в ячейках многоуровневых запоминающих устройств нанофотоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-01-01092) и гранта Президента РФ (внутренний номер МК-727.2020.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An. Redaelli, Phase change memory. Device physics, reliability and applications. // New York: Springer, 2018, 342 p.
2. P. Fantini, et al., Band gap widening with time induced by structural relaxation in amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ films. // Applied Physics Letters, 2012, v. 100, p. 013505.
3. Ju-Y. Cho, et al., Study on the Resistance Drift in Amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ According to Defect Annihilation and Stress Relaxation. // Electrochem. Solid-State Lett., 2012, v. 15, p. H81.
4. M. Wuttig, et al., Phase-change materials for non-volatile photonic applications. // Nature Photonics, 2017, v. 11, p. 465-476.
5.

INVESTIGATION OF THERMO-OPTICAL PROPERTIES OF THE AMORPHOUS STATE OF $GE_2SB_2TE_5$ THIN FILMS WITH VARIOUS FILM THICKNESSES

M.E. Fedyanina, P.I. Lazarenko, A.O. Yakubov

National Research University of Electronic Technology «MIET»
(Shokin sq., 1, Moscow, Zelenograd, Russia, 124498)
e-mail: mahamaha1996@gmail.com

The $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films are successfully used in various electrical and optical memory devices. However, further development of these devices is limited by the drift of optical and electrophysical parameters of thin films in the amorphous state. Using the ellipsometry method, the parameters of the reversible thermo-optical effect for $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films, their dependence on film thicknesses, as well as the presence of irreversible drift of optical parameters during exposure were determined.

Keywords: thin films, $Ge_2Sb_2Te_5$, optical properties, drift of parameters.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ОПОРНОГО ПУЧКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ СЛАБЫХ АБЕРРАЦИЙ В НЕЛИНЕЙНЫХ ИНТЕРФЕРОГРАММАХ

П.А. Хорин

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва (443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)
e-mail: paul.95.de@gmail.com

Предполагается, что более сложная картина распределения интенсивности в результирующей плоскости исследуемой оптической системы (интерферограмма) даёт возможность более точно детектировать и интерпретировать аберрации в анализируемом волновом фронте при помощи цифровой обработки сигнала и интеллектуального анализа данных.

Рассматриваются различные опорные пучки для генерации кольцевых, кубических интерферограмм и анализа слабых аберраций волнового фронта. Проведён сравнительный анализ усреднённых по видам аберраций значений MSE кубической и кольцевой интерферограммы с линейной.

Ключевые слова: интерферограммы, опорный пучок, волновые аберрации, интеллектуальный анализ данных.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерферометрия является одним из самых точных методов регистрации аберраций волнового фронта [1]. Классическим опорным пучком в интерферометрических датчиках является плоский волновой фронт [2]. Однако в последнее время для распознавания волнового фронта по интерференционным картинам все чаще применяют интеллектуальный анализ данных и нейронные сети [3]. Время обработки одной интерферограммы составляет несколько микросекунд. Поэтому появляется возможность динамической расшифровки. В этом случае появляется значительная свобода выбора для структуры опорного пучка.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Рассмотрим круговые полиномы Цернике:

$$Z_{nm}(r,\varphi) = A_n R_n^m(r)\begin{Bmatrix}\cos(m\varphi)\\ \sin(m\varphi)\end{Bmatrix}, R_n^m(r) = \sum_{p=0}^{(n-m)/2} \frac{(-1)^p (n-p)!}{p!\left(\frac{n+m}{2}-p\right)!\left(\frac{n-m}{2}-p\right)!}\left(\frac{r}{r_0}\right)^{n-2p}, A_n = \sqrt{\frac{n+1}{\pi}}. \quad (1)$$

Аберрации волнового фронта, встречающиеся в оптических системах, описываются в терминах функций Цернике следующим образом:

$$W(r,\varphi) = \exp\left[i\alpha \frac{2\pi}{\lambda} Z_{nm}(r,\varphi) \right], \lambda = 1. \quad (2)$$

Опорный пучок – описывается следующим образом:

$$D(x,y) = \exp\left[i\beta\xi(x,y) \right], \quad (3)$$

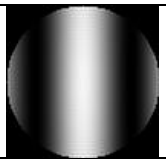
3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Известно, что интерферограмма вычисляется следующим образом:

$$I(x,y) = |W + D|^2 \quad (4)$$

Рассмотрим формирование идеальной линейной интерферограммы, где на вход в качестве исследуемого пучка подается плоская волна.

Таблица 1. Исследование влияния параметра β на распределение интенсивности интерферограммы.

β	5	10	15
Интенсивность			

Из таблицы 1 можно сделать вывод о том, что чем больше величина параметра β, тем выше частота линий интерферограммы. Построим идеальные интерферограммы плоской волны $W(x,y)=1$ для разных видов опорных пучков с одинаковым параметром частоты линий β=10 (таблица 2).

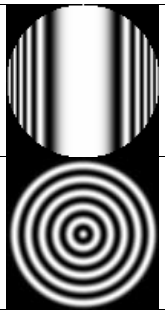
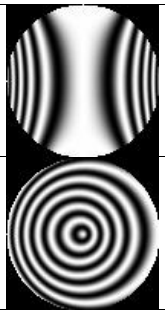
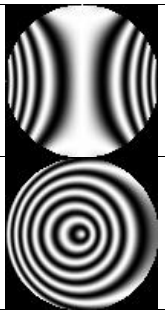
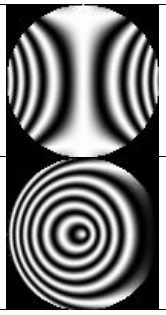
Таблица 2. Вид линейной и нелинейных (кубическая, кольцевая) интерферограмм с одинаковым параметром частоты β для плоской волны.

$\xi(x,y)$	x	x^3	$\sqrt{x^2+y^2}$
Интерферограмма $W(x,y)=1$ β=10			

Построим аберрированные интерферограммы на примере анализа волнового фронта (2) заданного аберрацией типа кома (в терминах функций Цернике *n=3, m=1*) с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн.

На основе полученных нелинейных интерферограмм можно предположить, что более сложная картина распределения интенсивности даёт возможность более точно детектировать аберрации в волновом фронте.

Таблица 3. Вид нелинейных (кубическая, кольцевая) интерферограмм с одинаковым параметром β при анализе аберрации типа кома.

ξ \ α	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
x^3					
$\sqrt{x^2+y^2}$					

Для подтверждения данной гипотезы предлагается рассчитать среднею квадратичную ошибку (MSE) для полученных интерферограмм:

$$MSE\left(I_p, I_q\right) = \frac{1}{N^2}\sum_{i=0}^{N-1}\sum_{j=0}^{N-1}\left(I_p(x_i, y_j)^2 - I_q(x_i, y_j)^2\right), I_k\left(x, y\right) = I\left(W\left(n, m, \alpha_k\right), D\left(\xi, \beta\right)\right). \quad (5)$$

Построим матрицу ошибок MSE и график , где на пересечении строки и столбца указана соответствующая $MSE\left(I_p, I_q\right)$. Зафиксируем параметры β=10 – таким образом выберем частоту линий. Рассчитаем последовательно $MSE\left(I_p, I_q\right)$ для линейной дифракционной решётки $\xi(x, y) = x$, где под I_p, I_q будем понимать функцию зависимую от $W\left(n, m, \alpha_p\right), W\left(n, m, \alpha_q\right)$ соответственно.

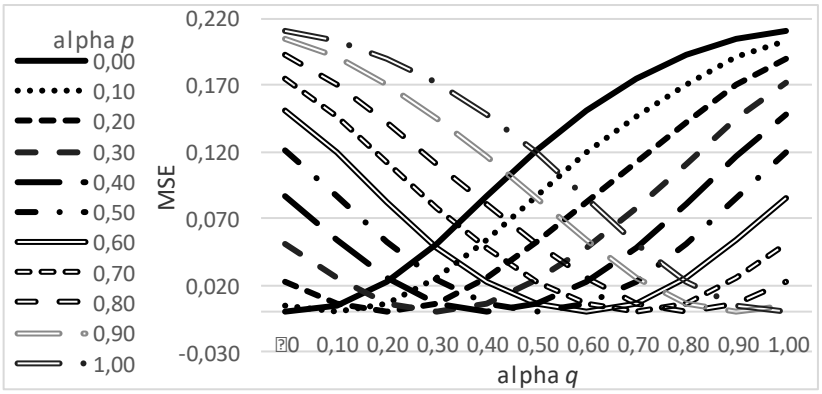
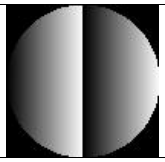
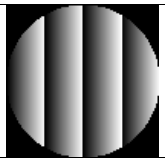
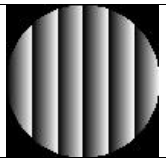
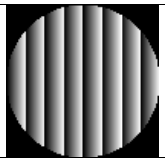
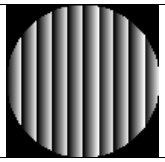


Рис. 1. График на основе матрицы ошибок (ось абсцисс – α_q, ось ординат – значение MSE, тип графика – α_p.

Из графика на рисунке 1 видно, что матрица симметрична относительно главной диагонали. Таким образом MSE зависит только от разницы $\left|\alpha_p - \alpha_q\right|$ и является константой с точностью до 3-го знака после запятой. В дальнейшем будем анализировать только первую строку матрицы ошибок, т.е. зафиксируем $\alpha_p = 0$. Построим линейную интерферограмму с β кратным 2π.

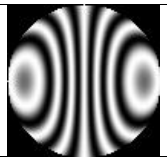
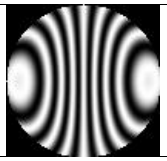
Таблица 4. Функция пропускания опорного пучка для линейной интерферограммы.

$D(x,y)=\exp[i\beta x]$, β:				
2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
				

Из таблицы 4 видно, что параметр β становится согласован с фазовым набегом при кратности 2π. Таким образом фаза проходит значения от 0 до 2π – β/π раз и соответственно идеальная интерферограмма в результирующей плоскости будет представима в виде β/π полных интерференционных полос.

Рассмотрим линейную интерферограмму на примере аберрации типа кома Z_{31} с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн и различным параметром β.

Таблица 5. Вид линейных интерферограмм с разным значением параметра частоты β при анализе аберрации типа кома.

β / α	2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
1					

Рассчитаем MSE и проведём их усреднение для аберраций (в терминах функций Цернике – до 4 порядка) с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн.

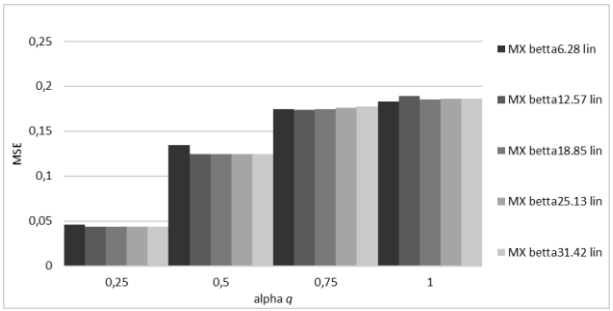
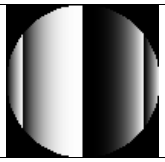
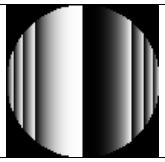
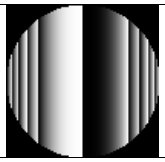


Рис. 2. Усреднённые по видам аберраций MSE линейных интерферограмм при $\alpha_p=0$, $\alpha_q=\{0{,}25;0{,}5;0{,}75;1\}$

Из рисунка 2 видно, что β незначительно влияет на MSE.

Построим кубическую интерферограмму с β кратным 2π, таким образом согласуем параметр частоты интерферограммы с величиной фазового набега функции пропускания $D(\xi = x^3, \beta)$ опорного пучка.

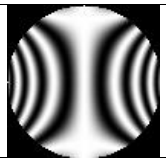
Таблица 6. Функция пропускания опорного пучка для кубической интерферограммы.

$D(x,y) = \exp\left[i\beta x^3\right]$, β:				
2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
				

Из таблицы 6 видно, что параметр β согласован с фазовым набегом при кратности 2π. Таким образом аналогично линейной интерферограмме фаза проходит значения от 0 до 2π – β/π раз и соответственно идеальная интерферограмма будет иметь β/π полных интерференционных полос.

Рассмотрим кубическую интерферограмму на примере аберрации типа кома Z_{31} с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн и различным параметром β.

Таблица 7. Вид кубических интерферограмм с разным значением параметра частоты β при анализе аберрации типа кома.

β / α	2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
1					

Рассчитаем MSE и усредним для аберраций (в терминах функций Цернике – до 4 порядка) с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн.

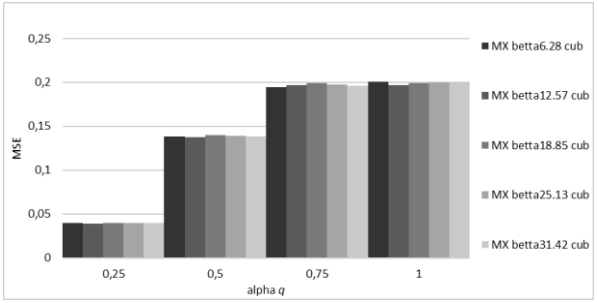
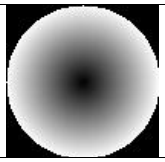
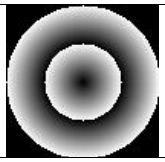
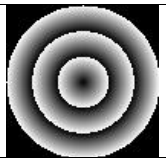


Рис. 3. Усреднённые по видам аберраций MSE кубических интерферограмм при α_p=0, α_q={0,25;0,5;0,75;1}

Из графика на рисунке 3 видно, что β незначительно влияет на MSE.

Построим кольцевую интерферограмму с β кратным 2π, таким образом согласуем параметр частоты интерферограммы с величиной фазового набега функции пропускания $D(\xi = r, \beta)$ опорного пучка.

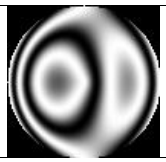
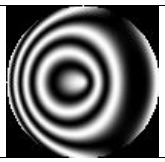
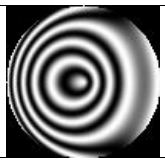
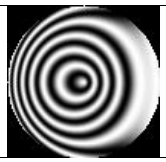
Таблица 8. Функция пропускания опорного пучка для кольцевой интерферограммы.

$D(x, y) = \exp[i\beta r]$, β:				
2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
				

Из таблицы 8 видно, что параметр β согласован с фазовым набегом при кратности 2π. Таким образом фаза проходит значения от 0 до 2π – β/π раз и соответственно идеальная интерферограмма в результирующей плоскости будет представима в виде β полных интерференционных колец.

Рассмотрим кольцевую интерферограмму для аберрации кома Z_{31} с уровнем в диапазоне от 0,1 до 1,0 длин волн и различным параметром β.

Таблица 9. Вид кольцевых интерферограмм с разным значением параметра частоты β при анализе аберрации типа кома.

β / α	2π	2*2π	3*2π	4*2π	5*2π
1					

Рассчитаем MSE и проведём усреднение для аберраций (в терминах функций Цернике – до 4 порядка) с уровнем в диапазоне от 0,1λ до 1,0λ.

Из графика на рисунке 4 видно, что для малых аберраций (0,25λ) β незначительно влияет на MSE. Что касается аберраций со средним уровнем (0,5λ;0,75λ), то наибольшее MSE наблюдаются при β=2π. Аберрации с высоким уровнем (1λ) не имеют строгой зависимости MSE от параметра β.

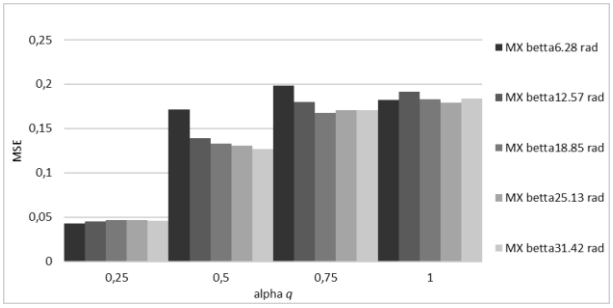


Рис. 4. Усреднённые по видам аберраций MSE кольцевых интерферограмм при $\alpha_p=0$, $\alpha_q=\{0,25;0,5;0,75;1\}$

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате было проведено исследование нелинейных интерферограмм для улучшения визуализации аберраций. Учитывая, что для разного диапазона величины аберрации наибольшую эффективность получается достигнуть при использовании разных опорных пучков, то выделим параметры интерферограмм: для 0,25λ наиболее эффективна будет кольцевая интерферограмма при β=3*2π; для 0,50λ – кольцевая интерферограмма с периодом β=2π; для 0,75λ – кубическая интерферограмма с периодом β=3*2π; для 1,00λ – кубическая интерферограмма с периодом β=2π. Максимум эффективности удалось достигнуть при помощи кольцевой интерферограммы – она эффективнее линейной на 23%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-37-90129).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malacara, D. Optical Shop Testing // John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007; ISBN:978-0-471-48404-2.

2. Gao, W. Real-time 2D parallel windowed Fourier transform for fringe pattern analysis using Graphics Processing Unit / W. Gao, N.T. Huyen, H.S. Loi, Q. Kemao // Opt. Express 17 (2009) 23147–23152.

3. Liu, X. Fast demodulation of single-shot interferogram via convolutional neural network / X. Liu, Z. Yang, J. Dou, Z. Liu // Optics Communications 487 (2021) 126813.

SELECTION OF REFERENCE BEAM PARAMETERS FOR IMPROVING THE VISUALIZATION OF WEAK ABERRATIONS IN NONLINEAR INTERFEROGRAMS

P.A. Khorin

Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: paul.95.de@gmail.com

It is assumed that a more complex picture of the intensity distribution in the resulting plane of the optical system under study (interferogram) makes it possible to more accurately detect and interpret aberrations in the analyzed wavefront using digital signal processing and intelligent data analysis.

Various reference beams are considered for generating annular, cubic interferograms and analyzing weak wavefront aberrations. A comparative analysis of the MSE values averaged over the types of aberrations of a cubic and annular interferogram with a linear one is carried out.

Keywords: interferograms, reference beam, wave aberrations, data mining.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЬФА ФАКТОРА НА ДИНАМИКУ ШИРОКОАПЕРТУРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ

Е.А. Ярунова[1,2], А.А. Кренц[1,2], Н.Е. Молевич[1,2]

[1]Самарский университет им. С.П. Королёва
(443086, г. Самара, Московское шоссе, 34)
[2]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
(443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221)
e-mail: liza.yarunova@mail.ru

В данной работе анализируется модель, описывающая широкоапертурный лазер с вертикальным резонатором (VCSEL), которая включает в себя основные физические процессы, а также диффузию и фактор Генри, который является причиной различных нежелательных свойств лазера и характерен для полупроводников. Выполняется линейный анализ устойчивости системы и получены области неустойчивости для различных наборов параметров.

Ключевые слова: широкоапертурные лазеры, фактор Генри.

1. ВВЕДЕНИЕ

Лазеры с широкой апертурой являются актуальной темой исследований в области создания ультракомпактных источников излучения. Но существует значительный недостаток – это возникающие неустойчивости различного типа, которые приводят к филаментации излучения и возникновению пространственно-временного хаоса в поперечном сечении генерируемого пучка [1-3]. Актуальность данной тематики связана с вопросом стабилизации излучения. Ранее активно исследовался метод стабилизации с помощью оптической инжекции, который показал свою эффективность. Прежде чем перейти к вопросу стабилизации интересно получить полное представление о влиянии коэффициента увеличения ширины линии α (также называемый фактором Генри или альфа-фактором), на широкоапертурный лазер [4]. Данный параметр определяет различные нежелательные свойства лазера [5-8], для подавления которых необходимо достижение близкого к нулю значения этого параметра.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ

2.1. Математическая модель

Для описания динамики лазера с вертикальным резонатором (VCSEL) воспользуемся системой уравнений [9-11]:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial t} = -[1 + i\theta + 2C(i\alpha - 1)(N-1)]E + i\Delta_{\perp}E, \\ \dfrac{\partial N}{\partial t} = -\gamma\left[N - I_p + |E|^2 (N-1)\right] + \gamma d\Delta_{\perp}N, \end{cases} \quad (1)$$

где E, N- безразмерные огибающие электрического поля и инверсии населённости соответственно. α - Фактор Генри, знак которого определяет фокусирующее или расфокусирующее действие среды. θ – отстройка частоты резонатора. $\gamma = \dfrac{\tau_p}{\tau_N}$, где τ_N - скорость релаксации инверсии населенности. Время нормировано на время жизни фотона в резонаторе $\tau_p = \dfrac{2L}{\upsilon T}$, где T - коэффициент пропускания, υ-скорость света, L- длина полости резонатора. Координаты (x, y) обезразмерены на $a = \dfrac{L}{Tk_z}$, где $k_z = \dfrac{\omega_0 n}{c}$. C - параметр бистабильности. $\Delta_{\perp}$ - двумерный поперечный Лапласиан, который описывает дифракцию и диффузию носителей в поперечном направлении. Ток накачки I_p генерирует носители внутри активной области, а d- коэффициент диффузии. Рассматривается режим работы на одной продольной моде.

2.2. Анализ устойчивости

Для исследования устойчивости немодулированного вертикально излучающего широкоапертурного лазера, выполнялся стандартный линейный анализ. Однородное стационарное решение системы (E_s, N_s) имеет вид

$$N_s = 1 + \frac{(i\theta + 1)}{2C(1 - i\alpha)}, E_s = \sqrt{\frac{I_p - N_s}{N_s - 1}}. \quad (2)$$

Порог лазерной генерации определяется выражением $I = 1 + \dfrac{1}{2C}$. Линейная устойчивость однородного решения анализируется путем изучения реакции системы на малые возмущения вблизи стационарных значений. Допустим, что

$$\begin{cases} E = E_s + \delta E_s \exp(\lambda t + i(q_x x + q_y y)), \\ E^* = E_s^* + \delta E_s^* \exp(\lambda t + i(q_x x + q_y y)), \\ N = N_s + \delta N_s \exp(\lambda t + i(q_x x + q_y y)), \end{cases} \quad (3)$$

где $\delta E_s, \delta N_s$ малые возмущения соответствующих величин.

Подставляя выражения (3) в систему (1), получим следующее характеристическое уравнение:

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0, \quad (4)$$

где

$$a_1 = 2(1 - 2C(N_s - 1)) + \gamma(1 + |E_s|^2 + dq^2),$$

$$a_2 = (1 - 2C(N_s - 1))^2 + 2\gamma(1 + |E_s|^2 + dq^2)(1 - 2C(N_s - 1)) + (\theta + q^2 + 2C\alpha(N_s - 1))^2 + \gamma(N_s - 1)4C|E_s|^2,$$

$$a_3 = (\theta + q^2 + 2C\alpha(N_s - 1))^2\gamma(1 + |E_s|^2 + dq^2) + (1 - 2C(N_s - 1))^2\gamma(1 + |E_s|^2 + dq^2) -$$
$$\left[1 - 2C(N_s - 1) - i(\theta + q^2 + 2C\alpha(N_s - 1))\right]2C(i\alpha - 1)|E_s|^2\gamma(N_s - 1) +$$
$$2C(i\alpha + 1)|E_s|^2\gamma(N_s - 1)\left[1 - 2C(N_s - 1) + i(\theta + q^2 + 2C\alpha(N_s - 1))\right].$$

На рисунке 1 построены дисперсионные кривые для различных значений альфа фактора. Реальные части корней характеристического уравнения (4) обозначены синим цветом, а мнимые – красным. Параметры системы соответствуют VCSEL в режиме при $\tau_N = \tau_p$ [11]. Знак альфа фактора влияет на вид дисперсионных кривых и тип неустойчивости.

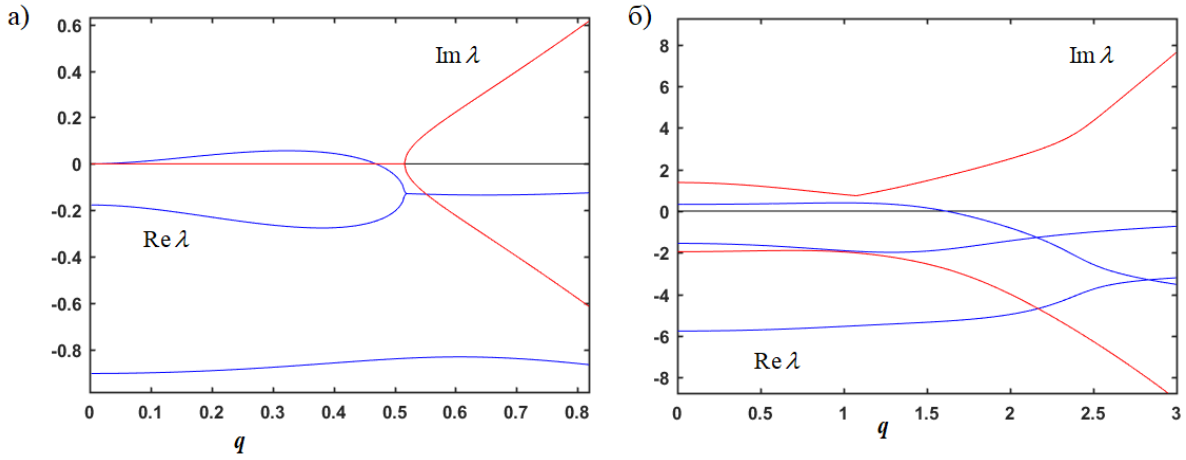


Рис. 1. Дисперсионные кривые для параметров а) $\theta = -1.5, \alpha = 1.5, C = 0.6, I_0 = 1.9, d = 0.052, \gamma = 1$ *- неустойчивость Тьюринга; б)* $\theta = -1.5, \alpha = -5, C = 0.6, I_0 = 1.9, d = 0.052, \gamma = 1$ *- модуляционная неустойчивость.*

Граница области неустойчивости Тьюринга определяется условием $\lambda = 0$, которое эквивалентно $a_3 = 0$, что дает следующие графики на рисунке 2. По критерию Рауса-Гурвица неустойчивая область соответствует подпространству параметров где $a_3 < 0$ [12]. Получено, что область неустойчивости уменьшается с ростом коэффициента диффузии.

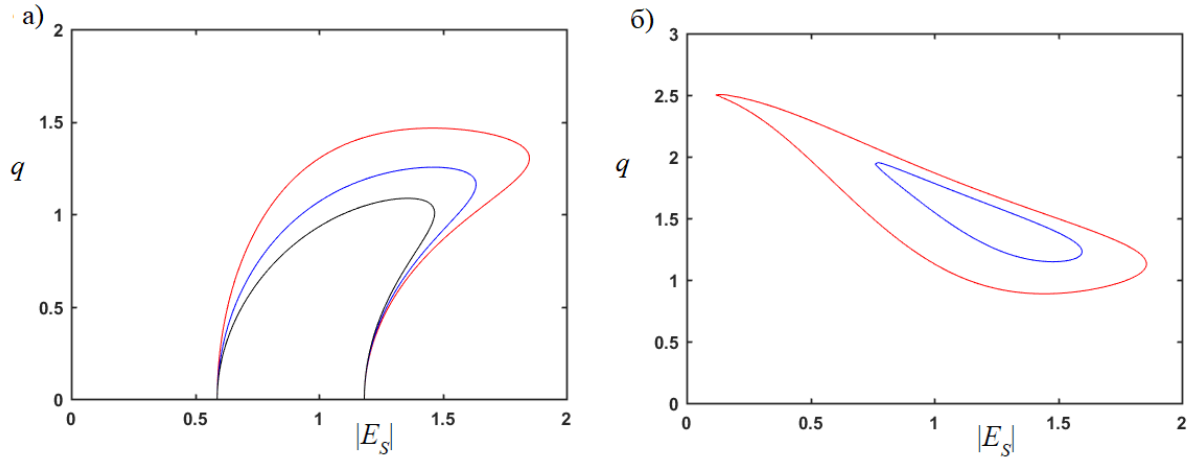


Рис. 2. а) Область неустойчивости Тьюринга для параметров $\theta = -2, \alpha = 5, C = 0.6, I_0 = 1.9, \gamma = 1$, *где красная кривая соответствует* $d = 0.052$, *синяя* $d = 0.5$, *черная* $d = 1$; *б) Область неустойчивости Тьюринга для параметров* $\theta = -2, \alpha = -5, C = 0.6, I_0 = 1.9, \gamma = 1$, *где красная кривая соответствует* $d = 0.052$, *синяя* $d = 0.5$.

Пересечение области Тьюринга с осью $q = 0$ определяет те стационарные значения $|E_s|$, которые неустойчивы к возмущениям плоской волны. Можно получить области неустойчивости (серые области на рисунке 3) при варьировании параметров системы (1).

Представляет интерес также изучение влияния непосредственно фактора Генри на систему. На рисунке 4 показаны действительные части одного корня характеристического уравнения, для которого существует область волновых чисел с положительным инкрементом в трех разных случаях. Видно, что с увеличением альфа фактора область неустойчивости увеличивается, так как растет область волновых чисел с положительным инкрементом.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подтверждается влияние альфа фактора на поведение системы. В результате исследования было обнаружено, что рост данного параметра ухудшает динамику широкоапертурного лазера. Легко заметить, что знак

альфа фактора и отстройки влияет на вид области неустойчивости. Данные результаты могут применены в дальнейшем для исследования вопроса стабилизации излучения таких устройств.

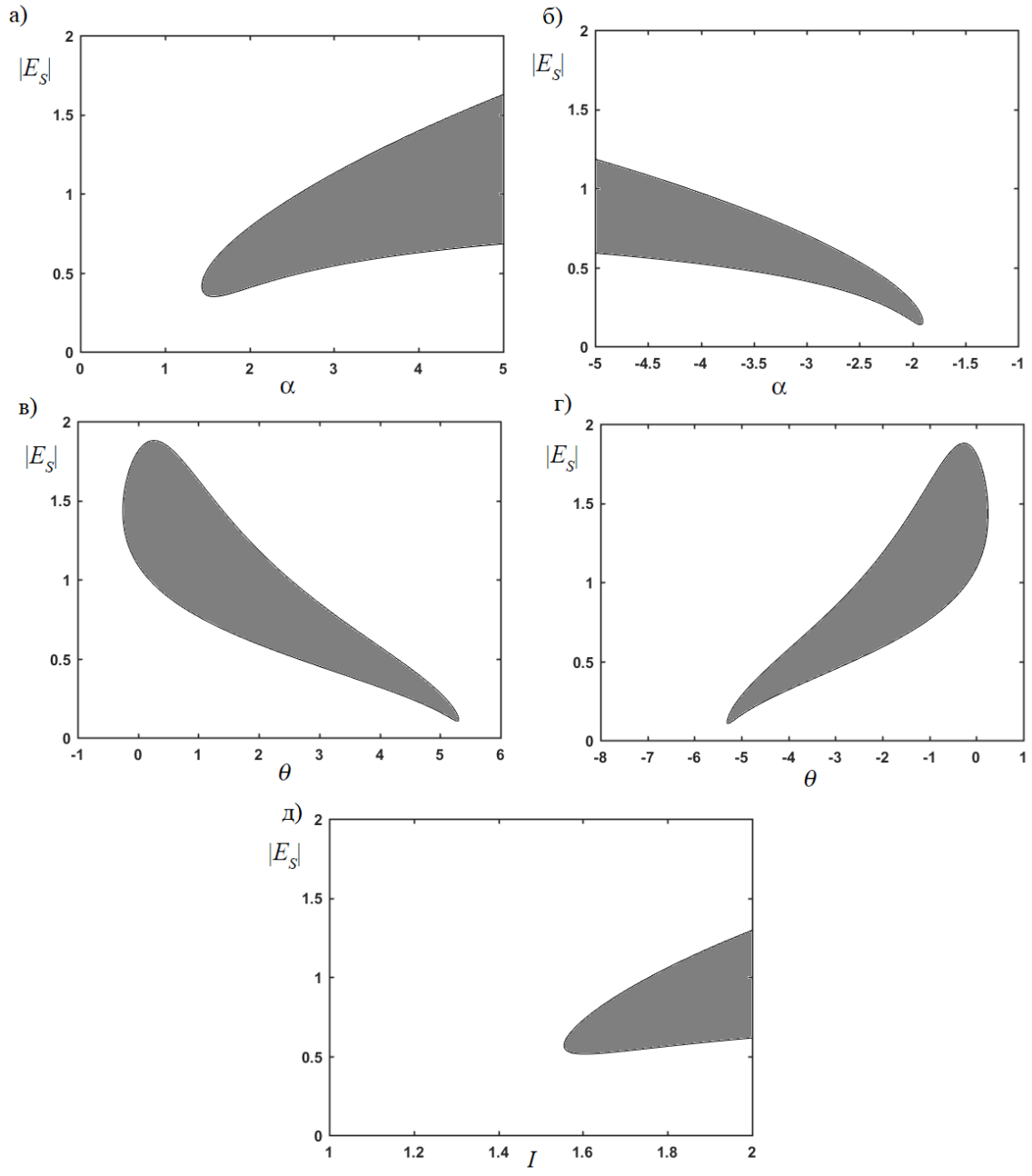
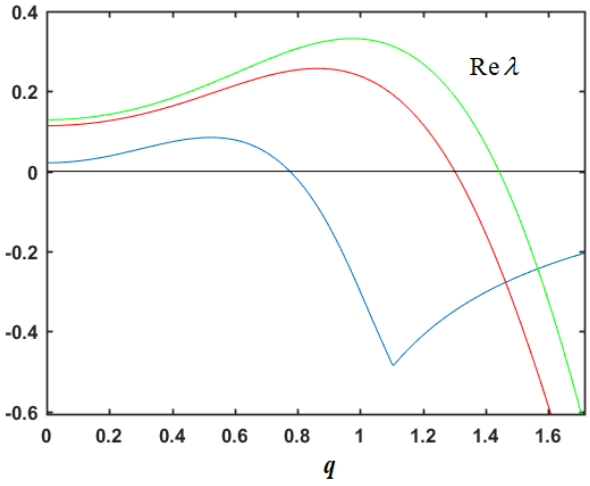


Рис. 3. Область неустойчивости при параметрах а) $\theta=-2, C=0.6, I_0=1.9, \gamma=1$, *б)* $\theta=2, C=0.6, I_0=1.9, \gamma=1$, *в)* $\alpha=-5, C=0.6, I_0=1.9, \gamma=1$, *г)* $\alpha=5, C=0.6, I_0=1.9, \gamma=1$ *д)* $\theta=-2, C=0.6, \gamma=1, \alpha=5$



1. Рис. 4. Дисперсионные кривые при параметрах $\theta = -1.5, C = 0.6, I_0 = 1.9, d = 0.052, \gamma = 1$ *и для а)* $\alpha = 2$ *- синяя кривая, б)* $\alpha = 5$ *- красная кривая, в)* $\alpha = 8$ *-зеленая кривая.*

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание по теме 0023-2019-0003, FSSS-2020-0014)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.V. Pakhomov, N.E. Molevich, A.A. Krents, D.A. Anchikov, Intrinsic performance-limiting instabilities in two-level class-B broad-area lasers // Opt. Commun., 2016. v. 372, p. 14–21.

2. D.A. Anchikov, A.A. Krents, N.E. Molevich, A.V. Pakhomov, Spatio-temporal instabilities in large aperture lasers // Computer optics, 2014, v. 38, p. 681–685.

3. T. Ackemann, J. Jimenez, Y. Noblet, N. Radwell, G. Ren, P.V. Paulau, C. McIntyre, G.-L. Oppo, J. P. Toomey, D.M. Kane // Nonlinear Optical Cavity Dynamics / Wiley-VCH, 2016. P. 41–76.

4. C. Henry, Theory of the linewidth of semiconductor lasers // IEEE Journal of Quantum Electronics, 1982, v. 18, №5, p. 259.

5. T.L. Koch, J.E. Bowers, Nature of wavelength chirping in directly modulated semiconductor lasers // Electron. Lett., 1984, v. 20, p. 1038-1040.

6. J.M. Pardell, R. Herrero, M. Botey, K. Staliunas, Stabilized narrow-beam emission from broad-area semiconductor lasers // Phys. Rev. A., 2020, v. 101, p. 033833.

7. M. Kuntza, G. Fiol, M. Lämmlin, D. Bimberg 35GHz mode-locking of 1.3μm quantum dot lasers // Appl. Phys. Lett., 2004, v. 85, p. 843.

8. D. O'Brien, S.P. Hegarty, G. Huyet, J.G. McInerney, T. Kettler, M. Laemmlin, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, S.S. Mikhrin, A.R. Kovsh, Feedback sensitivity of 1.3μm InAs/GaAs quantum dot lasers // Electron. Lett., 2003, v. 39, p. 1819-1820.

9. L.Spinelli, G.Tissoni, M.Brambilla, F.Prati, L.A. Lugiato, Spatial solitons in semiconductor microcavities // Phys. Rev. A, 1998, v. 58, pp. 2542–2559.

10. L.A. Lugiato, L. Spinelli, G. Tissoni, M. Brambilla, Modulational instabilities and cavity solitons in semiconductor microcavities // *J. Opt. B: Quantum Semiclass, 1999, v. 1, p. 43.*

11. W.W. Ahmed, S. Kumar, R. Herrero, M. Botey, M. Radziunas, K. Staliunas, Stabilization of flat-mirror vertical-external-cavity surface-emitting lasers by spatiotemporal modulation of the pump profile. // Phys. Rev. A, 2015, v. 92, p. 043829-1 – 043829-8.

12. Н.Е. Молевич Нелинейная динамика: учеб. пособие / Самара: Изд - во Самар, гос. аэрокосм, ун-та, 2007. - 160 с.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ALPHA FACTOR ON THE DYNAMICS OF broad-area SEMICONDUCTOR LASERS

E.A. Yarunova[1,2], A.A. Krents[1,2], N.E. Molevich[1,2]

[1]LebedevPhysicalInstitute, Samara Branch (Novo-Sadovaya str., 221,Samara, Russia, 443011)

[2]Samara National Research University, (Moskovskoyeshosse, 34,Samara, Russia, 443086)

e-mail: liza.yarunova@mail.ru

In this paper, we analyze a model describing a wide-aperture laser with a vertical resonator (VCSEL), which includes the main physical processes, as well as diffusion and the Henry factor, which is the cause of various undesirable properties of the laser and is characteristic of semiconductors. A linear analysis of the stability of the system is performed and instability regions are obtained for various sets of parameters.

Keywords: broad-area lasers, Henry factor.

СТУДЕНЧЕСКАЯ СЕКЦИЯ

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MIL-53(FE)

Р.Ш. Бикмурзин[1,2], Е.В. Александров[1,3], С.П. Котова[1,2], Н.Н.Лосевский[1]

[1]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
(443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221)
[2]Самарский национальный исследовательский университет,
(443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)
[3]Самарский государственный технический университет,
(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244)
e-mail: romanbikmurzin.smr@yandex.ru

Металл-органические координационные полимеры — перспективный класс соединений благодаря уникальным строению и свойствам. Представлен синтез координационного полимера MIL-53(Fe) с использованием лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерное излучение, координационные полимеры, лиганд, прекурсор, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие гидротермальных технологий синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) привело в конце 1990-ых к появлению микропористых представителей – металл-органических каркасов. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — это класс полимеров, содержащих ионы металла и органические молекулы, связанные в периодическую структуру. МОКП привлекли внимание из-за возможностей структурного дизайна новых соединений, широкого спектра функциональных свойств: контролируемой пористости, большой площади поверхности, каталитических и электрохимических свойств. Их можно использовать для хранения газа (метан), хранения токсичных и нестабильных веществ, очистки воздуха, разделения сложных смесей, катализа, электрохимических приложений, адресной доставки лекарств, биомедицины, в области зондирования и микроэлектроники.

Термин “координационный” в аббревиатуре МОКП означает наличие атомов металлов и лигандов, которые связаны координационными связями (по

донорно-акцепторному механизму). Однако термин “координационные полимеры” не конкретизирует структуру/морфологию соединения.

Химия координационных полимеров интенсивно развивалась в течение последних двух десятилетий: было получено более 10000 перспективных пористых соединений. Дальнейшие исследования в этой области развиваются в направлении разработки новых методик получения известных и новых материалов для более эффективного управления их свойствами.

Цель данной работы – получить металл-органический полимер путем лазерного облучения раствора исходных веществ. Внешнее термическое воздействие предположительно станет причиной формирования неорганической соли катиона металла и органического лиганда в МОКП. Для достижения цели необходимо решить задачи: создать экспериментальную установку для синтеза МОКП; исследовать влияние лазерного излучения на формирование кристаллов МОКП.

1. ФОРМИРОВАНИЕ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.1. Строение металл-органических координационных полимеров

Металл-органические координационные полимеры построены на основе неорганических строительных блоков, состоящих из одного или нескольких катионов металлов, соединенных друг с другом посредством органических лигандов (рис. 1).

Термин металл-органический каркас подразумевает наличие пористой структуры и прочных химических связей, которые обеспечивают жесткость каркаса с определенной геометрией. Такие структуры должны обладать кристаллическим строением.

Вещества, из которых получают МОКП, называются прекурсорами. Терминология ясно раскрывает суть синтеза координационных полимеров: под воздействием внешних факторов неорганические блоки соединяются между собой с помощью линкеров и образуют периодическую структуру.

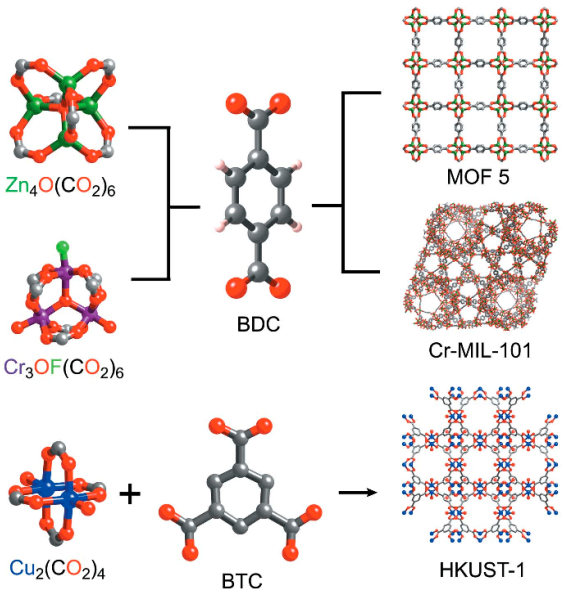


Рисунок 1. *Строение различных металл-органических каркасов. Условные обозначения: BDC — 1,4-бензолдикарбоновая кислота (лиганд); BTC — 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота. Черным цветом обозначен атом углерода C; красным — O; белым — H; зеленым — Zn; салатовым — F; фиолетовым — Cr; синим — Cu.*

1.2. Синтез металл-органических координационных полимеров

Традиционный подход к синтезу координационных полимеров подразумевает использование различных солей в качестве источников металлических центров, а полиядерные вторичные строительные блоки в подавляющем большинстве случаев получаются самосборкой в процессе роста кристаллов. Использование предсинтезированных полиядерных комплексов в качестве источников вторичных строительных блоков позволяет вести синтез МОКП более рационально.

МОКП можно получать с помощью лазерного облучения видимой и инфракрасной областей спектра. ИК-лазерное конструирование структур применимо к любым координационным полимерам, для которых требуется термическое воздействие в их формировании. Лазер с длиной волны в видимом диапазоне применим в случае его поглощения одним или несколькими компонентами реакционной смеси. Лазер нагревает подложку и исходный раствор для достижения энергии активации реакции полимеризации и таким образом запускает процесс формирования полимера. Нанесение кристаллов на подложку осуществляется перемещением подвижного предметного столика, при этом лазер остается неподвижным [1].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МОКП

Эксперимент по синтезу МОКП основывался на методике, предложенной Ниной Армон, Эхудом Гринбергом и Итаном Эдри [2]. Оптическая установка состоит из лазера, дихроичного зеркала, фокусирующей линзы и видеокамеры, через которую можно наблюдать за процессом и результатами эксперимента. Лазерный луч передается на линзу объектива с помощью дихроичного зеркала, и линза фокусирует лазер на верхней границе раздела подложка-жидкость, содержащем прекурсоры MOF. Раствор нагревается лазером, образуя нано-кристаллы МОКП и увеличивая давление пара до тех пор, пока не образуется микропузырек. Конвекционные потоки уносят нано-кристаллы, но некоторые из них фиксируются на поверхности раствор-микропузырек-подложка. Путем перемещения предметного столика относительно фокальной точки формируются непрерывные микрорельефы МОКП.

Используемая в данной работе экспериментальная установка — это термостат и лазерная установка. Принципиальная схема лазерной установки состоит из лазера; фокусирующей линзы; дихроичного зеркала; объектива 8x; исследуемого образца, расположенного на подвижном столике микроскопа; фильтра, отсекающего часть интенсивности лазерного пучка; камеры-объектива (рис. 2).

Синтез МОКП проходит в два этапа: нагрев раствора прекурсоров (зародышеобразование) и облучение его лазером (синтез). Использованы неорганическую соль $FeCl_3$ и органический лиганд N,N-Диметилформамид в соотношении 1:1. Нагрев раствора в термостате при температуре 90°C в течение 15 минут необходим для того, чтобы в растворе образовались центры кристаллизации (зародыши), благодаря которым ускоряется процесс синтеза желаемого МОКП под воздействием лазерного облучения. В результате нагрева были получены кристаллические зародыши менее 1 мкм.

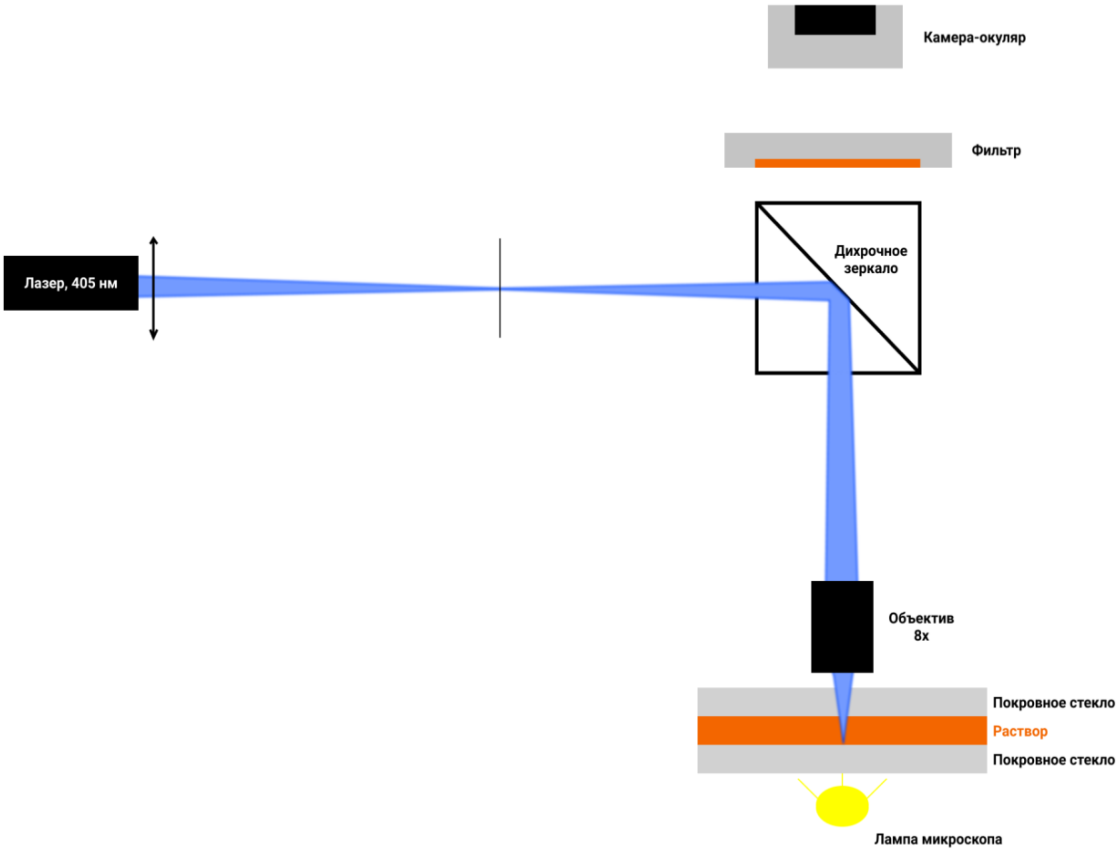


Рис 2. Принципиальная схема лазерной установки.

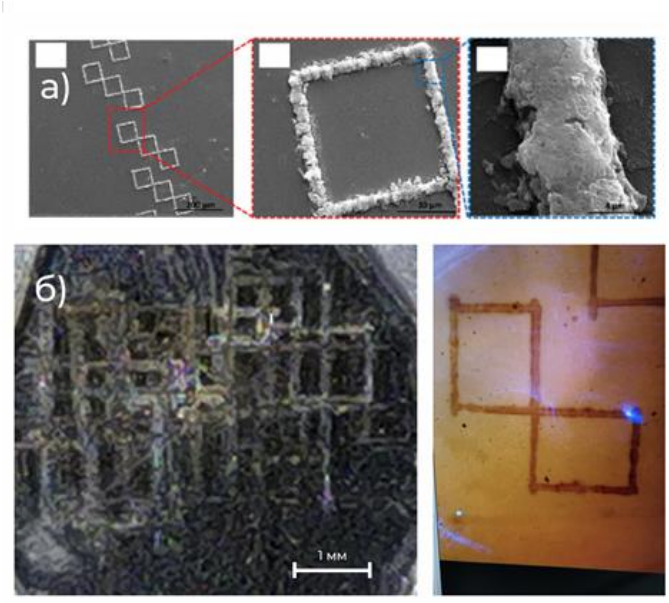


Рис 3. Микрорельеф, полученный Армон-Гринбергом-Эдри (а); микрорельеф, полученный в ходе данной работы (б).

Облучение лазером (λ = 405 нм, P = 0.5 Вт) спровоцировало синтез МОКП на центрах кристаллизации. Облучение длилось порядка 10 мин. Лазер был

зафиксирован. Предметный столик микроскопа был подвижен, благодаря чему можно было управлять движением образца относительно лазерного луча и тем самым формировать микрорельеф из кристаллов МОКП (рис. 3).

Был проведен рентгенофазовый анализ полученного вещества. Результаты представлены на рисунке 4. Сложный характер экспериментальной дифрактограммы связан с рассеянием рентгеновского излучения аморфным стеклом. Видно качественное совпадение расчетных и экспериментальных пиков при углах 2θ вблизи 9° и 14°.что позволяет сделать вывод, что полученное вещество является металл-органическим координационным полимером MIL-53(Fe) (рис. 4). Качественно дифрактограмма совпадет с аналогичной , приведенной в работе [2]

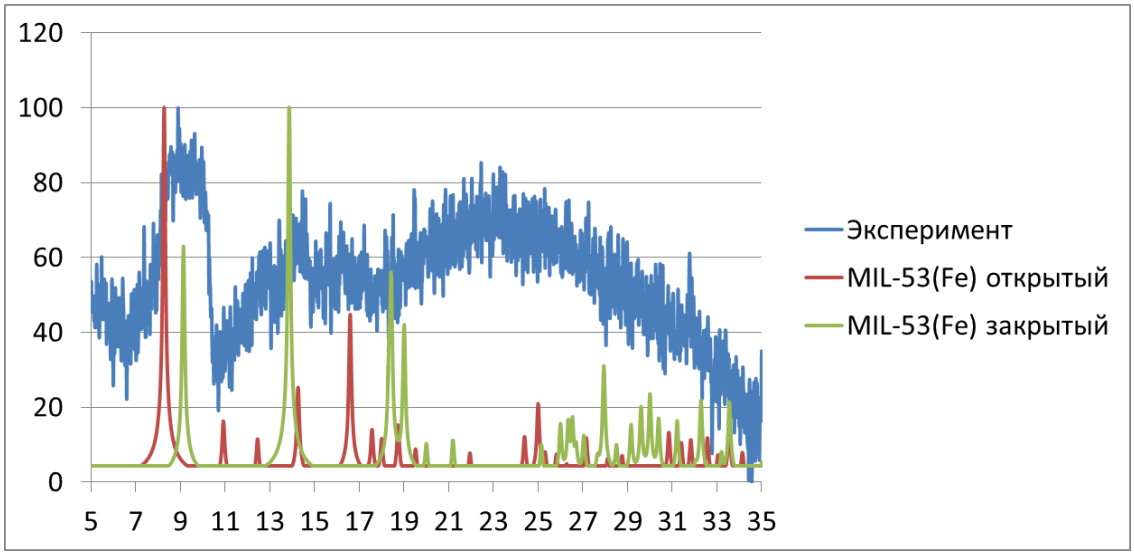


Рисунок 4. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретическими для MIL-53(Fe) в состоянии с закрытыми и открытыми порами.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе создана экспериментальная установка для синтеза МОКП, синтезирован металл-органический полимер из неорганической соли и органического лиганда. Направление роста кристаллов под действием лазерного излучения закладывает фундаментальную основу для простой, экологичной и эффективной методики рационального дизайна и синтеза разнообразных металл-органических каркасов в будущем.

Е.В. Александров благодарит Российский научный фонд (грант № 18-73-10116) за финансовую поддержку развития методов синтеза координационных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai K., Sada K., Infrared laser writing of MOFs // Chem Commun (Camb). – 2017. – P. 5275–5278.
2. Armon N., Greenberg E., Edri E., Simultaneous laser-induced synthesis and micro-patterning of a metal organic framework / Chem. Commun. – 2019, 55, 12773.

INFLUENCE OF LASER RADIATION ON FORMATION OF METAL-ORGANIC COORDINATION POLYMER MIL-53 (FE)

R.Sh.Bikmurzin[1,2], E.V.Aleksandrov[1,3], S.P. Kotova[1,2], N.N. Losevsky[1]

[1]Lebedev Physical Institute, Samara Branch
(Novo-Sadovaya str., 221, Samara, Russia, 443011)
[2]Samara National Research University,
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
[3]Samara State Technical University,
(Molodogvardeyskaya str., 224, Samara, Russia, 443100)
e-mail: kotova@fian.smr.ru

Metal-organic coordination polymers are a promising class of compounds due to their unique properties. The synthesis of such compounds is presented in this work by the example of the synthesis of the coordination polymer MIL-53(Fe).

Keywords: laser radiation, coordination polymers, ligand, precursor, X-Ray phase analysis.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОЙ СРЕДЫ ЛАЗЕРА С ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ НА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМАХ НЕОНА

А.А. Быков[1,2], А.К. Чернышов[2], А.П. Торбин[2], П.А. Михеев[2]

[1]Самарский национальный исследовательский университет
(443086, г. Самара, Московское шоссе, 34)
[2]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
(443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221)
e-mail: torbinalex@gmail.com

В работе получена лазерная генерация на метастабильных атомах неона (Ne*) в смеси Ne/He в импульсном режиме с поперечной оптической накачкой. Наработка Ne* осуществлялась в плазме импульсно-периодического тлеющего разряда с частотой 200 кГц. Оптическая накачка на длине волны 640.2 нм, соответствующая переходу Ne $s5 \rightarrow p9$, обеспечивалась перестраиваемым лазером на красителе Sirah PrecisionScan. Изучено влияние параметров активной среды на генерацию. Максимальная энергия генерации наблюдалась при давлении около 600 Торр, при этом порог генерации по интенсивности накачки составлял $I_{thr} = 9.4 \pm 1.1$ кВт/см^2.

Ключевые слова: лазер с оптической накачкой на инертных газах, электрический разряд, метастабильные атомы, инертных газов.

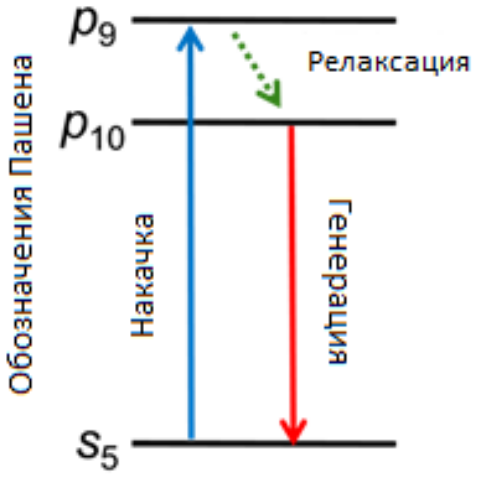
1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие гибридных газофазных/твердотельных лазеров перспективно для создания высокоэффективных мощных лазерных систем с высоким качеством излучения, способным распространяться на большие расстояния. Наиболее известным примером является лазер на парах щелочных металлов с диодной накачкой DPAL (Diode-Pumped Alkali Laser), однако его дальнейшее развитие ограничено рядом проблем: химически агрессивная природа щелочных металлов, необходимость нагрева лазерной ячейки и обеспечения циркуляции газа, использование в качестве буферного газа пожароопасного и химически активного в условиях лазерной среды метана или этана. В связи с этим, разработка химически инертного аналога лазера на парах щелочных металлов с диодной накачкой представляет собой актуальную задачу.

Если ограничиваться поиском альтернативных систем с накачкой из основного состояния, то выбор оказывается небольшим. Однако за последние несколько лет была разработана концепция лазера с оптической накачкой атомов инертных газов из метастабильных электронных состояний OPRGL

(Optically-Pumped Rare Gas Laser). Образование метастабильных атомов может быть достигнуто с помощью маломощного электрического разряда. Усиление и генерация наблюдались при оптической накачке метастабильных атомов тяжёлых инертных газов Rg*=Ne*, Ar*, Kr* и Xe* [1-3]. Хорошо известно, что Rg, возбужденные до метастабильных состояний $np^5(n+1)s^3P_2$, по своим характеристикам близки к атомам щелочных металлов [4].

Упрощенная диаграмма уровней энергии OPRGL с длинами волн генерации и накачки представлена на рисунке 1. Наработка метастабильного состояния s5 (здесь и далее используются обозначения Пашена) производится в электрическом разряде. Оптическая накачка достигается возбуждением перехода s5 → p9. Передача энергии, необходимая для создания инверсии населенности, может быть выполнена с использованием He в качестве столкновительного партнера [5]. Такая активная среда является химически инертной. Аналогично DPAL, рассматриваемая активная среда может обеспечить удельный энергосъём лазерного излучения на уровне сотен ватт с кубического сантиметра. Среди недавно полученных результатов стоит упомянуть лазеры, работающие на Ar* и Xe*, мощности которых составили 7.3 и 1.3 Вт соответственно [6, 7].



Rg*-He

	$\lambda_{накачки}$, нм	$\lambda_{генерации}$, нм
Ne*	**640.2**	**703.2**
Ar*	811.5	912.3
Kr*	811.3	893.1
Xe*	881.9	980.0

Рис. 1. Упрощенная диаграмма энергетических уровней OPRGL.

В сравнении с Ar*/He, система OPRGL на метастабильном неоне исследована слабо. Однако Ne*/He OPRGL интересен своей видимой длиной волны лазерной генерации (703.2 нм) и наличием дополнительных каналов передачи энергии в плазме разряда, способствующих наработке высоких концентраций Ne*. Целью данной работы было получение лазерной генерации в смеси Ne*/He в импульсном режиме с поперечной накачкой, соответствующей переходу s5 → p9, изучение влияния параметров активной среды на генерацию и измерение порога генерации по накачке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема экспериментальной установки, использованной для получения лазерной генерации в смеси Ne*/He, показана на рисунке 2. Метастабильные атомы неона Ne* нарабатывались в плазме импульсно-периодического тлеющего разряда. Разряд зажигался между парой электродов из вольфрама (катод) и титана, покрытого платиной, с геометрическими размерами 1.5×0.4 см и межэлектродным расстоянием 3 мм. Электроды помещались внутрь камеры, выполненной из нержавеющей стали, объемом около 0.5 л с взаимно перпендикулярными каналами для ввода оптической накачки и вывода лазерной генерации. Ввод и вывод излучения осуществлялся через кварцевые окна диаметром 38.1 мм и толщиной 3 мм, наклонённые под углом Брюстера к оптической оси.

Для зажигания импульсно-периодического тлеющего разряда применялся генератор высоковольтных импульсов длительностью 80 нс с частотой 200 кГц. Получение необходимых концентраций метастабильных атомов требует высокой чистоты разрядной камеры и используемых газов, поэтому экспериментальная установка была оборудована безмасляной откачкой, химически инертными трубками и вакуумной арматурой Swagelok. С помощью систем откачки и контроллеров расхода газа Bronkhorst F-201CV был организован проток смеси через разрядную камеру 2 стандартных литра в минуту.

Поперечная оптическая накачка в районе λ=640.2 нм, соответствующая переходу Ne $s5 \rightarrow p9$, обеспечивалась лазером на красителе Sirah PrecisionScan, накачиваемым второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера Quanta-Ray. В качестве красителя применялся DCM. С помощью коллиматора, состоящего из телескопа 3× и системы цилиндрических линз, лазерный пучок накачки расширялся, а затем пропускался через узкую прямоугольную щель. В результате в центре между электродами формировалось лазерное пятно с размерами 15 x 1 мм, полностью засвечивающее плазму разряда вдоль длинной стороны электродов. Интенсивность внутри полученного прямоугольного пятна лазера накачки не менялась более чем на 10%. Резонатор лазера состоял из двух плоских зеркал, расположенных на расстоянии ~ 40 см снаружи разрядной камеры. Пропускание выходного зеркала, указанное производителем, составляло 5%. Нейтральные светофильтры Thorlabs применялись для ослабления излучения накачки до значений, требуемых для экспериментов по определению порога генерации. Регистрация лазерной генерации в районе $\lambda = 703.2$ нм

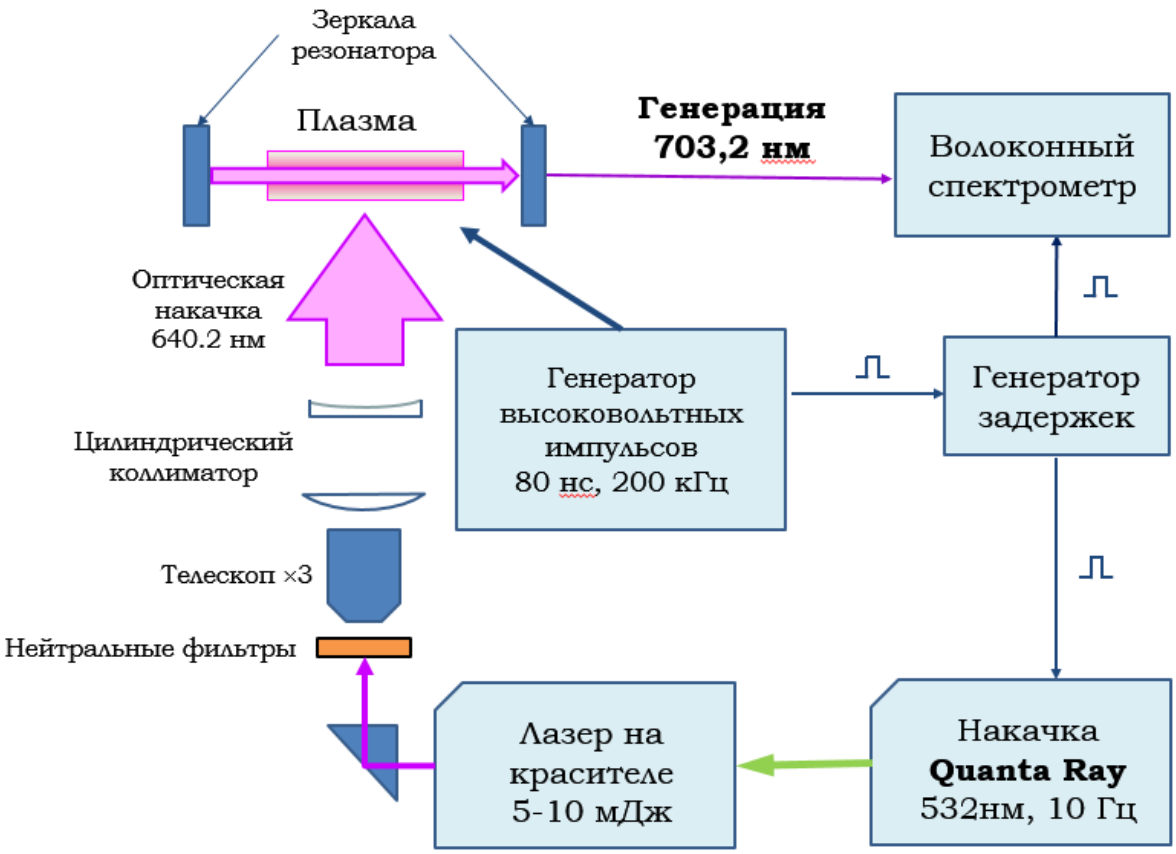


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для экспериментов с лазерной генерацией.

проводилась с помощью волоконного спектрометра Avantes, входное волокно которого располагалось на оптической оси резонатора.

Синхроимпульс от источника питания разряда запускал генератор задержек Stanford Research Systems DG645, выдающий последовательность прямоугольных импульсов с частотой следования 10 Гц с заранее заданной задержкой около 1-2 мкс. С помощью данной последовательности импульсов осуществлялась синхронизация работы лампы лазера накачки и импульса разряда. Такая схема позволяла располагать импульс накачки в любом месте приложенного к электродам периода напряжения и надёжно регистрировать импульс генерации.

Измерения концентрации метастабильных атомов Ne(s5) в зоне разряда проводились методом перестраиваемой диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии. Наблюдаемые профили поглощения для перехода s5 → p9 аппроксимировались функцией Фойгта, из Лоренцовой составляющей, которой затем определялись концентрации Ne(s5). Данный метод подробно описан в [8]. Наработка метастабильного неона в плазме разряда достигала концентраций более 10^{13} $см^{-3}$, что приводило к полной непрозрачности вблизи центра линии. С целью избегания неправильной интерпретации данных,

записанных в непрозрачном диапазоне, центральная часть абсорбционного профиля исключалась из аппроксимации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

На рисунке 3 представлены результаты экспериментов по измерению концентраций метастабильных атомов неона методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии. Определены зависимости концентрации Ne(s5) от мощности разряда для трех давлений смесей Ne/He в разрядной камере. Содержание неона в газовой смеси составляло 4%. Из наблюдаемых на рисунке 3 результатов следуют несколько выводов. Во-первых, концентрация Ne(s5) слабо зависит от давления газовой смеси. Во-вторых, выбранные материалы электродов (вольфрамовый катод и титановый анод с платиновым покрытием) и система питания разряда, обеспечивают необходимые для эффективного энергосъема концентрации Ne(s5) ~ 10^{13} $см^{-3}$, начиная с 10 Вт, вкладываемых в разряд.

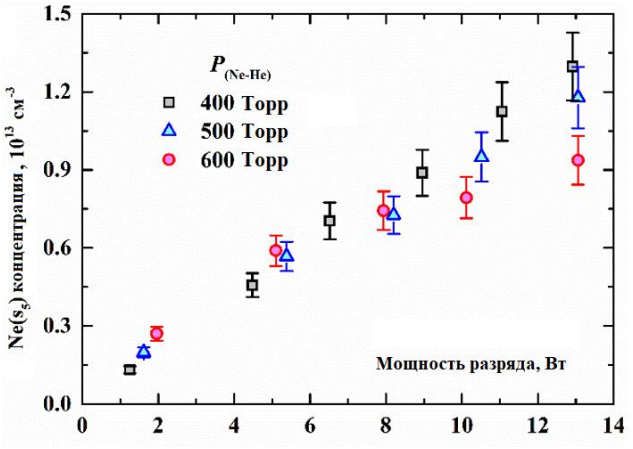


Рис. 3. Зависимости концентрации Ne(s5) от мощности разряда (4% Ne в He) для трех давлений газовой смеси.

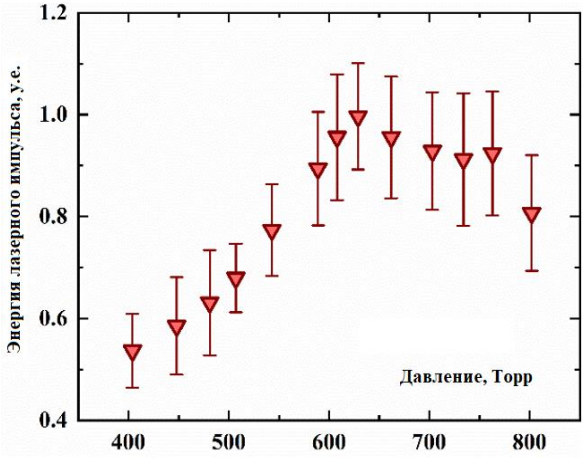


Рис. 4. Энергия лазерного импульса от полного давления смеси Ne-He: 4% Ne в He, мощность разряда 20 Вт, интенсивность накачки 2 МВт/см^2.

Лазерная генерация в среде Ne*/He с поперечной импульсной накачкой была получена без затруднений. На рисунке 4 представлена зависимость энергии генерации от давления в разрядной камере, полученная при электрической мощности, вкладываемой в разряд, W = 20 Вт и интенсивности накачки I = 2 МВт/см^2. Из графиков отчетливо видно, что максимальный уровень генерации достигается при 600 Торр и затем выходит на плато до атмосферного давления.

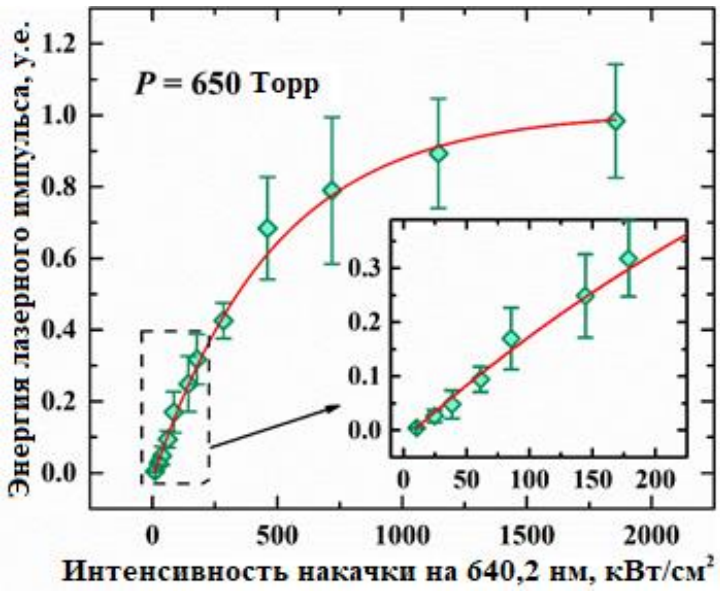


Рис. 5. Зависимость энергии лазерного импульса от интенсивности накачки на 640.2 нм (переход Ne s5 → p9): полное давление 650 Торр, 4% Ne в He, мощность разряда 20 Вт. Гладкая линия - результат аппроксимации экспоненциальной функцией.

Важной задачей данной работы являлось определение порога генерации по интенсивности накачки для линии s5 → p9. Для этого излучение накачки 640.2 нм ослаблялось с помощью калиброванных нейтральных светофильтров. В ходе экспериментов было обнаружено, что порог генерации сильно зависит от различных геометрических факторов, таких как ширина лазерного пучка накачки, положение области накачки в зоне между электродами и качество юстировки резонатора. На рисунке 5 показана зависимость энергии генерации от интенсивности накачки, полученная при давлении в разрядной камере 650 Торр, содержании неона в газовой смеси 4% и мощности разряда 20 Вт, из которой был определен минимальный достигнутый нами в экспериментах порог генерации. При аппроксимации экспоненциальной функцией участка зависимости, на котором начинает возникать слабая генерация, значение порога генерации по интенсивности импульсной накачки длительностью 10 нс и частотой 10 Гц составило $I_{\text{thr}}^{\text{s5}\rightarrow\text{p9}} = 9.4 \pm 1.1$ кВт/см^2. Для сравнения, по результатам нашей предыдущей работы [2] в той же разрядной камере, значение аналогичного порога генерации в смеси Ar*/He составило 250 ± 150 Вт/см^2.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получена лазерная генерация на метастабильных атомах неона в смеси с гелием с поперечной оптической накачкой на переходе Ne s5 → p9 при использовании 200 кГц импульсно-периодического тлеющего разряда в

качестве источника Ne*. В среде Ne*/He порог генерации по интенсивности импульсной накачки длительностью 10 нс и частотой 10 Гц измерен впервые и составил $I_{\mathrm{thr}}^{\mathrm{s5}\rightarrow\mathrm{p9}}$ = 9.4 ± 1.1 кВт/см^2. Показано, что при увеличении давления энергия лазерных импульсов достигает максимума в районе 600 Торр, при дальнейшем повышении давления уровень генерации выходит на постоянное значение вплоть до 1 атм. Измерения концентраций Ne(s5) методом перестраиваемой диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии показали, что в плазме разряда происходит наработка требуемых для эффективного энергосъема концентраций метастабильных атомов неона при мощности разряда ≥ 10 Вт независимо от общего давления смеси. Полученные результаты будут использованы для разработки и развития существующих моделей OPRGL.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.W.Setser, T.D. Dreiling, H.C. Brashears, J.H. Kolts, Electronic excitation. Analogy between electronically excited state atoms and alkali metal atoms // Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, v. 67, p. 255–272.
2. P.A. Mikheyev, A.K. Chernyshov, M.I. Svistun, N.I. Ufimtsev, O.S. Kartamysheva, M.C. Heaven, V.N. Azyazov, Transversely optically pumped Ar: He laser with a pulsed-periodic discharge. // Optics Express, 2019, 27, No. 26, 38759-38767.
3. P.A. Mikheyev, J. Han, A. Clark, C. Sanderson, M.C. Heaven, Production of Ar and Xe metastables in rare gas mixtures in a dielectric barrier discharge. // Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, v. 50, No. 48, p. 485203.
4. W.T. Rawlins, K.L. Galbally-Kinney, S.J. Davis, A.R. Hoskinson, J.A. Hopwood, M.C. Heaven, Optically pumped microplasma rare gas laser. // Optics express, 2015, v. 23, No. 4, p. 4804-4813.
5. P. Sun, D. Zuo, P.A. Mikheyev, J. Han, M.C. Heaven, Time-dependent simulations of a CW pumped, pulsed DC discharge Ar metastable laser system // Optics Express, 2019, v. 27, p. 22289.
6. J. Han, M.C. Heaven, P.J. Moran, G.A. Pitz, E.M. Guild, C.R. Sanderson, B. Hokr, Demonstration of a CW diode-pumped Ar metastable laser operating at 4 W // Optics Lett., 2017, v. 42, p. 4627.
7. C.R. Sanderson, C.W. Ballmann, J. Han, A.B. Clark, B.H. Hokr, K.G. Xu, M.C. Heaven, Demonstration of a quasi-CW diode-pumped metastable xenon laser. // Optics Express, 2019, v. 27, No. 24, p. 36011-36021.

8. S. Hübner, N. Sadeghi, E.A.D. Carbone, J.J.A.M. Van Der Mullen, Density of atoms in Ar*(3p54s) states and gas temperatures in an argon surfatron plasma measured by tunable laser spectroscopy // J. Appl. Phys., 2013, v. 113, p. 143306.

STUDY OF ACTIVE MEDIUM OF THE OPTICALLY PUMPED NEON METASTABLE LASER

A.A. Bykov[1,2], A.K. Chernyshov[2], A.P. Torbin[2], P.A. Mikheyev[2]

[1] Samara National Research University,
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
[2] Lebedev Physical Institute, Samara Branch
(Novo-Sadovaya str., 221, Samara, Russia, 443011)
e-mail: torbinalex@gmail.com

We obtained lasing in a Ne*/He mixture in pulsed mode with transverse pumping, where Ne* – Ne metastable state. The production of metastable atoms was carried out in the plasma of a pulse-periodic glow discharge with a frequency of 200 kHz. Optical pumping near 640.2 nm, corresponding to the Ne $s5 \rightarrow p9$ transition, was provided by a tunable Sirah PrecisionScan dye laser. The studies of active medium parameters influence on the laser generation were carried out. The maximum lasing energy was observed at a pressure of about 600 Torr, while the lasing threshold in terms of the pump intensity was $I_{th} = 9.4 \pm 1.1$ kW/cm^2.

Keywords: OPRGL, electric discharge, metastable atoms, rare gases.

ЛИНЗА С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ КРИВИЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАК ОПТИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ СИСТЕМЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ

Н.В. Васильев, В.В. Смирнов, О.М. Алыкова, А.В. Рыбаков

Астраханский Государственный Университет
414056 г. Астрахань ул. Татищева, 20а
e-mail: nv_vasilyev20@mail.ru

В настоящей работе была предпринята попытка понять возможности жидких линз и перспективы их использования для различных конструкций технического зрения.

Ключевые слова: техническое зрение, линза с переменной кривизной

Система технического зрения предназначена для решения задач обнаружения, автоматического контроля и анализа объектов по их изображениям. Для этого система технического зрения должна обнаружить неподвижный или движущийся объект, захватить изображение этого объекта, проверить определенные свойства этого изображения, а затем передать результаты различных этапов контроля. На этапе захвата изображения объекта требуются надлежащее освещение, правильное фокусное расстояние и специальные светофильтры. Базовая архитектура системы технического зрения приведена на рисунке 1 [1].

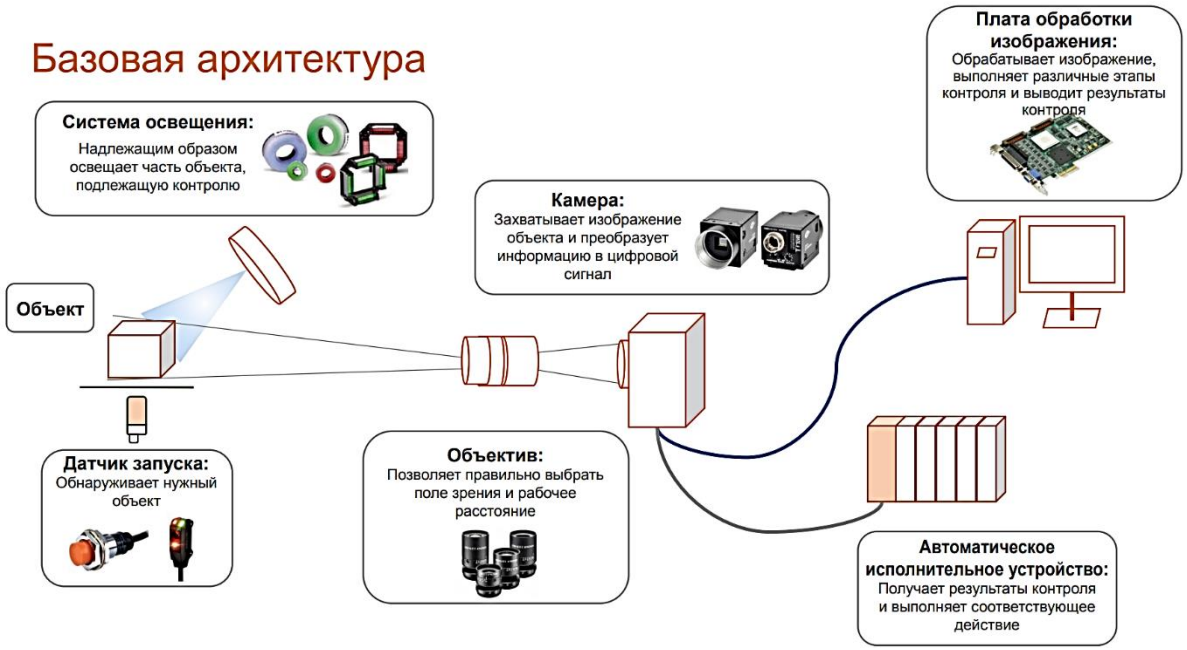


Рис. 1. Базовая архитектура системы технического зрения

В зависимости от ее сложности и, соответственно, цены, оптика системы может быть фиксированной или регулируемой, позволяющей изменять ее параметры. Регулировка системы производится с помощью трансфокаторов или вариофокаторов.

В отличие от объективов с фиксированным фокусным расстоянием, содержащих от 3 до 7 линз, вариообъективы являются многолинзовыми - количество оптических элементов в них может превышать 20 [2]. Отдельные линзы при этом по сложным законам перемещаются внутри корпуса объектива и относительно друг друга, меняя фокусное расстояние всей системы при неизменном положении фокальной плоскости. Условно их делят на две группы: трансфокаторы — оптические система, состоящая из афокальной насадки с переменным угловым увеличением и объектива с постоянным фокусным расстоянием, и вариообъективы — объектив, в котором изменение фокусного расстояния достигается действием всех групп линз. Вариообъективы по сравнению с трансфокаторами, позволяют достичь лучшего исправления многих аберраций при меньшем числе линз и компонентов, а также добиться повышенной геометрической светосилы во всём диапазоне фокусных расстояний [3].

Отметим, что цена на трансфокаторы и вариообъективы заметно превышает стоимость объективов с фиксированным фокусным расстоянием. Так, средние цены на последние, колеблются в районе 15 тысяч рублей (например, **Tamron 35HB**), вариофокаторы – порядка 50 тысяч рублей (например, **Computar MLM-3XMP**), трансфокаторы -170 тысяч рублей (например, **Computar TEC-V7X**) [4].

Настройка на резкость и увеличение глубины резкости также достигается увеличение диафрагмы, однако закрытие апертуры (увеличение диафрагменного числа) увеличивая глубину резкости, уменьшает количество света,проходящего через объектив, поэтому яркость света должна быть усилена для компенсации.

В качестве возможной альтернативы предлагается использовать устройство (линзу) с изменяющейся кривизной поверхности (переменным фокусным расстоянием), с помощью чего и осуществляется настройка на резкость.

Информация о таких линзах появилась не позже 1958 г. Это патент США №2,836,101, полученный deSwart. Более поздние примеры могут быть найдены в статье "Плакированные жидкие линзы с динамически реконфигурируемым жидким ядром в микроструйном канале" [5], в

Международной публикации патентных заявок №WO 2008/063442, озаглавленной "LiquidLenseswithPolycyclicAlkanes" ("Жидкие линзы с полициклическими парафинами"), в патентах США №5,684,637 и №6,715,876, выданные Floyd, патент США №7,085,065, выданный Silver и ряде других. Эти жидкие линзы обычно ориентированы на фотонику, технологию цифровых телефонов и камер, микроэлектронику, а также на потребительское офтальмологическое применение.

К преимуществам жидких линз можно отнести широкий динамический диапазон, способность к предоставлению адаптивной коррекции, робастность и низкую стоимость; к недостаткам - ограничения размера апертуры, возможность утечки и несовместимость ряда характеристик.

В настоящей работе была предпринята попытка понять возможности жидких линз и перспективы их использования для различных конструкций технического зрения.

Модель линзы с изменяющейся кривизной поверхности была изготовлена на основе двух пластиковых обкладок канцелярских клипс, и прозрачных латексных салфеток (рис. 2).

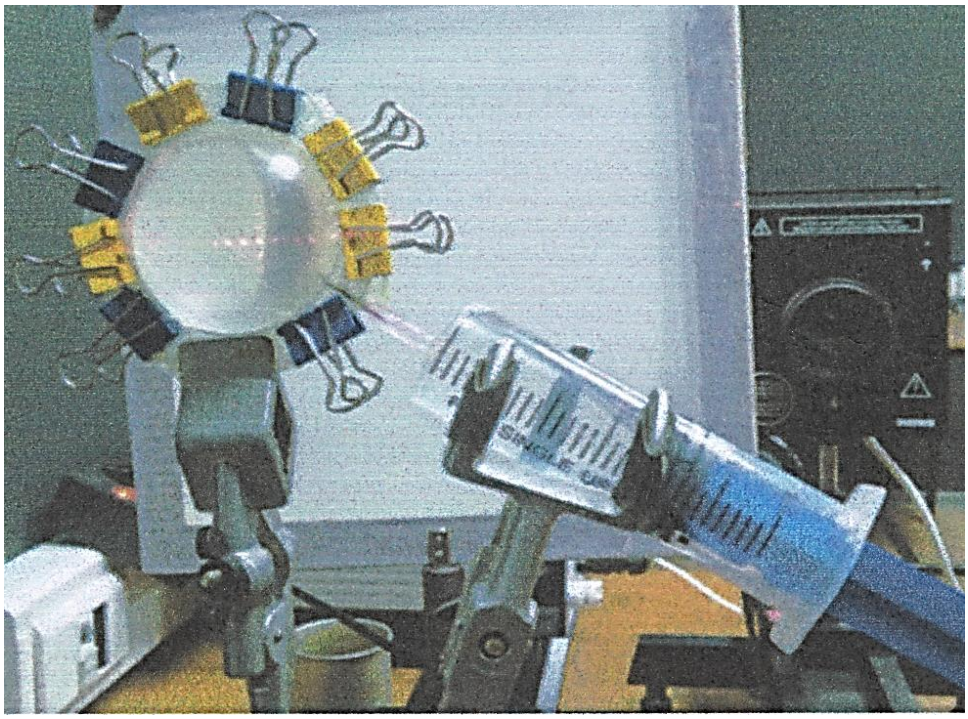


Рис. 2. Модель линзы с изменяющейся кривизной поверхности.

Изменение объема линзы, а, следовательно, кривизны ее поверхностей, осуществлялось путем закачивания между салфетками с помощью шприца

воды. Фокусное расстояние линзы определялось непосредственным его измерением на установке, показанной на рис. 3.

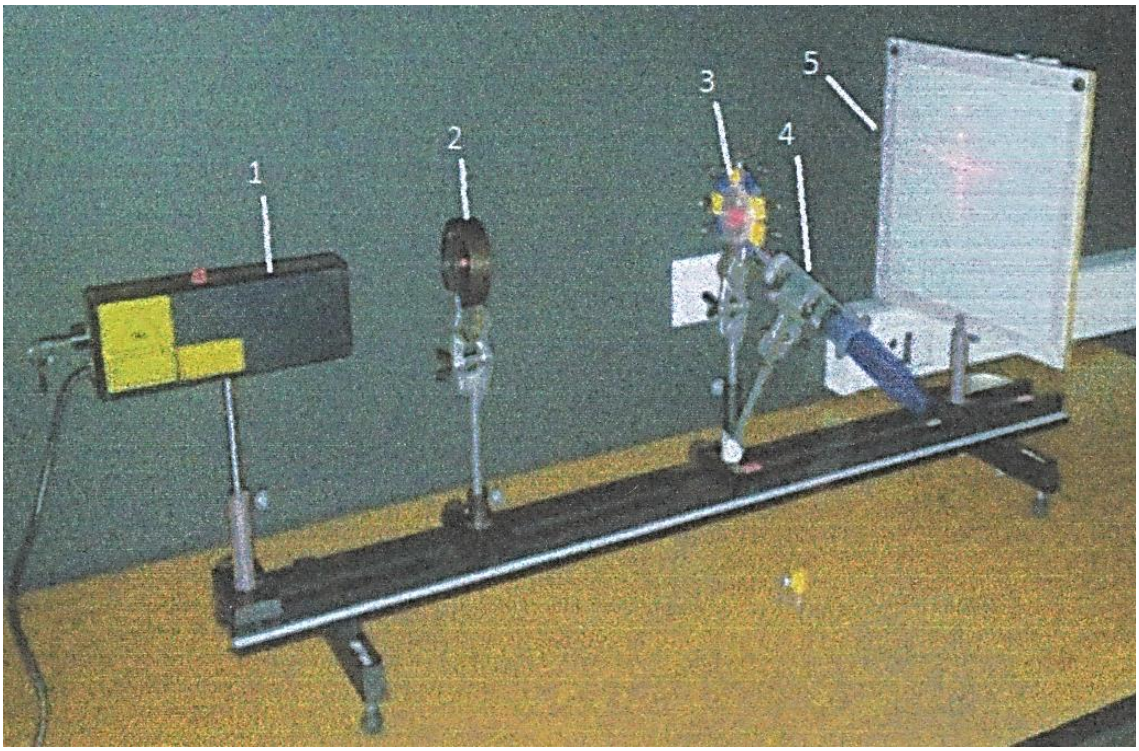


Рис. 3. Установка для измерения фокусного расстояния линзы с меняющейся кривизной поверхности.

Установка состоит из оптической оси, на которой закреплены: 1- лазер; 2 - дифракционный объект; 3 - линза с изменяющейся кривизной; 4 - шприц с жидкостью; 5 – экран. Дифракционный объект позволяет разбить луч лазера на множество лучей, упрощая, таким образом, дальнейшее проведение эксперимента. Полученные результаты сравнивались с результатами расчета фокусного расстояния по результатам измерения радиусов кривизны поверхностей линзы. Радиус кривизны измеряли по тени, отбрасываемой моделью линзы (рис. 4).

Фокусное расстояние находилось по известной формуле

$$F = \frac{1}{(n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}.$$

В таблице 1 приведены результаты нахождения зависимости фокусного расстояния линзы от ее объёма, усредненные для двух названных методов. Расхождение в результатах в среднем составило 5,5 %.

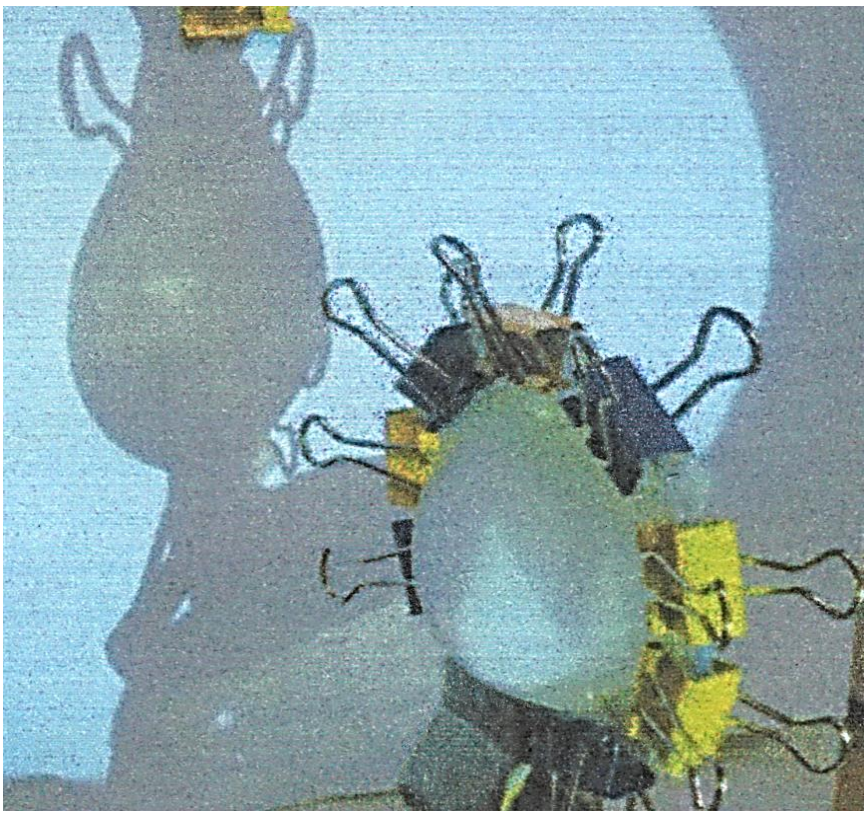


Рис. 4. Измерение радиусов кривизны поверхности по отбрасываемой тени.

Таблица 1

Зависимость фокусного расстояния (оптической силы) модели линзы от ее объёма

Объем V модели линзы, мл	50	60	70	80	90	100
Фокусное расстояние F модели линзы, м	0,078	0,075	0,072	0,070	0,068	0,065
Оптическая сила D модели линзы, дптр	12,8	13,3	13,9	14,3	14,7	15,4

Понятно, что для линз меньшего диаметра (то есть меньшего объема), зависимости будут более крутыми. Таблица и график (рис. 5) приведены как доказательство возможности настройки системы ТЗ на резкость с помощью предлагаемого элемента. Необходимо отметить, что получению качественного изображения при помощи предложенной модели линзы, препятствовали:

недостаточная прозрачность латексной пленки, что приводило к размытости получаемого изображения;

значительный объем моделированной линзы, что приводило к искажениям поверхности пленки за счет силы тяжести, и, как следствие, к искажениям получаемого изображения.

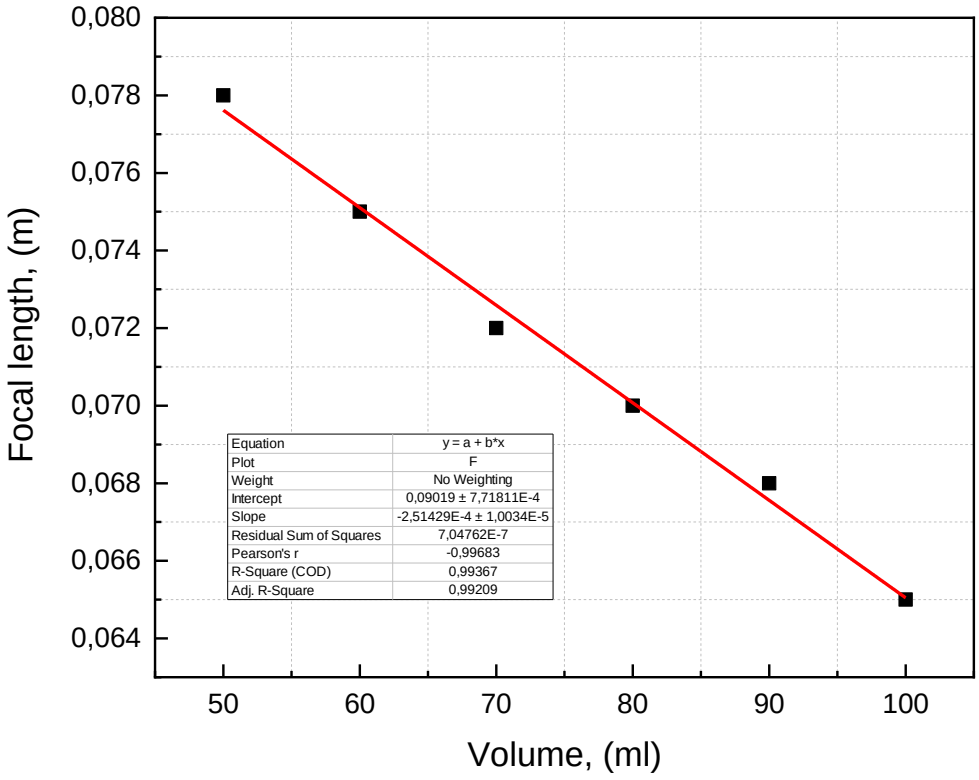


Рис. 5. График зависимости фокусного расстояния линзы от ее объёма

В целом, результаты проведённых исследований позволяют утверждать о возможности применения линз с переменной кривизной поверхности в качестве оптических элементов системы технического зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введение в систему технического зрения https://kipia.ru/upload/iblock/d78/Auton_sist_tech_zrn.pdf
2.https://ru.wikipedia.org/wiki/Объектив_переменного_фокусного_расстояния
3. Теория оптических систем, 1992, с. 264
4. https://videoglaz.ru/obektivy-dlya-sistem-mashinnogo-zreniya
5. Tang, S.K.Y.; Stan, C.A.; Whitesides, G.M. Dynamically reconfigurable liquid-core liquid-cladding lens in a microfluidic channel. LabChip 2008, 8, 395–401.

A LENS WITH VARYING SURFACE CURVATURE AS AN OPTICAL ELEMENT OF A VISION SYSTEM

N.V. Vasilyev, O. M. Alykova, A.V. Rybakov, V.V. Smirnov

Astrakhan State University

414056 Astrakhan, Tatishcheva st., 20a

e-mail: nv_vasilyev20@mail.ru

In this work, an attempt was made to understand the capabilities of liquid lenses and the prospects for their use for various designs of technical vision.

Key words: technical vision, variable curvature lens

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $As_{100-x}S_x$ И Sb_2Se_3 ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ФОТОНИКИ ИК-ДИАПАЗОНА

Я. С. Генералова

Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
(124498, г. Зеленоград, Москва, пл. Шокина, 1)
e-mail: generalova97@gmail.com

Бинарные халькогенидные полупроводники, обладающие широкой областью прозрачности в ИК-диапазоне, являются перспективными материалами для создания энергонезависимых многоуровневых устройств интегральной фотоники. В данной работе тонкие пленки Sb_2Se_3 и $As_{100-x}S_x$ исследовались методом спектрофотометрии. Результаты расчетов позволили установить, что исследуемые пленки системы $As_{100-x}S_x$ обладают меньшим поглощением в ИК области спектра, а также большими диапазоном прозрачности и значениями оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с используемыми в настоящий момент Sb_2Se_3 и $Ge_2Sb_2Te_5$. Кроме того, определено, что увеличение концентрации серы с 60 (As_2S_3) до 90 ат.% ($As_{10}S_{90}$) увеличивает оптическую ширину запрещенной зоны с 2,3 до 2,6 эВ, что может быть использовано для оптимизации работы устройств интегральной фотоники.

Ключевые слова: тонкие пленки, селенид сурьмы, сульфид мышьяка, спектрофотометрия, фотоника.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются устройства и оптические элементы интегральных схем, которые позволяют значительно увеличить пропускную способность сигнала по сравнению с устройствами, использующими электрические импульсы. В рамках развития данного направления актуальной задачей является создание активных элементов нанофотоники, обеспечивающих многоуровневое изменение сигнала, в том числе полностью оптических энергонезависимых запоминающих устройств. Одним из возможных подходов к реализации таких перестраиваемых элементов является применение тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225).

Основным недостатком элементов, создаваемых на основе GST225, является высокий уровень оптических потерь, связанный с высоким поглощением излучения на телекоммуникационной длине волны 1550 нм тонкими пленками GST225 в аморфном состоянии. Для решения данной проблемы можно использовать несколько подходов, в частности, провести поиск функциональных материалов с более подходящей шириной запрещенной зоны, обеспечивающей меньшие потери в ИК диапазоне по сравнению с материалом GST225.

2. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

С этой позиции тонкие пленки бинарных халькогенидных полупроводников на основе сульфидов и селенидов обладают существенными перспективами применения благодаря их высокой прозрачности в ИК-диапазоне. К примеру, в недавно опубликованной работе [1] было показано, что применение Sb_2Se_3 позволяет потенциально снизить оптические потери при 1550 нм по сравнению с GST225. Однако уменьшение размера устройств требует дальнейшего расширения рабочего диапазона длины волны и поиска материалов с более широким диапазоном прозрачности в аморфном состоянии.

Материал As_2S_3 обладает большей оптической шириной запрещенной зоны в аморфном состоянии по сравнению с материалами GST225 и Sb_2Se_3, а, следовательно, более широким диапазоном прозрачности. Кроме того, изменение химического состава As_2S_3 может обеспечить управление его шириной запрещенной зоны с целью прецизионной оптимизации параметров элементов за счет увеличения концентрации серы, обладающей большей шириной запрещенной зоны по сравнению с мышьяком.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение оптических свойств тонких пленок системы As-S ($As_{10}S_{90}$, $As_{12}S_{88}$, $As_{15}S_{85}$, As_2S_3) и соединения Sb_2Se_3, и определении перспектив использования данных материалов для полностью оптических энергонезависимых устройств памяти в интегральном исполнении.

3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Формирование тонких пленок системы As-S проводилось методом вакуум-термического испарения (УРМ 3279011), синтезированных в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН халькогенидных материалов. Формирование тонких пленок Sb_2Se_3 было

реализовано методом магнетронного распыления (МВУ ТМ МАГНА-100) с помощью коммерческой поликристаллической мишени. Для определения толщины использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) «Solver P47-Pro» (производство ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград).

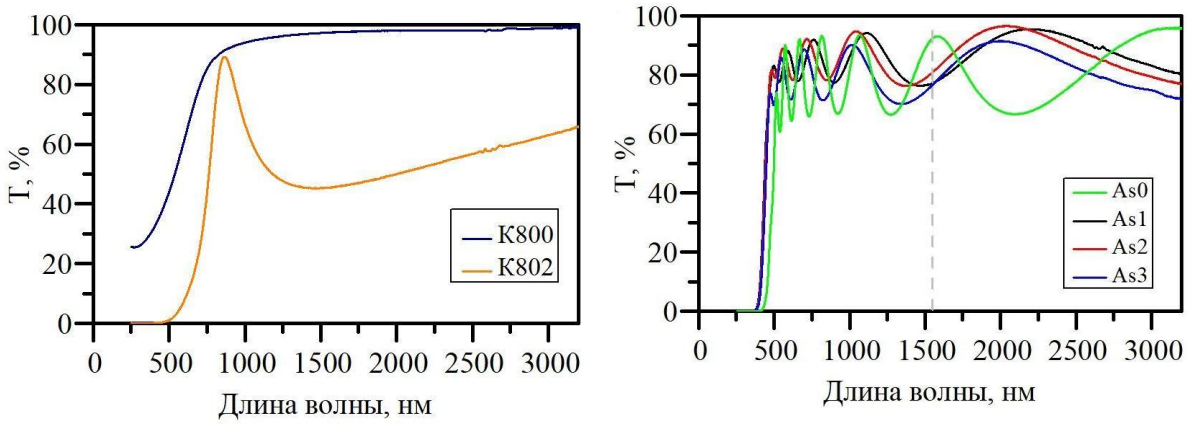
В качестве метода исследования оптических свойств был выбран метод спектрофотометрии, позволяющий определять спектральные зависимости пропускания и отражения, а также проводить оценку показателя преломления, коэффициента экстинкции и оптической ширины запрещенной зоны. В данной работе спектральные зависимости пропускания тонких пленок в диапазоне от 300 до 3200 нм были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра (Agilent Cary 5000) и использованы для расчета спектров коэффициента поглощения и оценки величины оптической ширины запрещенной зоны пленок.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ

На рисунках 1 и 2 отображены полученные спектральные зависимости пропускания и поглощения, полученные для сформированных тонких пленок в аморфном состоянии. Расшифровка обозначений, представленных на легенде рисунков, представлены в таблице 1 вместе с толщинами сформированных тонких пленок, определенными методом атомно-силовой микроскопии и воспитывающимися в дальнейшем на этапе расчетов оптических параметров и оптической ширины запрещенной зоны.

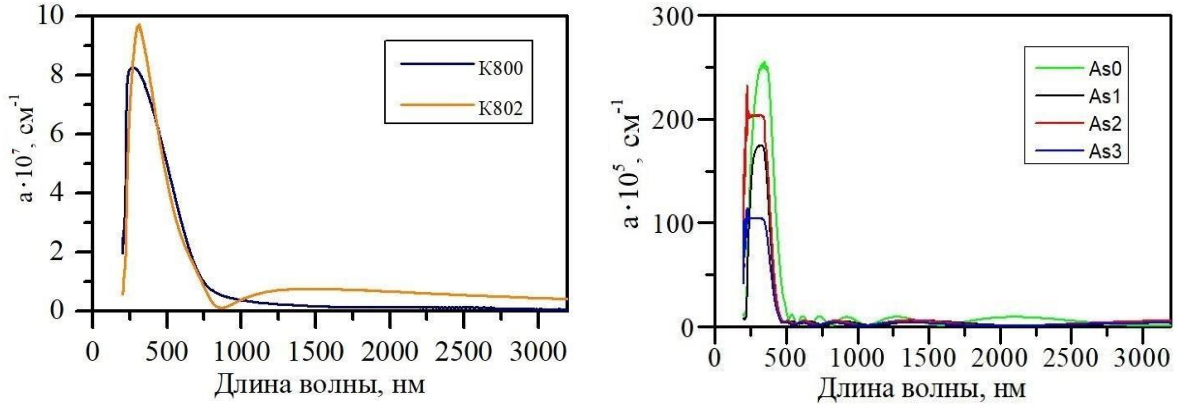
Установлено, что исследуемые пленки системы As-S обладают значительно меньшим поглощением в ИК области спектра, а также большими диапазоном прозрачности и значениями оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с Sb_2Se_3 и $Ge_2Sb_2Te_5$, применяемыми в настоящий момент в качестве основных функциональных материалов для создания интегральной оптической фазовой памяти.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны ($E_g^{опт}$) полупроводниковых тонких пленок в аморфном состоянии использовалась методика расчета коэффициента поглощения из спектра пропускания и дальнейшие определение $E_g^{опт}$ по краю поглощения с применением метода Тауца. Результаты оценки $E_g^{опт}$ представлены в таблице 1 и на рисунке 3.



а) б)

Рис. 1. Спектральные зависимости пропускания: а) Sb_2Se_3 б) системы As-S (расшифровку легенды см. в Таблице 1)



а) б)

Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения: а) Sb_2Se_3 б) системы As-S (расшифровку легенды см. в Таблице 1)

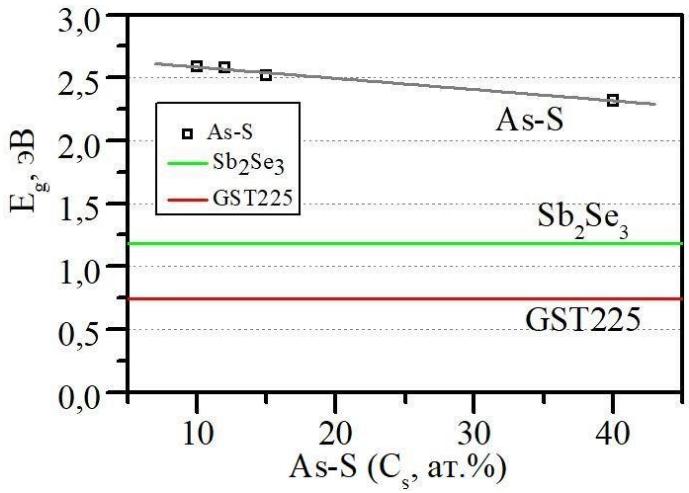


Рис. 3. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава

Таблица 1. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава.

Номер образца	**Состав**	**Толщина, нм**	**E_g , эВ**
As1	$As_{10}S_{90}$	466	2,59
As2	$As_{12}S_{88}$	413	2,58
As3	$As_{15}S_{85}$	812	2,52
As0	As_2S_3 ($As_{40}S_{60}$)	426	2,32
K800	Sb_2Se_3	17	1,21
K802	Sb_2Se_3	105	1,16

Определено, что изменение состава внутри системы As-S позволяет осуществлять управление оптическими параметрами формируемых тонких пленок, в частности увеличение концентрации серы с 60 (As_2S_3) до 90 ат.% ($As_{10}S_{90}$) постепенно увеличивает оптическую ширину запрещенной зоны с 2,3 до 2,6 эВ. При этом характер изменения данной величины от концентрации примеси близок к линейному, что открывает возможность проведения целенаправленной оптимизации характеристик управляемых нанофотонных элементов для минимизации оптических потерь и расширения рабочего диапазона длин волн.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено, что полученные значения оптической ширины запрещенной зоны материалов As-S превосходят экспериментально определенное в работе значение для Sb_2Se_3 (1,2 эВ) и определенное из литературных источников значения для $Ge_2Sb_2Te_5$ (0,74 эВ) [2] в аморфном состоянии. Продемонстрировано, что вариация концентрации серы в системе As-S позволяет целенаправленно изменять ширину оптической запрещенной зоны формируемых аморфных тонких пленок. Увеличение концентрации серы с 60 (As_2S_3) до 90 ат.% ($As_{10}S_{90}$) увеличивает оптическую ширину запрещенной зоны с 2,3 до 2,6 эВ, что ведет к расширению диапазона оптической прозрачности и может быть использовано для оптимизации работы устройств интегральной фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Delaney, M. A. New Family of Ultralow Loss Reversible Phase-Change Materials for Photonic Integrated Circuits: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 / M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, et al. // Advanced functional materials. – 2020. – Vol. 30. – P. 1-10.
2. Gotoh, T. The study of structural changes of amorphous Ge2Sb2Te5 films after annealing by optical absorption spectroscopy / Kawarai K. // Physica Status Solidi A. – No.3. – P. 639-641.

OPTICAL PROPERTIES OF CHALCOGENIDE BINARY COMPOUNDS $As_{100-X}S_X$ AND Sb_2Se_3 FOR INTEGRAL ELEMENTS OF IR-RANGE PHOTONICS

Y.S. Generalova

National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology"
(124498, Zelenograd, Moscow, Shokina square, 1)
e-mail: generalova97@gmail.com

Binary chalcogenide semiconductors with a wide transparency region in the IR range are promising materials for creating nonvolatile multilevel integrated photonics devices. In this work, thin films of Sb_2Se_3 and $As_{100-x}S_x$ were studied by spectrophotometry. The results of calculations made it possible to establish that the films of the $As_{100-x}S_x$ system under study have lower absorption in the IR spectral region, as well as a wider transparency range and values of the optical band gap in comparison with the currently used Sb_2Se_3 and $Ge_2Sb_2Te_5$. In addition, it was determined that an increase in the sulfur concentration from 60 (As_2S_3) to 90 at.% ($As_{10}S_{90}$) increases the optical band gap from 2.3 to 2.6 eV, which can be used to optimize the operation of integrated photonics devices.

Key words: thin films, antimony selenide, arsenic sulfide, spectrophotometry, photonics.

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОПТИЧЕСКОЕ КАЧЕСТВО НЕГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. Жукович-Гордеева[1,2], Т.П. Ткаченко[1], А.А. Жуков[2], Е.П. Пожидаев[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53)

[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4)

e-mail: a.zhukovich-gordeeva@lebedev.ru

Исследована анизотропия свободной поверхностной энергии полимерных покрытий в зависимости от количества циклов придания анизотропии. Изучено влияние анизотропии поверхностной энергии на контрастное отношение ячейки с негеликоидальным смектическим С* жидким кристаллом.

Ключевые слова: анизотропия свободной поверхностной энергии, поливиниловый спирт, нейлон 66, полиимид, негеликоидальный смектический С* жидкий кристалл, контрастное отношение.

1. ВВЕДЕНИЕ

Смектические С* жидкие кристаллы (С*ЖК) являются перспективными материалами как для устройств отображения информации, так и для различных оптических приложений (оптических затворов, фазовых модуляторов и т.д.), так как время их электрооптического отклика на несколько порядков больше, чем у нематических жидких кристаллов (НЖК). Однако, обеспечение их устойчивой однородной ориентации намного сложнее по сравнению с НЖК.

Поверхностная энергия С*ЖК составляет от 20 до 42 мДж/м^2, что говорит о гораздо большем разбросе в величине поверхностной энергии, нежели у НЖК (~20 мДж/м^2), а значит стандартные методы создания поверхностной анизотропии и планарной ориентации (когда оси молекул лежат вдоль выделенного направления в плоскости подложки) не годятся.

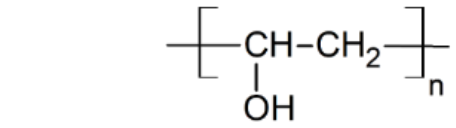
Основываясь на работах [1-3], в которых авторы исследовали условия обработки поверхности для достижения однородной ориентации С*ЖК, в

данной работе мы исследовали влияние количества циклов придания анизотропии полимерным покрытиям на величину анизотропии их свободной поверхностной энергии, а также ее влияние на однородность негеликоидальных С*ЖК в электрооптических ячейках.

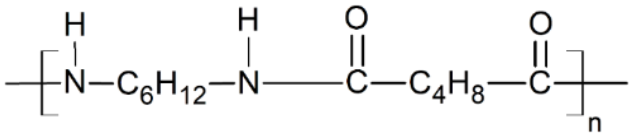
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

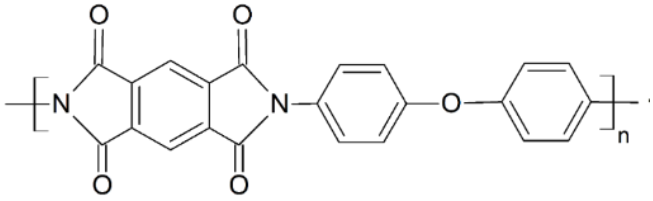
В качестве объектов исследования были выбраны полимерные покрытия подложек электрооптических ячеек: из поливинилового спирта (ПВС), полиамида 66 (ПА 66) и полиимида на основе полипиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4'-оксидианилина (ОДА), структурные формулы которых представлены на рисунке 1:



а)



б)



в)

Рис. 1. Структурные формулы полимеров, используемых в работе для формирования покрытий: а) ПВС, б) ПА 66, в) ПМДА-ОДА.

Данные полимеры методом нанесения из раствора, центрифугированием и выпариванием растворителя, наносились на стеклянную подложку с прозрачным электропроводным слоем оксида индия-олова (ITO) и подвергались механическому натиранию батистом вдоль одного направления.

В качестве негеликоидального С*ЖК был выбран FLC-497A, разработанный в ФИАН им. П.Н. Лебедева.

2.2. Методы исследования

Краевой угол смачивания тестовых жидкостей на исследуемых поверхностях определялся по стандартной методике проецирования капли на экран, описанной в [4]. На основании измеренных контактных углов по уравнению Оуэнса-Вендта (1) [5] рассчитана свободная поверхностная энергия вдоль и перпендикулярно направлению натирания (Рисунок 2).

$$1 + \cos\theta = \frac{2\sqrt{\gamma_s^D * \gamma_{lv}^D}}{\gamma_{lv}} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^P * \gamma_{lv}^P}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

где $\gamma_s^D * \gamma_{lv}^D$ и $\gamma_s^P * \gamma_{lv}^P$ – дисперсионные и полярные составляющие поверхностной энергии твердого тела и тестовой жидкости соответственно, γ_{lv} поверхностная энергия жидкости, θ – краевой угол смачивания.

Суммарная поверхностная энергия поверхности является суммой полярной и дисперсионной частей.

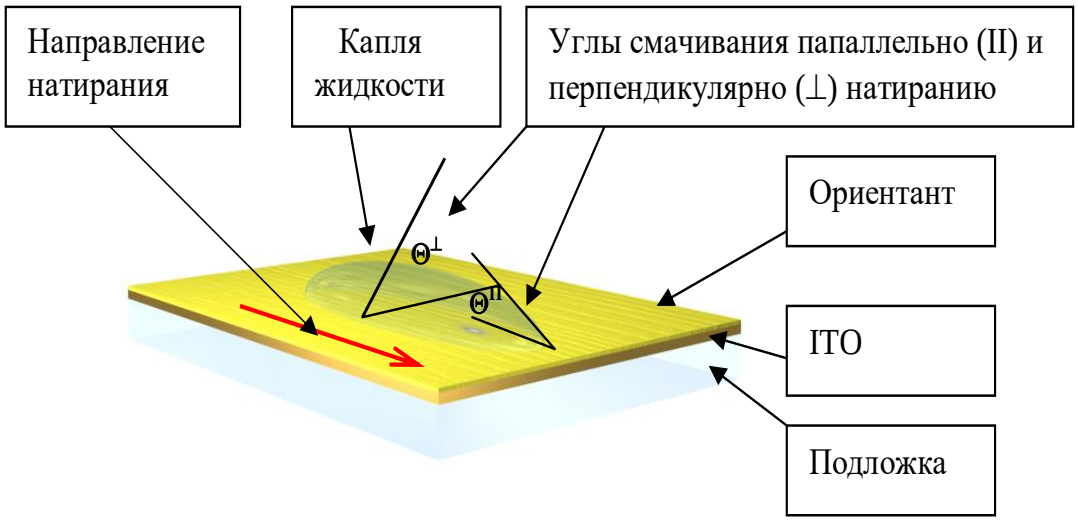


Рис. 2. Иллюстрация анизотропии формы капли смачивающей жидкости на натёртой полимерной поверхности.

В работе в качестве тестовых жидкостей использовались глицерин и α-бромнафталин, значения энергий которых приведены в таблице 1.

Методика экспериментов по определению контрастного отношения (CR) описана в работе [5].

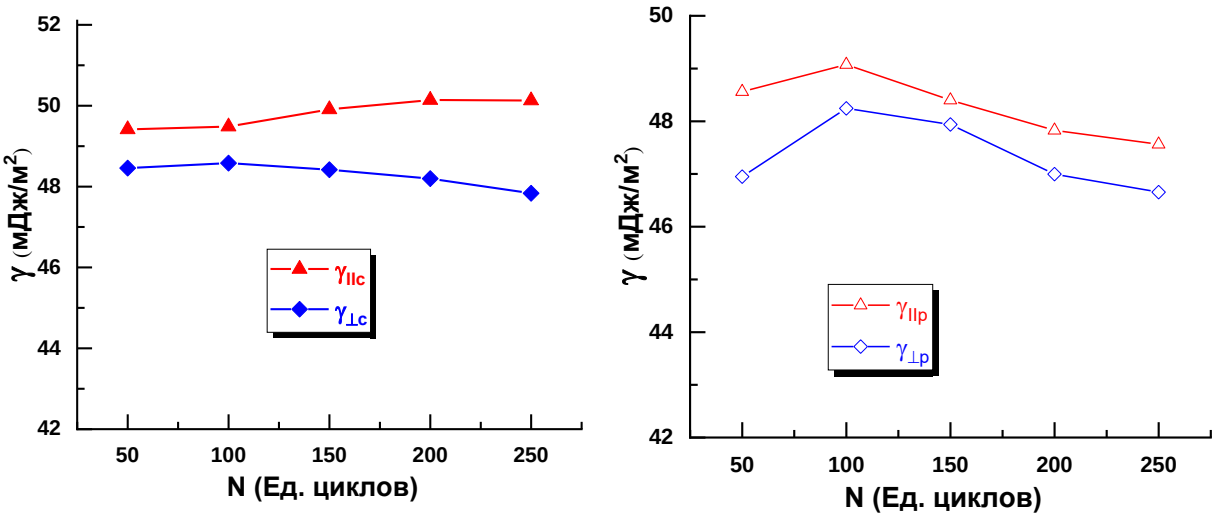
Таблица 1 – Свободные поверхностные энергии тестовых жидкостей [5].

Тестовая жидкость	Свободная поверхностная энергия, мДж/м^2		
	γ_{lv}^D	γ_{lv}^P	γ_{lv}
Глицерин	34.0	30.0	64
α-бромнафталин	44.6	0	44.6

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сформировав из каждого полимера по два типа покрытий (островковое [3] и сплошное), мы построили зависимости свободной поверхностной энергии от количества циклов придания анизотропии. Во всех экспериментах образцы натирались 50, 100, 150, 200, 250 раз каждый.

На рисунке 3 представлены зависимости свободной поверхностной энергии от количества циклов придания анизотропии для покрытия из ПВС.



а) б)

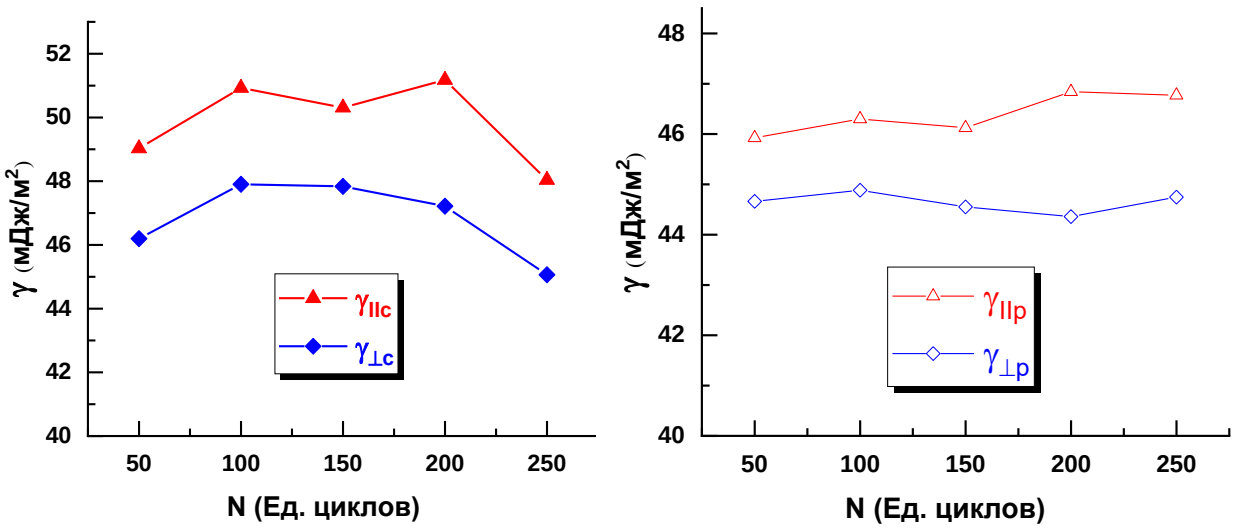
Рис. 3. Зависимость свободной поверхностной энергии покрытия из ПВС от количества циклов придания анизотропии: а) для сплошного покрытия; б) для островкового покрытия. Красные линии – по направлению натирания, синие – перпендикулярно направлению натирания.

Видно, что для сплошного покрытия анизотропия энергии увеличивается, а для разрывного анизотропия почти постоянна, но с увеличением количества натираний ее абсолютное значение убывает.

На рисунке 4 представлены зависимости свободной поверхностной энергии от количества циклов придания анизотропии для покрытия из ПА 66.

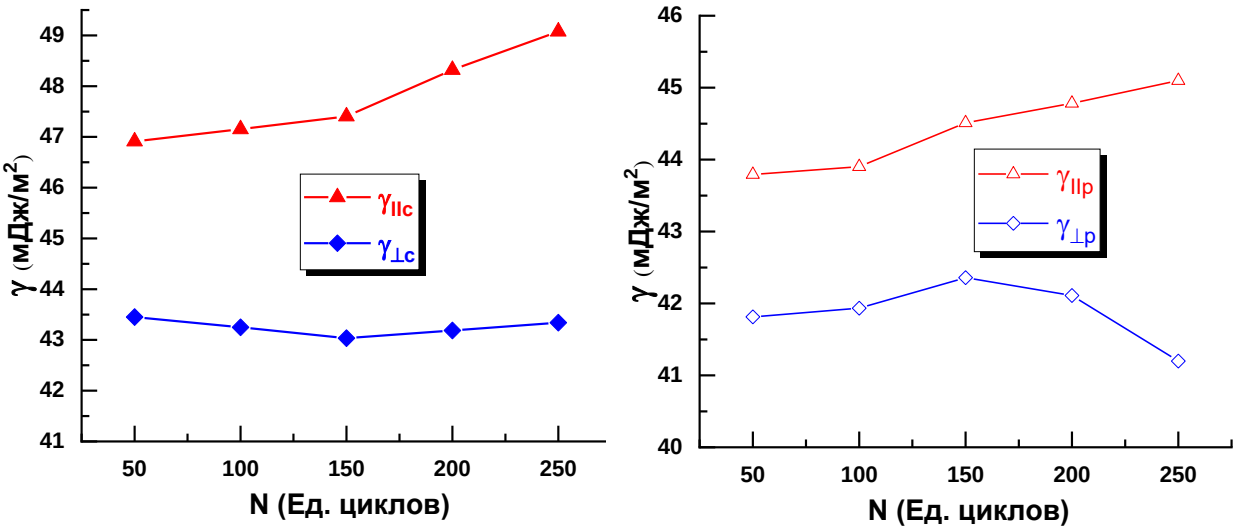
Сплошное покрытие демонстрирует почти постоянную величину анизотропии поверхностной энергии, но с изменением значения величин $\gamma_{\perp}$.и γ_{II} Для островкового покрытия анизотропия тоже почти постоянна.

На рисунке 5 представлены зависимости поверхностной энергии от количества циклов придания анизотропии для покрытия из *ПМДА-ОДА*.



а) б)

Рис. 4. Зависимость свободной поверхностной энергии покрытия из ПА 66 от количества циклов придания анизотропии: а) для сплошного покрытия; б) для островкового покрытия. Красные линии – по направлению натирания, синие – перпендикулярно направлению натирания.

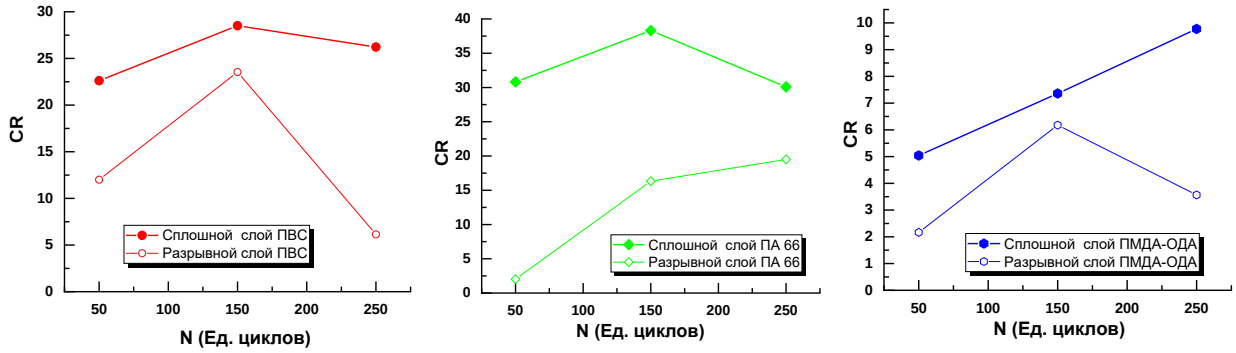


а) б)

Рис. 5. Зависимость свободной поверхностной энергии покрытия из ПМДА-ОДА от количества циклов придания анизотропии: а) для сплошного покрытия; б) для островкового покрытия. Красные линии – по направлению натирания, синие – перпендикулярно направлению натирания.

Видно, что для сплошного покрытия увеличение количества натираний ведет к увеличению абсолютной энергии и росту анизотропии, так же, как и для островкового покрытия.

Далее для всех приведенных случаев были собраны жидкокристаллические ячейки с негеликоидальным FLC 497A и измерены оптические контрасты. Результаты приведены на рисунке 6.



а) б) в)

Рис. 6. Контрастное отношение электрооптических ячеек, заполненных FLC-497 A: а) ориентирующее покрытие из ПВС; б) ориентирующее покрытие из ПА 66; в) ориентирующее покрытие из ПМДА-ОДА.

Для сплошных покрытий из ПВС и ПА 66 характерно наличие оптимума в количестве 150 натираний для достижения С*ЖК наибольшей величины контрастного отношения, что указывает на высокое оптическое качество слоя С*ЖК при данных условиях. Контрастное отношение для покрытия из ПМДА-ОДА растет. Данные результаты согласуются с результатами измерения анизотропии свободной поверхностной энергии.

Островковые покрытия, являясь более сложным обьектом, способствуют более сложному поведению контрастного отношения С*ЖК. Несмотря на наличие оптимального количества натираний для каждого случая, однозначно трактовать уменьшение оптического качества при 250 циклах придания анизотропии (натираниях) нельзя. Необходимы дальнейшие исследования адгезии островковых покрытий к ITO и морфологии поверхности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По измерениям свободной поверхностной энергии покрытий установлено, что после формирования анизотропных свойств, сплошные покрытия обладают и большей величиной поверхностной энергии, и большей её анизотропией. Ориентант из ПВС обладает наименьшей анизотропией поверхностной энергией, а ориентант из ПМДА-ОДА – наибольшей. Так же для ориентантов из ПА 66 существует оптимальное значение поверхностной

энергии и ее анизотропии при 150 циклов натираний, а покрытия из ПВС и ПМДА имеют тенденцию к плавному возрастанию анизотропии.

Установлено, что негеликоидальные ЖК лучше ориентируются на сплошных слоях ориентантов. Наилучшие результаты наблюдаются у ориентанта из ПА 66 (150 натираний, контраст 38) и ПВС (150 натираний, контраст 28.5).

Данное исследование было поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №19-52-06005 МНТИ_А и № 20-02-00746 А

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.D. Huang, E.P. Pozhidaev, V.G. Chigrinov, H.L. Cheung, Y.L. Ho, H.S. Kwok Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers Displays 25 (2004) 21–29
2. Eugene Pozhidaev, Vladimir Chigrinov, Danding Huang, Andrei Zhukov, Jacob Ho and Hoi Sing Kwok Photoalignment of Ferroelectric Liquid Crystals by Azodye Layers Japanese Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 8A, 2004, pp. 5440–5446
3. E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, Yu. P. Bobilev, V. M. Shoshin, A. A. Zhukov, A. L. Andreev, I. N. Kompanets, Li Xihua, E. E. Gukasjan, P. S. Komarov, O. A.Shadura, H. S. Kwok Passively addressed FLC display possessing an inherent gray scale and memory Journal of the SID 14/7, 2006
4. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справ. / Под ред. А, А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. - Л.: Химия, 1984. - 392
5. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: Пер. с англ. – М.:Мир, 1991. – 484.

INFLUENCE OF THE ANISOTROPY OF THE SURFACE ENERGY OF POLYMER COATINGS ON THE OPTICAL QUALITY OF NON-HELICOIDAL LIQUID CRYSTALS

A.A. Zhukovich-Gordeeva[1,2], T.P. Tkachenko[1], A.A. Zhukov[2], E.P. Pozhidaev[1,2]

[1]P. N. Lebedev Physical Institute of RAS,
(53 Leninskiy Prospekt, Moscow, Russia, 119991)
[2]Moscow Aviation Institute (National Research University),
(4 Volokolamskoe shosse, Moscow, Russia, 125993)
e-mail: a.zhukovich-gordeeva@lebedev.ru

The anisotropy of the free surface energy of polymer coatings depending on the number of cycles of anisotropy is investigated. The effect of surface energy anisotropy on the contrast ratio of a cell with a non-helicoidal smectic C* liquid crystal is reviewed.

Keywords: anisotropy of free surface energy, polyvinyl alcohol, nylon 66, polyimide, non-helicoidal smectic C* liquid crystal, contrast ratio.

ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА РЕЗОНАНСНОЙ И ТЕПЛОВОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЯХ В СХЕМЕ С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

К.Г. Казакова, А.А. Акимов, В.В. Ивахник

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С. П. Королева,
кафедра оптики и спектроскопии
443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1
e-mail: kazakova.cen@yandex.ru

Получена система дифференциальных уравнений для пространственных спектров сигнальной и объектной волн, температурных решеток при четырехволновом взаимодействии на резонансной и тепловой нелинейностях в схеме с обратной связью. Проанализированы зависимости амплитудного коэффициента отражения четырехволнового преобразователя от параметров кольцевого резонатора и интенсивности волн накачки.

Ключевые слова: четырехволновое взаимодействие, резонансная нелинейность, тепловая нелинейность, обратная связь.

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование кольцевого резонатора, реализующего обратную связь по объектной или сигнальной волнам, или по обеим волнам одновременно является одним из перспективных способов повышения эффективности четырехволновых преобразователей излучения [1]. В качестве основных характеристик для анализа эффективности четырехволновых преобразователей излучения выступают дифракционная эффективность, коэффициент отражения и т.д. Для четырехволнового преобразователя излучения на керровской, тепловой нелинейностях реализация обратной связи на объектную и сигнальную волны с помощью кольцевого резонатора позволила на порядки повысить коэффициент отражения таких преобразователей [2].

При взаимодействии излучения с реальной средой обычно несколько механизмов могут одновременно вносить заметный вклад в изменение комплексного показателя преломления. Выделение вклада каждого отдельного механизма является важной научной и практической задачей с точки зрения исследования нелинейных свойств оптических сред. Например, при четырехволновом взаимодействии в поглощающих средах, наряду с

тепловой нелинейностью существенный вклад в объектную волну может быть связан с наличием резонансной нелинейности [3].

Представляет интерес исследование влияния обратной связи, реализуемой при помощи кольцевого резонатора, на эффективность четырехволнового преобразователя излучения на тепловой и резонансной нелинейностях.

2. ВЫВОД ОСНОВНЫХ ВЫРАЖЕНИЙ

В работе обратная связь осуществлялась с помощью кольцевого резонатора, состоящего из зеркала связи и двух сферических зеркал (рис.1). Нелинейная среда с тепловой и резонансной нелинейностями располагалась между зеркалами кольцевого резонатора. Сигнальная волна заводилась внутрь резонатора через зеркало связи с коэффициентом отражения r_1. Сферические зеркала с коэффициентом отражения r_2 осуществляли перенос пространственного распределения поля с передней грани нелинейного слоя на плоскость, расположенную на расстоянии L от задней грани нелинейного слоя.

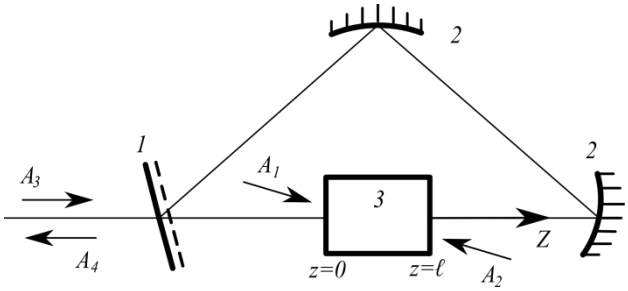


Рис. 1. Схема четырехволнового взаимодействия с обратной связью: 1 - зеркало связи, 2 - сферические зеркала, 3 – нелинейная среда.

Исходное скалярное волновое уравнение, описывающее четырехволновое взаимодействие в нелинейной среде, есть

$$\left(\nabla^2 + k^2 + \frac{2k^2}{n_0}\frac{dn}{dT}\delta T - 2ik\alpha\right)\left(A + A^*\right) = 0. \qquad (1)$$

Здесь $A = \sum_{j=1}^{4} A_j$, n_0 - среднее значение показателя преломления, k - волновое число, α - коэффициент поглощения, δT - изменение температуры, обусловленное выделением тепла при поглощении излучения.

Уравнение (1) дополняется уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \delta T + \frac{2\alpha}{\Lambda c_p \nu} I = 0. \qquad (2)$$

Здесь $I = AA^*$ - интенсивность излучения, Λ - коэффициент температуропроводности, c_p - удельная теплоемкость, ν - объемная плотность вещества.

Для двухуровневой модели резонансной среды и трехуровневой с учетом триплетного состояния коэффициент поглощения связан с интенсивностью излучения выражением

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + bI}, \qquad (3)$$

где α_0 - начальный коэффициент поглощения, b - параметр, представляющий собой комбинацию сечений поглощения и скоростей релаксации между энергетическими состояниями резонансной среды.

Будем рассматривать четырехволновое взаимодействие в приближении заданного поля по волнам накачки $\left(\left|A_{3,4}\right|^2 << \left|A_{1,2}\right|^2\right)$ и малого коэффициента отражения $\left(\left|A_4\right|^2 << \left|A_3\right|^2\right)$.

При малом коэффициенте отражения учитывается динамическая решетка, возникающая при интерференции первой волны накачки и сигнальной волны, т. е

$$I = I_0 + A_1 A_3^* + A_1^* A_3,$$

где $I_0 = A_1 A_1^* + A_2 A_2^* = I_1 + I_2$.

Дифференциальное уравнение для комплексной амплитуды объектной волны по толщине нелинейного слоя, будет иметь вид:

$$\frac{d\tilde{A}_4'}{dz} = \frac{ik}{n_0}\frac{dn}{dT}\delta\tilde{T}_{31}\tilde{A}_{20}^0 \exp\left[-i\left(k_{2z} - k_{4z}\right)z\right] - \frac{\alpha_0 b \tilde{A}_{10}^0 \tilde{A}_{20}^0 \tilde{A}_3'^* \exp\left[-2C_1(z)\right]\exp\left[-i\Delta z\right]}{\left(1 + bI_0\right)^2}, \qquad (4)$$

где $\tilde{A}_{10}^0 = \tilde{A}_1(z=0)$, $\tilde{A}_{20}^0 = \tilde{A}_2(z=\ell)$, $\delta\tilde{T}_{31}$ - пространственный спектр температурной решетки, $\Delta = k_{1z} + k_{2z} - k_{3z} - k_{4z}$ - проекция волновой расстройки на ось Z, $C_1(z) = \int_0^z \frac{\alpha_0}{1 + bI_0(z_1)} dz_1$.

В параксиальном приближении при распространении волн накачки вдоль оси Z имеем

$$k_{1z} - k_{3z} = \frac{\kappa^2}{2k}, k_{2z} - k_{4z} = -\frac{\kappa^2}{2k}, \Delta = 0,$$

где к – пространственная частота.

При расположении нелинейной среды внутри кольцевого резонатора граничные условия на спектры сигнальной и объектной волн есть:

$$\tilde{A}_3'(\kappa, z=0) = \sqrt{1-r_1}\,\tilde{A}_{30}(\kappa) + \\ + \sqrt{r_1 r_2}\exp\left(-i\Delta_0 + i\frac{\kappa^2}{2k}L\right)\exp\{-C(\ell)\}\,\tilde{A}_3'(\kappa, z=\ell), \quad (5)$$

$$\tilde{A}_4'(\kappa, z=0)\sqrt{r_1 r_2}\exp\left(-i\Delta_0 + i\frac{\kappa^2}{2k}L\right)\exp\{-C(\ell)\} = \tilde{A}_4'(\kappa, z=\ell), \quad (6)$$

где $\tilde{A}_{30}(\kappa)$ – пространственный спектр сигнальной волны в плоскости $z=0$ при отсутствии кольцевого резонатора, Δ_0 – постоянный фазовый набег, $C(\ell) = \int_0^{\ell}\left(\frac{ik}{n_0}\frac{dn}{dT}\delta T_0(z_1) + \frac{\alpha_0}{1+bI_0(z_1)}\right)dz_1$, δT_0 - медленно меняющаяся составляющая температуры.

Граничные условия на спектры температурных решеток записывались из условия неизменности температуры на гранях нелинейного слоя.

Выражение для пространственного спектра сигнальной волны принимало вид

$$\tilde{A}_3'(\kappa, z) = \sqrt{1-r_1}\,\tilde{A}_{30}(\kappa)\left\{1 - \sqrt{r_1 r_2}\exp\left(-ikL + i\frac{\kappa^2}{2k}L\right)\exp\left[-C(\ell)\right]\right\}^{-1}.$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента отражения четырехволнового преобразователя $R = \left|\frac{\tilde{A}_4(\kappa=0, z=0)}{\tilde{A}_{30}^*}\right|$ от коэффициента отражения зеркала связи при условии компенсации фазового набега, возникающего вследствие самовоздействия волн накачки.

С увеличением r_1 коэффициент отражения четырехволнового преобразователя вначале возрастает, достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля. С ростом коэффициента отражения сферических зеркал r_2 максимум коэффициента отражения четырехволнового преобразователя увеличивается. При определенных значениях r_2

коэффициент отражения четырехволнового преобразователя излучения становится в 3-5 раз больше, чем при отсутствии обратной связи.

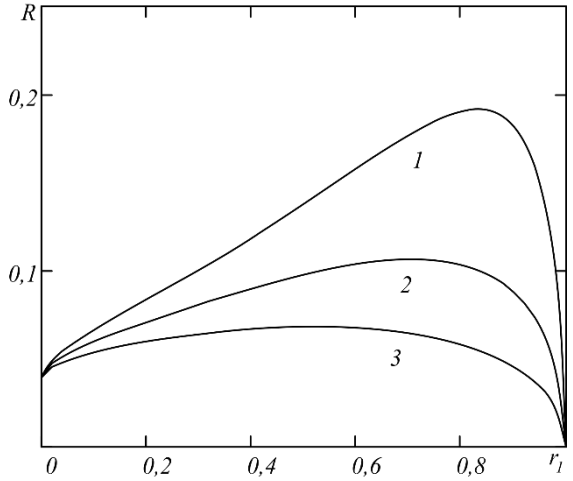


Рис.2. Зависимость коэффициента отражения четырехволнового преобразователя излучения от коэффициента отражения зеркала связи при $\alpha\ell = 0.1$, $k\ell = 5\cdot 10^3$, $r_2 = 0.7\,(1); 0.5\,(2); 0.3\,(3)$, $bI_{10} = 0.2$,

$$\frac{1}{n_0}\frac{dn}{dT}\frac{\ell}{b\Lambda c_p \nu} = 5\cdot 10^{-3}.$$

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента отражения четырехволнового преобразователя от нормированной интенсивности волн накачки при условии компенсации фазового набега, возникающего вследствие самовоздействия волн накачки (кривая 1) и при сопряжении передней и задней граней нелинейного слоя (кривая 2).

При заданном значении параметра $g = \frac{1}{n_0}\frac{dn}{dT}\frac{\ell}{b\Lambda c_p \nu}$, характеризующего соотношение между тепловой и резонансной нелинейностями, как в случае компенсации фазового набега, возникающего вследствие самовоздействия волн накачки, так и при сопряжении граней нелинейного слоя, коэффициент отражения при наличии обратной связи больше, чем при отсутствии обратной связи (кривая 3).

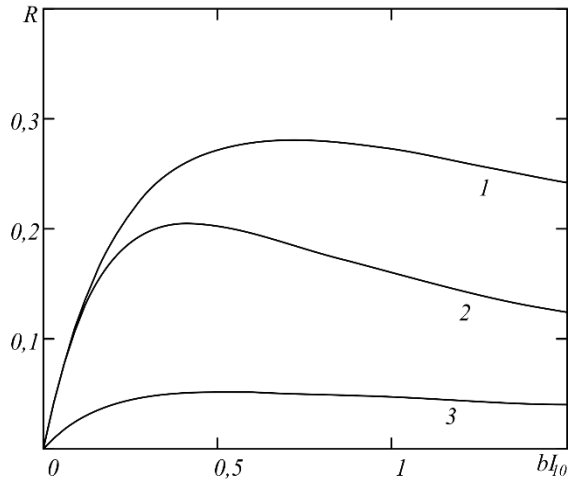


Рис.3. Зависимость коэффициента отражения четырехволнового преобразователя излучения от нормированной интенсивности волн накачки при $\alpha\ell = 0.1$, $k\ell = 5\cdot 10^3$, $r_1 = 0.8\,(1,2)$, $r_2 = 0.7\,(1,2)$, $r_1 = r_2 = 0\,(3)$, $\dfrac{1}{n_0}\dfrac{dn}{dT}\dfrac{\ell}{b\Lambda c_p \nu} = 5\cdot 10^{-3}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено дифференциальное уравнение для комплексной амплитуды объектной волны при четырехволновом взаимодействии на резонансной и тепловой нелинейностях в схеме с обратной связью при малом коэффициенте отражения;

2. При наличии обратной связи по объектной и сигнальной волнам коэффициент отражения четырёхволнового преобразователя излучения на резонансной и тепловой нелинейностях в 3-5 раз больше, чем в отсутствии обратной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Ивахник, Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии. // Самара: Самарский университет, 2010, 246 с.

2. А.А. Акимов, С.А. Гузаиров, В.В. Ивахник, Качество преобразования излучения при четырехволновом взаимодействии на тепловой нелинейности с учетом обратной связи. // Компьютерная оптика, 2021, Т.45, № 5, с. 667-672.

3. M. A. Majles Ara, Mehrabani S, Malekfar R. Phase conjugation using four-wave mixing in fast green FCF dye – doped gelatin film. // Advances in Nonlinear Optics. 2009. V.2009. P. 1-5.

FOUR-WAVE MIXING ON RESONANT AND THERMAL NONLINEARITIES IN THE SCHEME WITH FEEDBACK

K.G. Kazakova, A.A. Akimov, V.V. Ivakhnik

Samara National Research University,
Optics and Spectroscopy department
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
e-mail: kazakova.cen@yandex.ru

The system of differential equations for the spatial spectrums of signal and object waves, temperature gratings under four-wave mixing on resonant and thermal nonlinearities in the scheme with feedback has been obtained. The dependences of the amplitude reflection coefficient of a four-wave converter on the parameters of a ring-type resonator and the pump intensity have been analyzed.

Keywords: four-wave mixing, resonant nonlinearity, thermal nonlinearity, feedback.

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИИ МЕТИНОВОГО РАДИКАЛА (CH) С МОЛЕКУЛОЙ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ (HCN)

Л.И. Крикунова[1,2], А. Николаев[1,2], Д.П. Порфирьев[1,2]

[1]Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
[2]Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221
e-mail: lubov_markova@inbox.ru

Исследована реакция взаимодействия метинового радикала CH с молекулой синильной кислоты HCN. Наиболее вероятный механизм взаимодействия приводит к получению молекулы (H_2) или атома водорода (H) в качестве продуктов, а также циклических и линейных радикалов, интересных для дальнейшего изучения. Полученный механизм течения реакции даёт возможность говорить о возможности получения в реакциях с нитрилами строительных блоков цепочек ДНК в условиях холодного космоса. Найдены геометрии, частоты колебаний, энергии нулевых колебаний и значения относительных потенциальных энергий для всех реагентов, продуктов, промежуточных состояний и соединяющих их переходных состояний с использованием методов квантовой химии.

Ключевые слова: метиновый радикал, синильная кислота, оптимизация геометрии, поверхности потенциальной энергии.

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач современной астрофизики является изучение механизмов образования химических соединений в условиях космоса Наибольший интерес представляют реакции метинового радикала (CH) с атомами углерода, кислорода, водорода и азота, так как в ряде случаев приводят к образованию органических соединений. Данная работа посвящена исследованию азотсодержащих соединений. Спутник Сатурна Титан – объект Солнечной системы, атмосфера которого на 98% состоит из азота [1]. Под воздействием солнечного ветра молекулы азота и метана в атмосфере Титана разлагаются на ионы или углеводородные радикалы. Эти фрагменты образуют сложные органические соединения азота, углерода, в том числе ароматические

соединения.[2] Это обуславливает возможность появления нитрилов, формально являющихся С-замещенными производными синильной кислоты HC≡N. Так же наличие азотистых соединений взаимодействующих с метиновым радикалом можно наблюдать в межзвездных молекулярных облаках. Потенциально молекулы, содержащие азот, могут образовывать циклические соединения, лежащие в основе сложных биологических молекул, в частности в цепочках ДНК.

Целью данной работы является поиск оптимальных путей течения реакции молекулы синильной кислоты с метиновым радикалом. К основным задачам относится изучение вероятных путей реакций, оптимизация геометрий реагентов, продуктов, промежуточных и переходных состояний систем (барьеров), нахождение относительных энергий для всех найденных изомеров при помощи квантово-механических расчетов высокого уровня, позволяющих обеспечить химическую точность получаемых относительных энергий (1 ккал/моль).[3]

2. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты в программном пакете Gaussian 09 реализованы методом теории функционала плотности совместно с формализмом Кона – Шэма (wb97xd), в рамках которого задача об описании нескольких взаимодействующих частиц в статическом внешнем поле сводится к более простой задаче о независимых частицах, которые движутся в некотором эффективном потенциале [4,5]. Эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, обменное взаимодействие и электронную корреляцию. Такие взаимодействия представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона – Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса – Ферми, и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

Метод wb97xd был использован для оптимизации геометрии, расчета колебательных частот, выявления всех стационарных точек на пути реакции. Расчёты проводились с использованием корреляционно согласованного базисного набора Данинга cc-pvtz с трижды расщепленными валентными орбиталями с добавлением поляризационных d и f функций. Контрактация

атомных орбиталей базисного набора для атомов задействованных в исследуемых реакциях представлена в таблице 1 [6].

Таблица 1 – Функции валентной поляризации атомов

Атом	Функции, cc-pvtz	Функции, cc-pvqz
H	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f
C, N	4s, 3p, 2d, 1f	5s, 4p, 3d, 2f, 1g

Значения энергий продуктов, реагентов и переходных состояний получены с использованием метода связанных кластеров CCSD(T)-F12 с базисными наборами cc-pvtz и cc-pvqz с химической точностью около 1 ккал/моль [6, 7]. При этом использовались оптимальные геометрии и частоты, рассчитанные методом wB97xd. Использована схема экстраполирования к бесконечному базису (CBS) по значениям энергий E_1=E(CCSD(T)-F12/cc-pvtz-f12) и E_2=E(CCSD(T)-F12/cc-pvqz-f12) согласно формуле $E(CBS)=E_1+0{,}69377(E_1–E_2)$.

На последнем этапе теоретического исследования произведён расчет констант скорости реакции, зависящих от энергии молекулярных соединений. Подход Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ) позволяет определить значения констант для каждого шага реакции [8, 9]. Константы скорости представлены в виде функций внутренней энергии каждого интермедиата и переходного состояния. Внутренняя энергия представляется из себя сумму энергий столкновения и химической активации. Расчет констант скоростей произведен в пределе нулевого давления, полученные значения используются для вычисления коэффициентов ветвления продуктов реакций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Реагенты, интермедиаты, переходные состояния и продукты отображены на ППЭ (рисунок 1). Все энергии представлены в ккал/моль с точностью до десятых. Значение энергии реагентов принято 0 ккал/моль, все остальные энергии были рассчитаны относительно энергии реагентов Высокая реакционная способность метинового радикала способствует тому, что образование первоначальных интермедиатов w1-w4 происходит безбарьерно. В качестве продуктов реакции возможны атом или молекула водорода.

В результате присоединения метинового радикала к атому азота молекулы HCN образуется начальный интермедиат w3 с энергией 1,8 ккал/моль. Присоединение радикала CH к атому углерода приводит к

образованию интермедиата w4, с энергией –53 ккал/моль. В результате присоединения метинового радикала к тройной связи C≡N синильной кислоты образуется циклический интермедиат w2, с энергией –50,4 ккал/моль. Интермедиат w1 (–104,5 ккал/моль) может быть образован в результате внедрения метинового радикала в связь C-H, причем в результате образования w1 атом водорода присоединяется к атому углерода. Аналогично в результате внедрения в связь C-H радикала может быть образован интермедиат w10, где атом водорода смещается в сторону атома азота.

На следующем шаге были рассмотрены переходные состояния и получены продукты реакции p1 – p8. Трехчленное циклическое соединение p2 и молекула водорода с суммарной энергией 6,7 ккал/моль получен в результате отрыва атомов водорода от интермедиата w2 в результате преодоления переходного состояния b23 с энергией 7,0 ккал/моль.

Так же в случае разрыва C-C связи у интермедиата w2 возможно образование промежуточного интермедиата w3 с энергией –41,8 ккал/моль, через переходное состояние b1 с энергией –0,4 ккал/моль, и последующий переход к продуктам p5 с энергией 22,5 ккал/моль через переходное состояние b20 с энергией 23,6 ккал/моль.

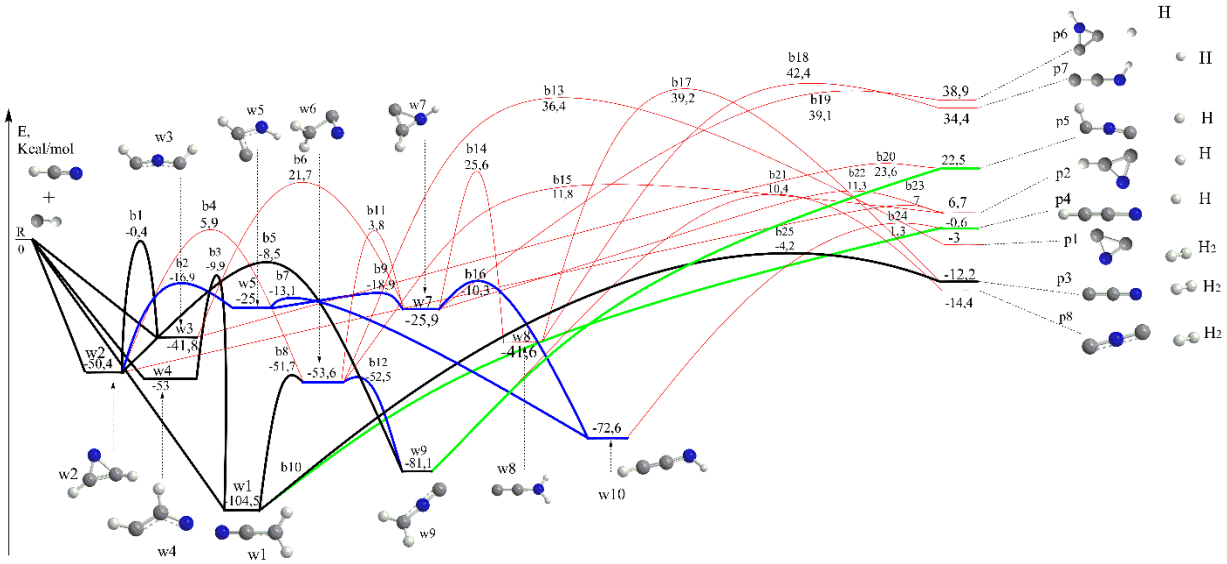


Рисунок 1 – Поверхность потенциальной энергии CH + HCN

Смещение одного из атомов водорода интермедиата w2 на соседний углерод приводит к разрыву C-N связи через переходное состояние b4 с энергией 5,9 ккал/моль и получению интермедиата w6 с энергией –53,6 ккал/моль. Для интермедиата w6 возможны отрывы атома и молекулы водорода с последующим замыканием цикла: продукт p2 (6,7 ккал/моль) через переходное состояние b15 (11,8 ккал/моль) и продукт p1

(–3 ккал/моль) через переходное состояние b13 (36,4 ккал/моль). Так же интермедиат w6 участвует в реакции изомеризации, через переходное состояние b12 (–52,5 ккал/моль) с получением интермедиата w9 с энергией –81,1 ккал/моль. Отрыв атома и молекулы водорода от интермедиата w9 приводят к образованию линейных продуктов – p5 (22,5 ккал/моль) через переходное состояние b27 и p8 (–14,4 ккал/моль) через переходное состояние b21 с энергией 10,4 ккал/моль. Продукт p8 обладает самым низким значением энергии относительно реагентов.

Расчеты коэффициентов ветвления показали, что при абсолютном преобладании интермедиата w1 в реакции HCN + CH в большей степени теория РККМ показывает преобладание продукта p4 (68,2%) и в меньшей степени p3 (31,8%). Преобладание концентраций интермедиатов w2-w4 при расчёте констант скоростей реакции ведет к аналогичному результату. Это связано со слишком большими значениями энергии барьеров, получить которые невозможно при низких температурах в условиях глубокого космоса. В Соответствии с расчетами в теории РККМ построена ППЭ соответствующая начальным условиям реакции (рисунок 2). В таблице 2 представлены результаты расчетов констант скоростей реакции.

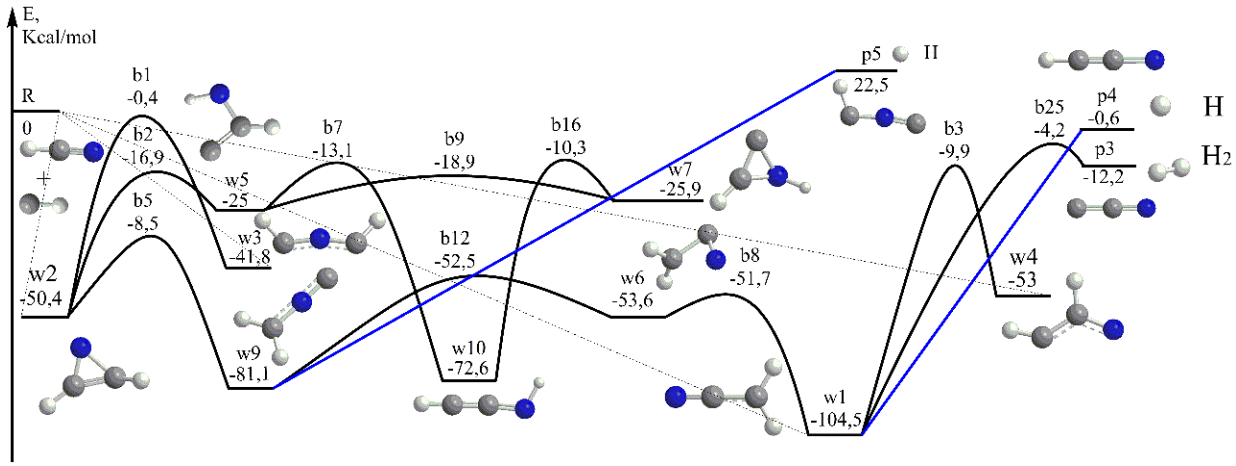


Рисунок 2 – Детектирование поверхности потенциальной энергии CH + HCN в пределе нулевого давления

Таблица 2. Константы скоростей реакции

Шаг реакции	c^{-1}	Шаг реакции	c^{-1}	Шаг реакции	c^{-1}	Шаг реакции	c^{-1}	Шаг реакции	c^{-1}
w1->p4	1.84E+10	w5->w7	7.90E+12	w3->w2	6.78E+09	w8->p7	0.00E+00	w5->w2	3.03E+12
w7->w10	1.89E+12	w7->w5	5.82E+12	w2->p2	6.41E+08	w3->w7	4.72E+03	w6->w9	6.51E+13
w10->w7	2.35E+09	w6->p1	0.00E+00	w3->p5	0.00E+00	w7->w3	1.29E+05	w9->w6	9.73E+11
w2->w6	1.59E+09	w6->w7	2.28E+09	w7->p2	3.96E+08	w2->w9	1.76E+11	w4->w1	1.78E+10
w6->w2	9.20E+08	w7->w6	2.55E+10	w7->w8	0.00E+00	w9->w2	1.52E+09	w1->w4	1.16E+09
w1->w6	5.51E+11	w7->p6	0.00E+00	w8->w7	0.00E+00	w9->p8	4.95E+06	w1->p3	8.57E+09
w6->w1	2.65E+13	w2->w3	1.43E+10	w8->p3	0.00E+00	w2->w5	6.91E+11	w6->p2	1.41E+07

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для реакции молекулы синильной кислоты HCN и радикала CH в ходе анализа были найдены различные промежуточные и переходные состояния, продукты реакции первоначальной системы; оптимизированы их геометрии с помощью гибридного метода функционала плотности. На основе полученных данных построена поверхность потенциальной энергии. В пределе нулевого давления с использованием подхода РРКМ определены значения констант скорости для каждого шага реакции. Таким образом продукт p8, обладающий наименьшей возможной энергией не является преобладающим в силу того, что энергия, требующаяся для совершения перехода слишком высока.

Работа в СФ ФИАН выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2021-597 «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. X.Gu, Y.S. Kim, R.I. Kaiser, A.M. Mebel, M.C. Liang, Y.L. Yung // Chemical dynamics of triacetylene formation and implications to the synthesis of polyynes in Titan's atmosphere // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of AmericaV. 106, – I. 38, – 2009, – P. 16078-16083
2. R.I. Kaiser, A.M. Mebel, V.V. Kislov, S.J. Klippenstein, L.B. Harding, M.C. Liang, and Y.L. Yung. // A crossed molecular beams study on the formation of the exotic cyanoethynyl radical in titan's atmosphere x. Gu1, / astrophysical journal V. 701, – i 2, – 2009, – p. 1797-1803
3. Zhang J., Valeev E.F., Prediction of Reaction Barriers and Thermochemical Properties with Explicitly Correlated Coupled-Cluster Methods: A Basis Set Assessment. // J. Chem. Theory Comput., 2012, v. 8, p. 3175-3186
4. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M. and others // http://www.molpro.net.
5. Chai J.-D. and Head-Gordon M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections / J.-D. Chai and M. Head-Gordon // Physics Chemical Journal. – 2008. – 10. – P.6615–6620.
6. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals / J.-D. Chai and M. Head-Gordon // Physics Chemical Journal. – 2008. 128 – 084106.
7. Frenklach M. Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames // PCCP. - 2002. - № 4. - P. 2028−2037.
8. Frisch, M.J. Gaussian 09, revision B.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. // Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. − 2010.
9. Schuchardt K.L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – T. 47, № 3. – C.1045–1052.

POTENCIAL ENERGY SURFACE FOR METHINIC RADICAL (CH) WITH A MOLECULE OF SYNYLIC ACID (HCN) REACTION

L.I. Krikunova[1,2], A. Nikolaev[1,2], D.P. Porfirev[1,2]

[1]Samara National Research University,
Russia, Samara, Moskovskoye shosse, 34, 443086
[2]Lebedev Physical Institute, Samara Branch,
Russia, Samara, Novo-Sadovaya str., 221, 443011
e-mail: lubov_markova@inbox.ru

In this work, the reaction of interaction of the methyne radical CH with the hydrocyanic acid molecule HCN was investigated. The most probable mechanism of interaction leads to the production of a molecule (H2) or a hydrogen atom (H) as products, as well as cyclic and linear radicals, interesting for further study. The resulting mechanism of the course of the reaction makes it possible to speak about the possibility of obtaining building blocks of DNA chains in reactions with nitriles in the conditions of cold space. Geometries, vibration frequencies, zero-point vibrational energies and values of relative potential energies for all reagents, products, intermediate states and transition states connecting them are found using the methods of quantum chemistry.

Keywords: Key words: methyne radical, hydrocyanic acid, optimization of geometry, potential energy.

МАГНИТНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

А.А. Лактионов, О.М. Алыкова, А.В. Рыбаков, В.В. Смирнов

Астраханский Государственный Университет
(414056 г.Астрахань ул. Татищева, 20а)
e-mail: asu@asu.edu.ru

Работа посвящена одному из возможных решений человеческой проблемы 21-го века – противодействию онкологическим заболеваниям, в работе рассматривается, возможный вариант решения проблемы методом использования доставки лекарства при помощи магнитных нано-контейнеров.

Ключевые слова: магнит, оптика, биофизика, медицина, физика.

1. ВВЕДЕНИЕ

Об актуальности исследований в направлении использования гипертермии в лечении онкологических заболеваний впервые заговорили еще в начале 20 века. Гипертермия является защитной реакцией при инфекциях или других поражениях, угрожающих здоровью человека. Нормальной температурой тела человека принято считать 36,6 °С[1]. Гипертермия возникает при нарушении баланса тепла в организме человека в результате внутренних реакций, таких, как потоотделение, увеличенное кровообращение. Гипертермию можно индуцировать, увеличивая температуру внешней среды вокруг человеческого тела и блокируя его теплоотдачу.

В 21 веке предложен ряд методов лечения различных заболеваний, в частности, онкологических, с помощью местной и общей контролируемой гипертермии. При нагреве организма человека выше 41-42 °С в теле человека наступают различные нарушения. При большем повышении температуры в теле человека происходит нарушение функций белков. Наибольшее внимание в данном направлении привлекают методы местной гипертермии, например, с использованием ферромагнетиков. Многие из них находятся либо в стадии разработки, либо клинических или лабораторных испытаний в исследовательских и медицинских центрах.

Наиболее перспективным является сочетание доставки лекарств с помощью липосом в комбинации с наночастицами ферритов. Высвобождение лекарств возможно проводить нагревом частиц переменным магнитным полем. Локальную температуру в этом случае можно задать наиболее точно,

подобрав химический состав, структуру феррита, чтобы получить необходимую температуру Кюри. Для магнитной гипертермии частицы должны обладать высокой SAR (specific absorption rate) позволяющей им быстро нагреваться в переменном магнитном поле. Исследование скорости поглощения электромагнитной энергии наночастичами магнитной жидкости SAR – является важным для паспортизации препаратов[2-3]**.**

Цель работы: Рассмотреть возможность применения магнитных частиц для точечной доставки лекарства и его местного применения.

Задачи:

1) Изучить теоретический материал по данной тематике;
2) Исследовать возможность нагрева полученной магнитной жидкости в переменном магнитном поле.

2. ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Свойства магнитных частиц

Магнитные наночастицы обладают рядом отличительных свойств:

1) магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряженности внешнего магнитного поля;

2) намагниченность ферромагнетиков сохраняется и после снятия внешнего поля, причем зависимость магнитной индукции от напряжения имеет характерный вид, называемый петлей гистерезиса;

3) мелкий размер частиц позволяет им проникнуть в расширенные сосуды находящиеся около опухоли, диаметр которых 150÷300 нанометров, что достаточно для проникновения материала.

Характеристики нагрева под действием внешнего переменного магнитного поля зависят от физико-химических характеристик магнитных наночастиц, которые влияют на магнитные свойства, процессы релаксации и гистерезисные потери. На характеристики магнитной гипертермии наночастиц влияют такие физико-химические характеристики как: химический состав, их структура, размеры магнитных ядер, размеры частиц и свойства среды, в которой растворены частицы, а так же частота и амплитуда создаваемого магнитного поля [4].

Во время проведения работы использовались частицы ферритов ПЖР (порошок железный распыленный) по ГОСТ 9849 - 86 произведённые распылением. Порошки из расплавов металлов и сплавов производятся различными способами. Оптимальным является распыление сжатым воздухом, применимость этого метода ограничивается только температурой

плавления распыляемого материала, и возможностью получения достаточно чистого порошка из склонных к окислению материалов. Распыляя синтетический чугун сжатым воздухом получают частицы размером менее 20 микрометров покрытые оксидной плёнкой, далее полученные гранулы обезвоживают окусковывают и измельчают, а затем усредняют по размерам. В производстве железного порошка так же применяются раскислители (кремний, марганец) для снижения содержания кислорода в полученном материале [5].

2.2. Установки для получения переменного магнитного поля необходимых параметров и магнитной жидкости

Установка для первого эксперимента состоит из кюветы с суспензией, содержащей магнитные частицы (магнитной жидкости на основе декстрана или глицерина), системы измерения температуры (термопары подключенной к мультиметру) и системы генерации и контроля магнитного поля (катушек, соединительных проводов, лабораторного источника питания с возможностью регулировки напряжения и силы тока).

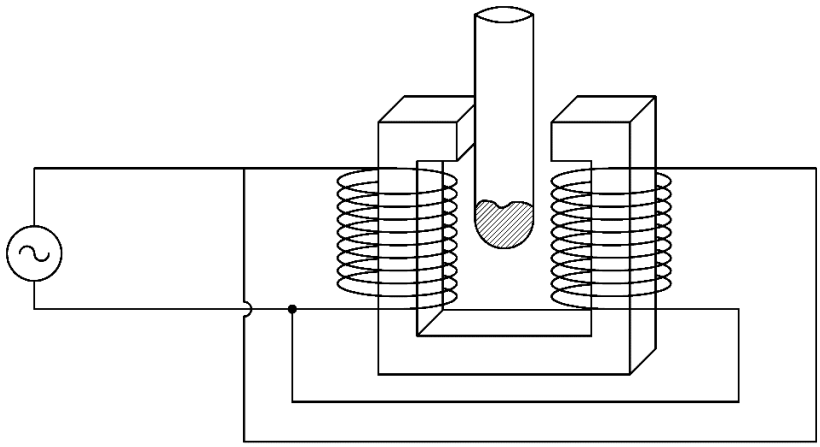


Рис. 1. Схема первого эксперимента

Для проведения второго эксперимента использовались катушки с параметрами: максимальным током I_{max} = 2A, индуктивностью 9mH. Схемы для первого и второго экспериментов представлены на рисунках 1,2.

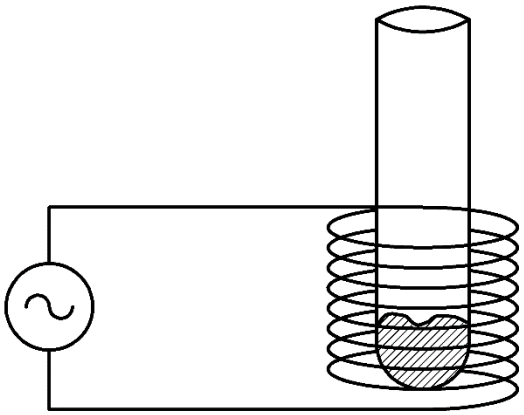


Рис. 2. Схема второго эксперимента

В качестве основы для магнитной жидкости изначально предлагалось выбрать реополиглюкин. Он представляет собой декстран с молекулярной массой от 30000 до 40000 - 10 г, натрия хлорид - 0,9 г, и воду для инъекций - до 100 мл.). На образцах, использующих эту основу, были проведены эксперименты по индукционному нагреву.

Дополнительные эксперименты были проведены с использованием глицерина. Это решение было обусловлено желанием повысить вязкость получаемого для эксперимента раствора и увеличить время осаждения частиц.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В первом эксперименте на катушки подавалось синусоидальное напряжение амплитудой от 2 до 15 В при токе 5 А от генератора переменного источника питания. Частота переменного тока - 50 Гц. Измерения температуры проводились с использованием термопары ETP-02A, предназначенной для работы в диапазоне -50… +400°C подключённой к мультиметру.

Образцы магнитных жидкостей были помещены в переменное магнитное поле. Эксперименты проводились в комнате с низкой влажностью при температуре 25 градусов Цельсия, что исключало побочное действие окружающей среды на нагрев. Действие переменного магнитного поля оказывалось на протяжении 20 минут при каждом отдельном измерении с разными показателями напряжения. Согласно проведенным ранее исследованиям и проведенному анализу работ на данную тематику, максимальная эффективность нагрева переменным магнитным полем достигается при значениях 4-5 А/м при условии соблюдения критерия Брезовича [6]. Второй проводимый эксперимент отличался от первого

помещением магнитной жидкости внутрь катушки. Это позволило увеличить эффективность магнитного поля при тех же значениях силы тока. Материал для приготовления магнитной жидкости должен обладать низкой токсичностью и возможностью быстрого вывода из организма, его разложения.

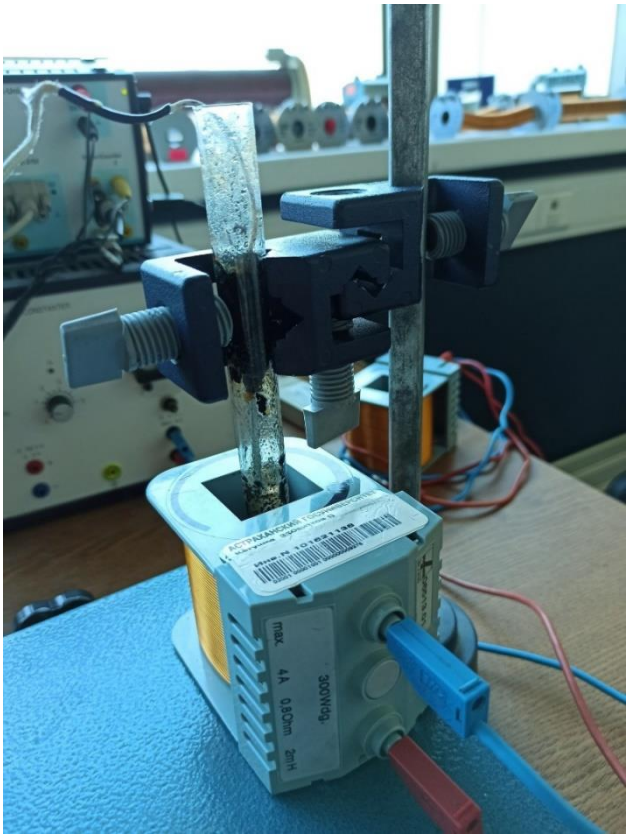


Рис. 3. Установка для проведения второго эксперимента

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований при использовании двух параллельно подключенных катушек и магнитной жидкости на основе декстрана, нагреть частицы при заданном напряжении и силе тока не удалось, в случае со вторым экспериментом, проведенным с использованием магнитной жидкости на основе глицерина, результат оказался мал - 1-1,5 градуса Цельсия. При использовании максимально возможных параметров экспериментального оборудования, благодаря большей вязкости и времени осаждения частиц (260 секунд), был получен лучший результат.

Произведенные на практике опыты показали свою возможную эффективность, в планируемом экспериментальном исследовании с учетом предыдущего опыта, предполагается увеличить мощность магнитного переменного поля и уменьшить размер полученных наночастиц феррита. Что позволит увеличить время осаждения и сделать раствор более равномерным,

что, в свою очередь, позволит увеличить нагрев получаемой магнитной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оппенхейм Майкл. Энциклопедия мужского здоровья. — «Крон-Пресс», 1997. — 352 с.
2. Кузнецов В. Д., Брусенцова Т.Н., Никифоров В.Н., Брусенцов Н.А., Данилкин. М.И. Температурные зависимости намагниченности препаратов для магнитной гипертермии. Известия ВУЗов, серия Физика, 2005, 48, №. 2, СС. 47...52.
3. Brusentsova T N., Brusentsov N A., Kuznetsov V D., Nikiforov V N. Synthesis and investigation of magnetic properties of Gd-substituted Mn-Zn ferrite nanoparticles as a potential low-TC agent for magnetic fluid hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2005, 293, PP. 298...302.
4. Rosensweig, Ronald. (2002). Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 252. 370-374.
5. https://uralatom.com/catalog/zheleznye_poroshki/pzhr
6. I.A.Brezovich, Med. Phys. Monogr. **16**, 82–111 (1988).
7. М. Бекович и А. Хамлер, «Определение эффекта нагрева магнитной жидкости в переменном магнитном поле», в *IEEE Transactions on Magnetics* , vol. 46, февраль 2010 г, стр. 552-555.

MAGNETIC NANO-CONTAINERS FOR TREATMENT OF ONCOLOGICAL DISEASES

A.A. Laktionov, O. M. Alykova, A.V. Rybakov, V.V. Smirnov

Astrakhan State University
(414056 Astrakhan, Tatishcheva st., 20a)
e-mail: asu@asu.edu.ru

The work is devoted to one of the possible solutions to the human problem of the 21st century - to counteract cancer, in the work is considered a possible solution to the problem by the method of using drug delivery using magnetic nano-containers.

Key words: magnet, optics, biophysics, medicine, physics.

НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПРОЗРАЧНОМ РАСТВОРЕ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ ЗЕМЛИ

А.Д. Ремзов, М.В. Савельев

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
(443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1)
e-mail: remzov1998@mail.ru

Проведен анализ временной зависимости пространственного спектра объектной волны при четырехволновом взаимодействии в прозрачном растворе наночастиц. Показано, что существует оптимальное время записи динамических решеток, при котором ширина провала в модуле пространственного спектра объектной волны минимальна. Это время монотонно уменьшается с ростом эффективной массы наночастиц, растворенных в прозрачной жидкости.

Ключевые слова: четырехволновое взаимодействие, прозрачный раствор наночастиц, поле тяжести Земли.

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание мощных лазерных систем с расходимостью, близкой к дифракционной, является одной из важнейших задач лазерной физики [1]. Однако при прохождении через неоднородную среду (активную среду лазера, турбулентную атмосферу и т.д.) излучение приобретает фазовые искажения, которые необходимо скомпенсировать. Для выполнения этой задачи могут быть использованы различные адаптивные системы, например, на основе четырехволновых преобразователей излучения (ЧПИ), осуществляющих обращение волнового фронта сигнальной волны. При этом важно знать степень соответствия пространственно-временных структур сигнальной волны и волны с обращенным волновым фронтом (объектной волны) [2].

Нерезонансный характер нелинейности многокомпонентных сред, таких как суспензии, эмульсии, коллоидные растворы, позволяет реализовать ЧПИ с использованием широкого диапазона длин волн и, в ряде случаев, малых интенсивностей излучения, падающего на ЧПИ [3].

В работе [4] проведен анализ пространственно-временной структуры объектной волны, генерируемой ЧПИ на основе прозрачной суспензии

наночастиц. При этом не учитывалась сила тяжести, действующая на частицы. Однако в статье [5] показано, что учет этой силы приводит к существенному влиянию на эффективность преобразования ЧПИ низких пространственных частот сигнальной волны.

Цель настоящей работы – проанализировать пространственно-временную структуру объектной волны с учетом силы тяжести, действующей на наночастицы в прозрачной суспензии.

2. ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СПЕКТРА ОБЪЕКТНОЙ ВОЛНЫ

Рассмотрен вертикальный слой прозрачного раствора наночастиц, заключенный между плоскостями $z = 0$ и $z = \ell$, в котором распространяются две плоские волны накачки навстречу друг другу, а также сигнальная волна (частоты волн одинаковы) [4]. В приближениях заданного поля по волнам накачки и малого коэффициента преобразования интенсивность излучения, распространяющегося в нелинейной среде, представляется суммой интенсивностей волн накачки и слагаемых, отвечающих за интерференцию первой волны накачки и сигнальной волны.

Вследствие явления электрострикции, обусловленного градиентом интенсивности излучения, а также действия на наночастицы, растворенные в прозрачной жидкости, силы тяжести возникает пространственное изменение концентрации частиц. Из-за эффекта Дюфура меняется также температура (T) среды. Таким образом, записывается фазовая решетка, обусловленная при малых концентрациях частиц и длительностях лазерных импульсов более микросекунды вкладом в изменение показателя преломления в основном изменения температуры [5, 6].

Дифракция второй волны накачки на температурной решетке приводит к образованию объектной волны, пространственный спектр которой на передней грани нелинейного слоя $\left(\tilde{A}_{40}\right)$ при условии параксиального распространения взаимодействующих волн связан с пространственным спектром температурной решетки $\left(\delta\tilde{T}\right)$ следующим выражением [4]

$$\tilde{A}_{40}\left(\vec{\chi},t\right) = -i\frac{k}{n_l}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T}A_{20}\left(t\right)\exp\left[-iP\left(t\right)\right]\int_0^{\ell}\delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z,t\right)\exp\left(i\frac{\vec{\chi}^2}{2k}z\right)\mathrm{d}z, \qquad (1)$$

где $k = 2\pi n_l/\lambda$, n_l - показатель преломления жидкости в отсутствие излучения, λ - длина волны, $\mathrm{d}n/\mathrm{d}T$ - термооптический коэффициент, A_{20} -

амплитуда второй волны накачки на задней грани слоя, P - фазовый набег, обусловленный распространением в среде волн накачки, $\vec{\chi}=\{\chi_x,\chi_y\}$ - пространственная частота объектной волны, χ_x и χ_y - проекции вектора $\vec{\chi}$ на оси X и Y, соответственно.

Выражение (1) записано при условии, что волны накачки распространяются строго вдоль оси Z. Оно дополняется нестационарными материальными уравнениями, описывающими изменение пространственных спектров концентрационной $\left(\delta\tilde{C}\right)$ и температурной решеток и учитывающими силу тяжести, действующую на наночастицы в жидкости

$$\frac{\partial\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right)}{\partial t}=D_{22}\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\vec{\chi}^2+i\frac{1}{\ell}\left(\vec{M},\vec{\chi}\right)\right]\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right)+$$
$$+\gamma\vec{\chi}^2A_{10}\left(t\right)\tilde{A}_{30}^{*}\left(\vec{\chi},t\right)\left(1+\frac{\vec{\chi}^2}{4k^2}\right)\exp\left(-i\frac{\vec{\chi}^2}{4k}z\right), \quad (2)$$

$$c_p\rho_l\frac{\partial\delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z,t\right)}{\partial t}=D_{11}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\vec{\chi}^2\right)\delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z,t\right)+D_{12}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\vec{\chi}^2\right)\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right). \quad (3)$$

Здесь D_{22} и D_{11} - коэффициенты диффузии и теплопроводности, $\vec{M}$ - вектор, характеризующий силу тяжести, пропорциональный эффективной массе одной наночастицы в жидкости, γ и D_{12} - коэффициенты, описывающие явление электрострикции и эффект Дюфура, A_{10} и $\tilde{A}_{30}$ - амплитуда первой волны накачки и пространственный спектр сигнальной волны на передней грани слоя, c_p - удельная теплопроводность при постоянном давлении, ρ_l - плотность жидкости.

Система уравнений (2) – (3) дополнялась начальными условиями [4]

$$\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right)=0,\quad \delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z,t=0\right)=0, \quad (4)$$

а также граничными условиями, вытекающими из условий отсутствия полного потока наночастиц через грани нелинейного слоя и неизменности температуры на гранях [4, 5, 7]

$$\left.\frac{\partial\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right)}{\partial z}\right|_{z=0}=\left.\frac{\partial\delta\tilde{C}\left(\vec{\chi},z,t\right)}{\partial z}\right|_{z=\ell}=0,\quad \delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z=0,t\right)=\delta\tilde{T}\left(\vec{\chi},z=\ell,t\right)=0. \quad (5)$$

Решение системы уравнений (2) – (3) с учетом условий (4) – (5) позволило получить пространственные спектры сначала концентрационной, а затем и

температурной решеток. В результате их подстановки интегральная формула (1) преобразовалась следующим образом

$$\tilde{A}_{40}\left(\vec{\chi},t\right)=\frac{16k^4\gamma D_{12}}{n_l c_p \rho_l \ell^2 \vec{\chi}^4}\left(1+\frac{\vec{\chi}^2}{4k^2}\right)\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T}A_{20}\left(t\right)\exp\left[-iP\left(t\right)\right]\times$$

$$\times\sum_{s=1}^{\infty}\frac{1-\left(-1\right)^s\exp\left(-i\dfrac{\vec{\chi}^2}{2k}\ell\right)}{1-\left(\dfrac{2\pi ks}{\vec{\chi}^2\ell}\right)^2}\int_0^t\exp\left\{-\frac{D_{11}}{c_p\rho_l}\left[\left(\frac{\pi s}{l}\right)^2+\vec{\chi}^2\right]\left(t-\tau\right)\right\}\times$$

$$\times\left[\int_0^{\tau'}A_{10}\left(\tau'\right)\tilde{A}_{30}^{*}\left(\vec{\chi},\tau'\right)\left(\vec{\chi}^2\left[\exp\left(-i\frac{\vec{\chi}^2}{2k}\ell\right)-1\right]\left[1-\left(-1\right)^s\right]\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\exp\left\{-D_{22}\left[\vec{\chi}^2-i\frac{1}{\ell}\left(\vec{M},\vec{\chi}\right)\right]\left(\tau-\tau'\right)\right\}-s\sum_{m=1}^{\infty}\left[\left(\frac{\pi m}{\ell}\right)^2+\vec{\chi}^2\right]\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\left[\frac{1-\left(-1\right)^{s+m}}{s+m}+\frac{1-\left(-1\right)^{s-m}}{s-m}\right]\frac{1-\left(-1\right)^m\exp\left(-i\dfrac{\vec{\chi}^2}{2k}\ell\right)}{1-\left(\dfrac{2\pi km}{\vec{\chi}^2\ell}\right)^2}\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\exp\left\{-D_{22}\left[\left(\frac{\pi m}{\ell}\right)^2+\vec{\chi}^2-i\frac{1}{\ell}\left(\vec{M},\vec{\chi}\right)\right]\left(\tau-\tau'\right)\right\}\right)\mathrm{d}\tau'\right]\mathrm{d}\tau. \qquad (6)$$

Выражение (6) описывает на передней грани связь временных зависимостей пространственных спектров всех волн для случая вырожденного четырехволнового взаимодействия в прозрачном растворе наночастиц при учете действия на последние силы тяжести.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве нелинейной среды выбран водный $n_l=1{,}333$ раствор наночастиц толщиной $\ell=1$ мм. Считалось, что на грани среды падают волны накачки с неизменными во времени амплитудами $\left(A_{1,20}\left(t\right)=A_{1,20}\right)$, а сигнальная волна распространяется от непрерывного точечного источника, расположенного на передней грани $\left(\tilde{A}_{30}\left(\vec{\chi},t\right)=\tilde{A}_{30}\right)$. Длина волны всех волн $\lambda=532$ нм.

Введен безразмерный параметр (b), характеризующий моделируемый раствор и равный $b = c_p \rho_l D_{22} / D_{11} = 2 \cdot 10^{-5}$, что соответствует растворенным в воде сферическим наночастицам радиусом около 82 нм.

Система координат выбрана таким образом, чтобы сила тяжести была сонаправлена с осью X, т.е. проекция на эту ось вектора $\vec{M}$ равнялась $M_x = \left|\vec{M}\right|$.

С учетом сделанных приближений амплитуда пространственного спектра объектной волны (6) преобразована в явную зависимость от пространственной частоты, времени и величины проекции M_x. В работе проведен численный анализ этого выражения, рассмотрена динамика модуля пространственного спектра $\tilde{A}_{40}$ в зависимости от проекции пространственной частоты χ_x при $\chi_y = 0$.

Как и в работе [4] для случая пренебрежимо малой эффективной массы одной наночастицы $(M_x \to 0)$ показано, что в модуле пространственного спектра объектной волны вблизи нулевого значения χ_x наблюдается провал в любой отличный от нуля момент времени. Таким образом, ЧПИ осуществляет фильтрацию высоких пространственных частот сигнальной волны [5], с увеличением пространственной частоты модуль $\tilde{A}_{40}$ монотонно возрастает с последующим выходом на постоянное значение $A_{\max}(t) = \left|\tilde{A}_{40}\left(\chi_x = 0{,}1k, \chi_y = 0, t\right)\right|$.

Учет силы тяжести $(M_x > 0)$ даже при стационарном режиме четырехволнового взаимодействия $(t \to \infty)$ не приводит к возникновению вблизи нулевой проекции χ_x максимума, величина которого существенно возрастает с увеличением M_x, как это наблюдалось в работе [5].

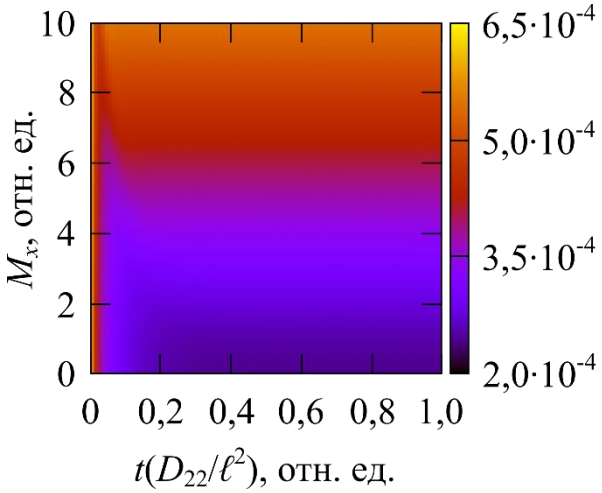


Рис. 1. Зависимость полуширины провала Δχ/k от времени и параметра M_x

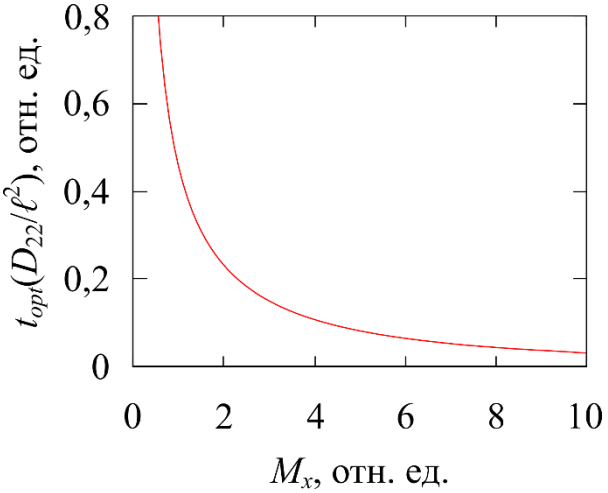


Рис. 2. Зависимость оптимального времени записи решеток от параметра M_x

Такое поведение модуля пространственного спектра объектной волны связано с различием схем реализации ЧПИ. Если в работе [5] рассматривалась схема ЧПИ, в которой встречные волны накачки коллинеарны силе тяжести, действующей на наночастицы, растворенные в прозрачной жидкости, то в настоящей работе волны накачки ей ортогональны.

Для анализа динамики пространственной структуры объектной волны и ее зависимости от величины силы тяжести введена полуширина провала $(\Delta\chi)$ в модуле $\tilde{A}_{40}$, которая определялась из решения уравнения вида [4]

$$\left|\tilde{A}_{40}\left(\chi_x=\Delta\chi,\chi_y=0,t\right)\right|=\frac{1}{2}\left|A_{\max}\left(t\right)\right|. \qquad (7)$$

На рисунке 1 представлено распределение полуширины провала $\Delta\chi$ в зависимости от времени и величины проекции M_x, определяющей силу тяжести, действующую на наночастицы. Анализ показывает, что при фиксированном значении M_x с течением времени полуширина провала вначале убывает, достигает минимального значения, затем возрастает до максимума и вновь убывает, выходя на установившееся значение, превышающее минимальное.

Из последнего результата можно сделать следующий вывод: существует оптимальное время записи динамических решеток (t_{opt}), при котором полуширина провала $\Delta\chi$ принимает минимальное значение, а значит, достигается наибольшая точность преобразования ЧПИ пространственной

структуры сигнальной волны. При этом согласно рисунку 2 оптимальное время t_{opt} монотонно убывает с ростом значения проекции M_x. Тем самым, при изменении параметров жидкости и частиц, возможно управление оптимальным временем записи динамических решеток.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы пространственно-временные характеристики ЧПИ в прозрачном растворе наночастиц. Показано, что время t_{opt} достижения полушириной провала в модуле пространственного спектра $\tilde{A}_{40}$ минимального значения является конечным и убывает с ростом эффективной массы наночастиц, а значит, и действующей на них силы тяжести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д.В. Сизмин, Нелинейная оптика. // Саров: СарФТИ, 2015, 147 с.
2. В.В. Ивахник, Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии. // Самара: Самарский университет, 2010, 246 с.
3. А.А. Афанасьев, Л.С. Гайда, Ю.А. Курочкин, Д.В. Новицкий, А.Ч. Свистун, Концентрационная нелинейность суспензии прозрачных микросфер под действием градиентной силы в поле периодически модулированного лазерного излучения. // Квантовая электроника, 2016, т. 46, № 10, с. 891-894.
4. В.В. Ивахник, М.В. Савельев, Нестационарное четырехволновое взаимодействие в прозрачной двухкомпонентной среде. // Компьютерная оптика, 2018, т. 42, № 2, с. 227-235.
5. M.V. Savelyev, V.V. Ivakhnik, Spatial selectivity of the four-wave radiation converter with allowance for gravity acting on nanoparticles dissolved in a transparent liquid. // Radiophys. Quantum Electron., 2021, v. 63, no. 8, p. 625-633.
6. A. Arandian, R. Karimzadeh, S.Y. Faizabadi, The effect of laser wavelength and concentration on thermal nonlinear refractive index of grapheme suspensions. // Nano, 2015, v. 10, no. 4, p. 1550053.
7. C. Larsson, S. Kumar, Nonuniformities in miscible two-layer two-component thin liquid films. // Phys. Rev. Fluids, 2021, v. 6, p. 034004.

NON-STATIONARY FOUR-WAVE MIXING IN A TRANSPARENT SOLUTION OF NANOPARTICLES IN THE EARTH'S GRAVITY FIELD

A.D. Remzov, M.V. Savelyev

Samara National Research University
(Academica Pavlova str., 1, Samara, Russia, 443011)
e-mail: remzov1998@mail.ru

The analysis of the time dependence of the spatial spectrum of the object wave at four-wave mixing in a transparent solution of nanoparticles is carried out. Shown that there is an optimal recording time for dynamic gratings at which the width of the dip in the spatial spectrum module of the object wave is minimal. This time decreases monotonically with an increase in the effective mass of nanoparticles dissolved in a transparent liquid.

Keywords: four-wave mixing, transparent solution of nanoparticles, Earth's gravity field.

МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НОВООБРАЗОВАНИЙ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПРОСВЕТЛЕНИИ *IN VIVO*

И.А. Серебрякова[1,2], Ю.И. Сурков[1,2], Э.А. Генина[1,2], Е.Н. Лазарева[1,2], Я.К. Кузинова[3], О.М. Конопацкова[3], А.Н. Башкатов[1,2], В.В. Тучин[1,2,4]

[1]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, просп. Ленина, 36
[3]ФГБОУ ВО Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского МЗ России
410012, г. Саратов, ул. Б. Казачья. 112
[4]Институт проблем точной механики и управления РАН
410028, г. Саратов, ул. Рабочая, 24
e-mail: s.izabell2014@gmail.com

Представлен мультимодальный подход к неинвазивному исследованию новообразований кожи человека, включающий в себя: ультразвуковое исследование в высоком разрешении на частотах 33 и 75 МГц с аксиальным разрешением 48 и 21 мкм соответственно, оптическую когерентную томографию (ОКТ) с аксиальным и латеральным разрешением 6,00 и 7,32 мкм соответственно, измерение коэффициентов диффузного отражения и спектров комбинационного рассеяния. Исследуется возможность оптического просветления (ОП) новообразований с помощью ОКТ. Нанесение 70% водного раствора глицерина на 10 минут увеличивает оптическую глубину зондирования ОКТ новообразования до 121% по сравнению с интактным участком.

Ключевые слова: оптическое просветление, рак кожи, ультразвуковое исследование, ОКТ.

Для диагностики и терапии новообразований все чаще предпочтение отдается неинвазивным, в том числе оптическим методам, таким как

оптическая когерентная томография, конфокальная микроскопия, фотодинамическое и лазерное воздействие, эффективность которых зависит от интенсивности и глубины проникновения оптического излучения. Для изменения оптических свойств биотканей используют оптические просветляющие агенты (ОПА). Фотодинамическая терапия (ФДТ) злокачественных новообразований кожи является перспективным и функционально-щадящим методом лечения. Применение ОП кожи может способствовать повышению эффективности ФДТ кожи за счёт уточнения локализации опухоли и увеличения глубины проникновения излучения в ткань.

Главной локализацией в общей структуре онкологической заболеваемости в России у мужчин и женщин является кожа (12,6%). Базально-клеточный рак кожи (БКРК) – наиболее распространенная немеланоцитарная злокачественная эпителиальная опухоль кожи (более 80% от всех немеланоцитарных злокачественных новообразований кожи). Появление в практике неинвазивных методов диагностики позволяет быстро и без оперативных вмешательств верифицировать диагноз и/или определить необходимость применения в дальнейшем инвазивных методов диагностики, т.е. являются одним из первых этапов скрининга новообразований кожи и определения дальнейшей тактики лечебно-диагностических мероприятий. Наряду с этим, только неинвазивные методы дают возможность неоднократно наблюдать пациента после терапии для оценки проведенного лечения, а также своевременного выявления рецидива.

В работе участвовали добровольцы в возрасте от 49 до 78 лет обоих полов, давшие информированное согласие на проведение исследований. В качестве объекта исследования были выбраны области с новообразованиями (базальноклеточный рак и доброкачественные новообразования) и близлежащие здоровые (или симметрично расположенные очагам поражения) участки кожи для сравнения. Десять добровольцев со слабопигментированной кожей (II фототип) с БКРК и доброкачественными новообразованиями и 3 добровольца с сильнопигментированной кожей (VI фототип) без БКРК.

В ходе исследования были проведены осмотр и ультразвуковое исследование (УЗИ), с помощью аппарата DUB SkinScanner (tpm taberna pro medicum GmbH, Германия) с двумя зондами работающими на центральных частотах 33 и 75 МГц, глубина сканирования составляла 5 и 3.2 мм и продольное разрешение 48 и 21 мкм соответственно, получены B-сканы при помощи спектрального ОКТ GAN930V2-BU (Thorlabs, США) работающего на

центральной длине волны 930 нм с аксиальным и латеральным разрешением 6.00 и 7.32 мкм соответственно, и глубиной сканирования 2 мм, и измерены коэффициенты диффузного отражения с помощью спектрометров USB4000-UV-VIS и NIRQUEST (Ocean Optics, США) и волоконно-оптических зондов QR400-7-VIS-NIR (Ocean Optics, США) в диапазонах 400 - 2150 нм исследуемых участков кожи. В качестве критерия дифференциации новообразований кожи использовались спектры комбинационного рассеяния, измеренные на тех же участках с использованием спектрометра QE65000 (Ocean Optics, США), оснащённым диодным лазером 785 нм (Ocean Optics, США) и зондом (f = 7.5 мм). В качестве ОПА использовался 70% водный раствор глицерина, который наносился на исследуемый участок на 10 минут. Результат ОП регистрировался с помощью ОКТ до и после аппликации ОПА.

Таким образом, размеры новообразований оценивали с помощью УЗИ, а их внутреннюю структуру визуализировали с помощью ОКТ в сочетании с ОП. Коэффициент диффузного отражения позволяет извлекать физиологические параметры, такие как содержание гемоглобина, насыщение кислородом и микроархитектуру тканей. Рамановская спектроскопия полезна для определения молекулярного состава новообразований.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-52-56005.

MULTIMODAL METHOD OF RESEARCHING HUMAN SKIN NEOPLASM WITH OPTICAL CLEARING *IN VIVO*

I.A. Serebryakova[1,2], Yu.I. Surkov[1,2], E.A. Genina[1,2], E.N. Lazareva[1,2], Ya.K. Kuzinova[3], O.M. Konopatskova[3], A.N. Bashkatov[1,2], V.V. Tuchin[1,2,4]

[1]Saratov National Research State
University named after N.G. Chernyshevsky
410012, Saratov, st.Astrakhanskaya, 83
[2]National Research Tomsk State
university
634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36
[3]Saratov State Medical University named after V.I. Razumovsky Ministry of Health of Russia
410012, Saratov, B. Kazachya st. 112
[4]Institute for Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences,
410028, Saratov, Rabochaya str., 24
e-mail: s.izabell2014@gmail.com

A multimodal approach to the non-invasive study of human skin neoplasms is presented, including: high-resolution ultrasound examination at frequencies of 33 and 75 MHz with an axial resolution of 48 and 21 μm, respectively, optical coherence tomography (OCT) with axial and lateral resolution of 6.00 and 7.32 microns, respectively, measurement of diffuse reflectance and Raman spectra. The possibility of optical clearing (OP) of neoplasms using OCT is being investigated. The application of a 70% aqueous solution of glycerin for 10 minutes increases the optical depth of OCT probing of the neoplasm up to 121% compared to the intact area.

Keywords: optical clearing, skin cancer, ultrasound, OCT

КОГЕРЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КУБИТОВ

П.С. Смерчанский[1], Г.И. Ерёменко[2], А.В. Горохов[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, г. Москва, ул. Колмогорова, 1
e-mail: pavelsmerchanskiy@gmail.com

В работе методом теории групп получены вероятности нахождения на верхнем уровне двух диполь-дипольно взаимодействующих кубитов, находящихся во внешних классических полях.

Ключевые слова: когерентные состояния, кубиты, группа SU(2)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время можно наблюдать существенный прогресс в разработке и использовании кубитов, которые являются основой квантового компьютера. Именно поэтому изучение когерентных состояний кубитов является одной из важных задач.

Наиболее важными для изучения являются джозефсоновские кубиты, так как они обладают малой диссипацией и их состоянием относительно просто управлять. В их роли могут выступать как джозефсоновские контакты, так и квантовые интерферометры (СКВИДы) [1].

2. КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА КОГЕРЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ДВУХ КУБИТОВ С ВНЕШНИМИ ПОЛЯМИ

Рассмотрим систему двух диполь-дипольно взаимодействующих кубитов во внешних классических полях $\chi_j(t)$. Гамильтониан такой системы можно представить в виде ($\hbar = 1$)

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{dd} \tag{1}$$

где гамильтониан j-ого атома имеет вид:

$$\hat{H}_j = \omega_0 \hat{S}_3^{(j)} + \chi_j(t)\hat{S}_+^{(j)} + \overline{\chi}_j(t)\hat{S}_-^{(j)}, \tag{2}$$

ω_0 – частота перехода между уровнями, внешнее поле с постоянной амплитудой χ_{0j} и частотой ω

$$\chi_j(t) = \chi_{0j} e^{-i\omega t}, \tag{3}$$

а приведённые генераторы группы SU(2) [2]

$$\hat{S}_3 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Помимо взаимодействия с внешним полем между кубитами также имеется диполь-дипольное взаимодействие. Определим гамильтониан этого взаимодействия как

$$\hat{H}_{dd} = \Omega\left(\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)}\right), \tag{5}$$

где Ω – константа, отвечающая за диполь-дипольное взаимодействие.

Комплексные параметры z_j задают когерентные состояния кубитов [3]:

$$\left|z_j\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+z_1\overline{z}_1}}\begin{pmatrix} z_1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \left|z_1, z_2\right\rangle = \left|z_1\right\rangle \otimes \left|z_2\right\rangle. \tag{6}$$

2.1. Вероятности нахождения на верхнем уровне двух кубитов во внешнем поле

Рассмотрим взаимодействие двух кубитов в отсутствии дипол-дипольного взаимодействия. Для этого запишем (1) как

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \tag{7}$$

Запишем уравнения движений в гамильтоновом виде

$$\dot{z}^\alpha = \left\{z^\alpha, \mathrm{H}\right\}, \quad \dot{\overline{z}}^\alpha = \left\{\overline{z}^\alpha, \mathrm{H}\right\} \tag{8}$$

где $\mathrm{H} = \left\langle z_1, z_2 \middle| \hat{H} \middle| \overline{z}_1, \overline{z}_2 \right\rangle$ – матричный элемент полного гамильтониана.

Для системы двух кубитов эволюция параметров когерентных состояний определяется уравнениями

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = -i\left(1 + z_1\overline{z}_1\right) \cdot \dfrac{\partial \mathrm{H}}{\partial \overline{z}_1} \\ \dot{z}_2 = -i\left(1 + z_2\overline{z}_2\right) \cdot \dfrac{\partial \mathrm{H}}{\partial \overline{z}_2} \end{cases}. \tag{9}$$

Матричные элементы гамильтониана (6) запишутся в виде

$$\left\langle z_1 \middle| \hat{S}_+^{(1)} \middle| \bar{z}_1 \right\rangle = \frac{z_1}{1+z_1\bar{z}_1}, \quad \left\langle z_1 \middle| \hat{S}_-^{(1)} \middle| \bar{z}_1 \right\rangle = \frac{\bar{z}_1}{1+z_1\bar{z}_1}, \tag{10}$$

$$\left\langle z_2 \middle| \hat{S}_+^{(2)} \middle| \bar{z}_2 \right\rangle = \frac{z_2}{1+z_2\bar{z}_2}, \quad \left\langle z_2 \middle| \hat{S}_-^{(2)} \middle| \bar{z}_2 \right\rangle = \frac{\bar{z}_2}{1+z_2\bar{z}_2}, \tag{11}$$

$$\left\langle z_1 \middle| \hat{S}_3^{(1)} \middle| \bar{z}_1 \right\rangle = -\frac{1}{2}\left(\frac{1-z_1\bar{z}_1}{1+z_1\bar{z}_1}\right), \quad \left\langle z_2 \middle| \hat{S}_3^{(2)} \middle| \bar{z}_2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\left(\frac{1-z_2\bar{z}_2}{1+z_2\bar{z}_2}\right). \tag{12}$$

Матричный элемент полного гамильтониана имеет вид

$$\begin{aligned} \mathrm{H} = &-\frac{\omega_0}{2}\left(\frac{1-z_1\bar{z}_1}{1+z_1\bar{z}_1}+\frac{1-z_2\bar{z}_2}{1+z_2\bar{z}_2}\right)+\chi_1(t)\frac{z_1}{1+z_1\bar{z}_1}+\chi_2(t)\frac{z_2}{1+z_2\bar{z}_2}+ \\ &+\bar{\chi}_1(t)\frac{\bar{z}_1}{1+z_1\bar{z}_1}+\bar{\chi}_2(t)\frac{\bar{z}_2}{1+z_2\bar{z}_2} \end{aligned} \tag{13}$$

Подставляя полученное выражение в (), получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = -i\omega_0 z_1 - \chi_1(t) z_1^2 + \bar{\chi}_1(t) \\ \dot{z}_1 = -i\omega_0 z_2 - \chi_2(t) z_2^2 + \bar{\chi}_2(t) \end{cases} \tag{14}$$

Вероятность нахождения на верхнем уровне определим как

$$P_j = \frac{z_j\bar{z}_j}{1+z_j\bar{z}_j}. \tag{15}$$

Численно решая (13) в пакете Wolfram Mathematica получим $P_1(t)$ (синяя линия), $P_2(t)$ (красная линия) с начальными условиями $z_1(0)=2$, $z_2(0)=2i$ при $\omega=1$, $\omega_0=0{,}999$, $\chi_{01}=0{,}5$, $\chi_{02}=0{,}2$:

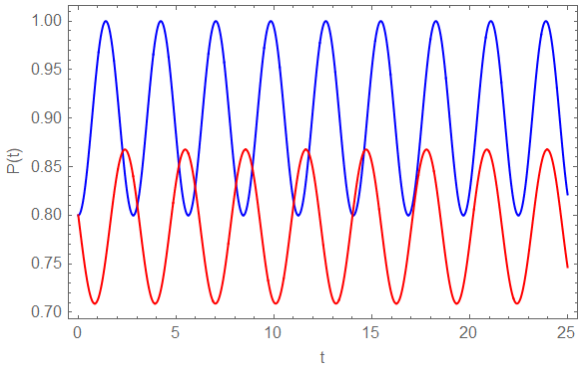


Рис. 1. Вероятности нахождения на верхнем уровне для первого и второго кубитов.

2.2. Вероятности нахождения на верхнем уровне двух кубитов с диполь-дипольным взаимодействием во внешнем поле

С учётом диполь-дипольного взаимодействия запишем матричные элементы соответствующего гамильтониана

$$\left\langle z_1, z_2 \left| \hat{S}_+^{(1)} \hat{S}_-^{(2)} \right| \overline{z}_1, \overline{z}_2 \right\rangle = \frac{z_1 \overline{z}_2}{\left(1 + z_1 \overline{z}_1\right)\left(1 + z_2 \overline{z}_2\right)}, \tag{16}$$

$$\left\langle z_1, z_2 \left| \hat{S}_-^{(1)} \hat{S}_+^{(2)} \right| \overline{z}_1, \overline{z}_2 \right\rangle = \frac{\overline{z}_1 z_2}{\left(1 + z_1 \overline{z}_1\right)\left(1 + z_2 \overline{z}_2\right)}. \tag{17}$$

Матричный элемент полного гамильтониана и соответствующая система дифференциальных уравнений имеют достаточно громоздкий вид. Поэтому ограничимся лишь зависимостями вероятностей нахождения на верхнем уровне от времени, полученных в результате численного решения системы. Ниже приведены зависимости $P_1(t)$ (синяя линия), $P_2(t)$ (красная линия) с начальными условиями $z_1(0) = 2$, $z_2(0) = 2i$ при $\omega = 1$, $\omega_0 = 0{,}999$, $\chi_{01} = 0{,}5$, $\chi_{02} = 0{,}2$, $\Omega = 0{,}1$.

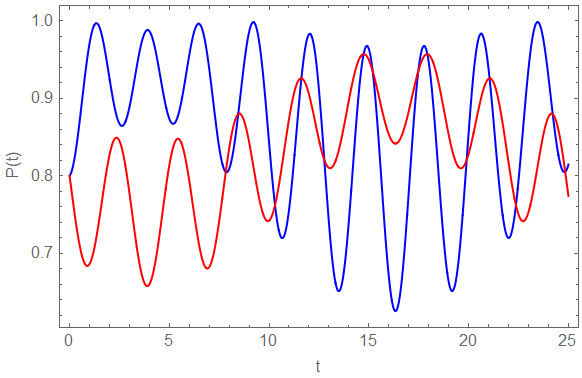


Рис. 2. Вероятности нахождения на верхнем уровне для первого и второго кубитов с учётом диполь-дипольного взаимодействия.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов видно, что диполь-дипольное взаимодействия существенно влияет на вероятности нахождения кубитов на верхнем уровне. Найденные вероятности могут служить для анализа взаимодействия джозефсоновских кубитов. Для них Ω может принимать значения порядка ω_0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.В. Ильичев, Я.С. Гринберг Квантовая информатика и квантовые биты на основе сверхпроводниковых джозефсоновских структур: учебник // Новосибирск: НГТУ, 2013, 172 с.

2. А.В. Горохов, Принципы симметрии и квантовая динамика. Самара: Изд. «Самарский университет», 2015, 220 с.

3. А.В. Горохов, Методы теории групп в задачах квантовой физики. Ч.3. / Горохов А.В. — Самара: Изд. КГУ, 1983.

COHERENT STATES IN THE THEORY OF Interacting qUBITS

P.S. Smerchanskiy[1], G.I. Eremenko[2], A.V Gorokhov[1]

[1]Samara national research University named after academician S. P. Korolev (Samara University),
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
[2]Lomonosov Moscow State University,
Kholmogorova st., 1, Moscow, 119991
e-mail: pavelsmerchanskiy@gmail.com

In this work, the probabilities of finding two dipole-dipole interacting qubits located in external classical fields at the upper level are obtained by the method of group theory.

Keywords: coherent states, qubits, SU(2) group

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

Д.А. Услин[1], А.С. Ерофеев[1], Н.В. Латухина[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет,
(443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)
e-mail: uslin720@gmail.com

В данной работе производился сравнительный анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур с пористым кремнием, прошедших обработку рентгеновским излучением, измеренных с интервалом в 1,5 месяца. Сравнение ВАХ показывает незначительные их изменения, максимальная отдаваемая мощность образцов уменьшилась на несколько процентов.

Ключевые слова: пористый кремний, фотоэлектрические преобразователи, радиационная стойкость, вольт-амперные характеристики.

1. ВВЕДЕНИЕ

С развитием космических аппаратов актуальным становится вопрос об источнике их энергии. В космосе с этой задачей лучше всего справляются солнечные элементы (СЭ), для которых является перспективным использование пористого кремния (ПК) [1-3]. В космосе присутствует большое количество излучений, которые могут оказывать влияние на работу фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Космический эксперимент, проводимый на борту малого летательного аппарата (МЛА) АИСТ-2D с макетами ФЭП, сделанными с использованием ПК, показывает, что они достаточно устойчивы к факторам открытого космоса [4]. Отсюда возникает необходимость детального исследования радиационной стойкости ФЭП на базе ПК. Цель настоящего исследования — оценить влияние на ВАХ рентгеновского излучения и изменение с течением времени ВАХ облученных структур.

2. МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСЛЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1. Методика изготовления

Исходным материалом (подложками) являются пластины монокристаллического кремния р-типа проводимости с текстурированной поверхностью и удельным сопротивлением 5 Ом·см. Для образования

пористого слоя были проведено электрохимическое травление во фторсодержащем электролите. Пористость поверхности кремниевой подложки возникает за счет взаимодействия в растворе электролита атомов кремния с ионами фтора с образованием растворимых в воде фторидов кремния [5]. Плотность анодного тока поддерживалась постоянной и составляла 10 мА/см^2, время травления образцов составило 10 минут. После завершения травления образцы очищались в плавиковой кислоте (HF), а затем в этаноле (C_2H_5OH) с целью удаления остатков травителя и продуктов травления. Для получения фоточувствительных структур на образцах создавался p-n-переход диффузией фосфора из плёнки фосфорного диффузанта для n-типа на пористом слое и борного диффузанта с тыльной стороны для p-типа. Контакты создавались термическим испарением в вакууме алюминия, в виде полосок на рабочей стороне, на тыльной – сплошным слоем. Образцы облучались рентгеновским излучением с длиной волны 0,178 нм (энергия кванта 6.96 кэВ), время облучения – 30 минут.

2.2. Методика исследования

Электрофизические исследования включали в себя измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых образцов при освещении их имитатором солнечного излучения, мощность излучения на поверхности образца составляла 1000 Вт/м2. Все измерения проводились зондовым методом на контактах типа гребенка, расположенных на созданном пористом слое и на слое кремния без пор. Напряжение на зонд подавалось как в прямом направлении, так и в обратном.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.1-6 приведены графики ВАХ, измеренных до облучения (линии синего цвета), после облучения (линии красного цвета), и спустя месяц хранения на воздухе после облучения (линии зеленого света). Сравнение графиков показывает, что облучение рентгеновскими квантами приводит к увеличению фототока для большинства образцов. Это может быть связано с образованием дополнительных легирующих центров, которыми являются генерированные излучением точечные дефекты (эффект «радиационного легирования»). При поглощении кванта рентгеновского излучения с энергией порядка 7 кэВ в кремнии возможно образование пар Френкеля – вакансия и междоузельный ион [6]. Однако благодаря чрезвычайно развитой поверхности por-Si (до 1000 м^2/см^3) с течением времени происходит

уменьшение концентрации легирующих центров за счет присутствия на стенках пор нанокристаллов, границы которых могут выступать как область эффективного стока с последующей аннигиляцией радиационных дефектов [7]. К тому же на эти процессы накладывается процесс естественного старения кремния, связанный с образованием окислов кремния в порах [8]. Разброс в значениях относительных изменений для разных образцов может быть связан с различной их пористостью и разной полученной дозой облучения (см.табл.1). Несмотря на одинаковый режим изготовления образцов, на образование пор могут влиять неконтролируемые факторы процесса травления [9].

Таблица 1. Пористость образцов.

Образец №	П,%	Доза, эВ/(г*мин)
1	60,2	612
2	15,6	480
3	16,2	490
4	14,2	468
5	15,7	330
6	31,5	309

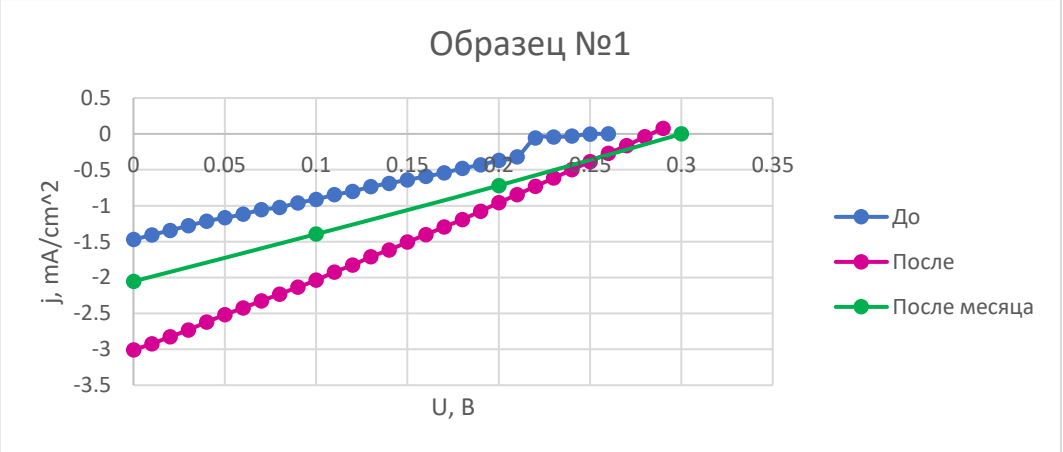


Рис. 1. ВАХ образца №1

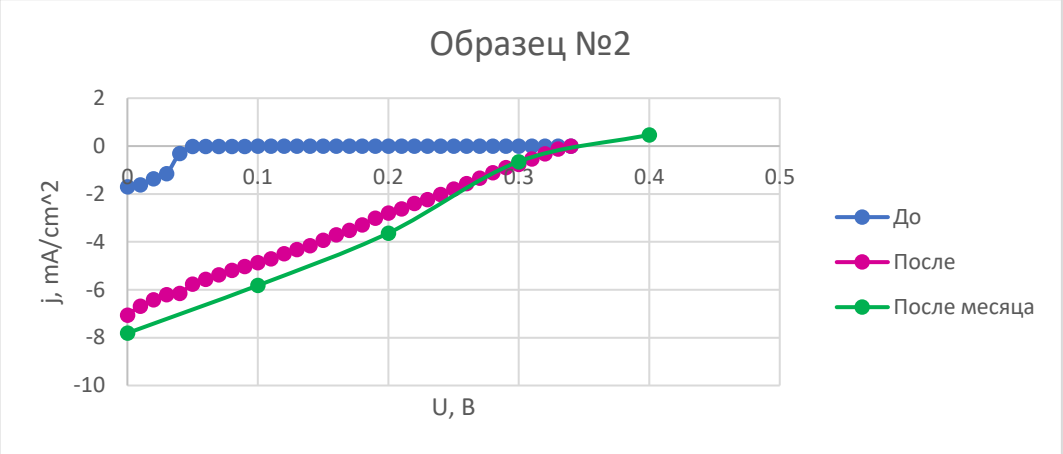


Рис. 2. ВАХ образца №2

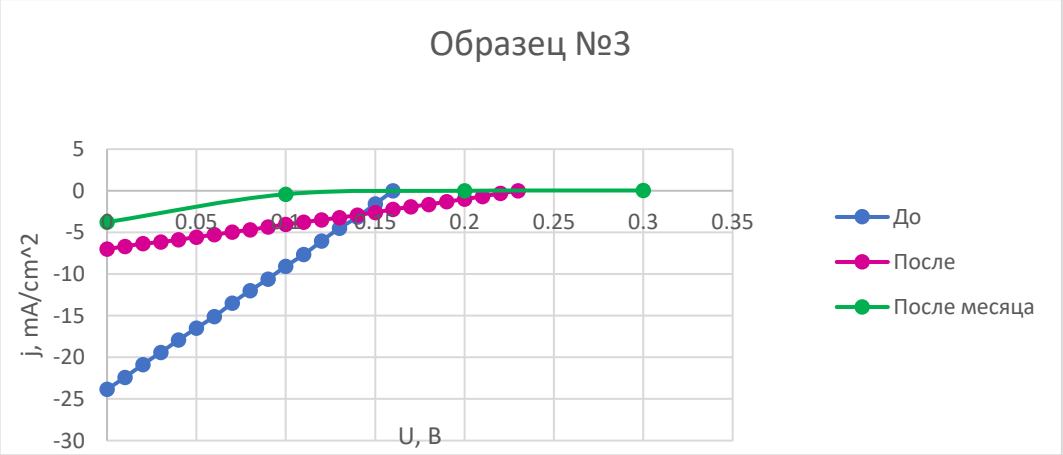


Рис. 3. ВАХ образца №3

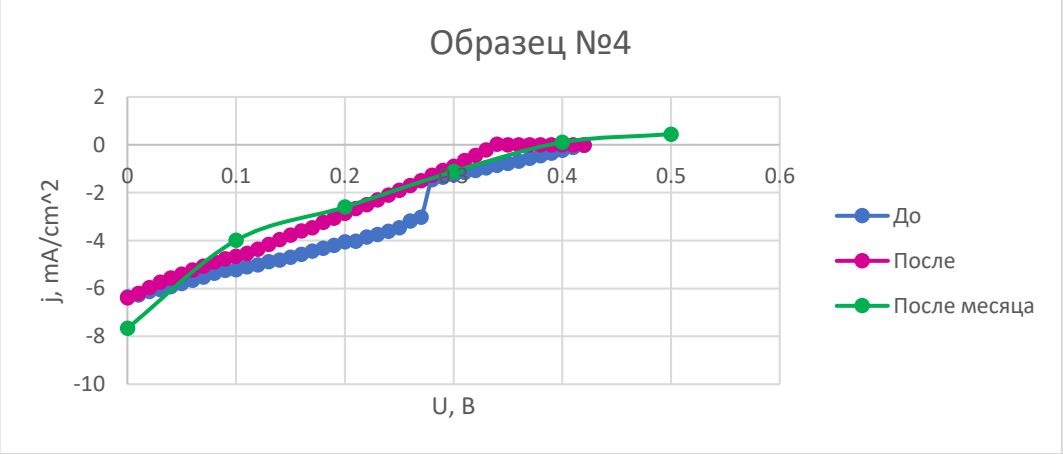


Рис. 4. ВАХ образца №4

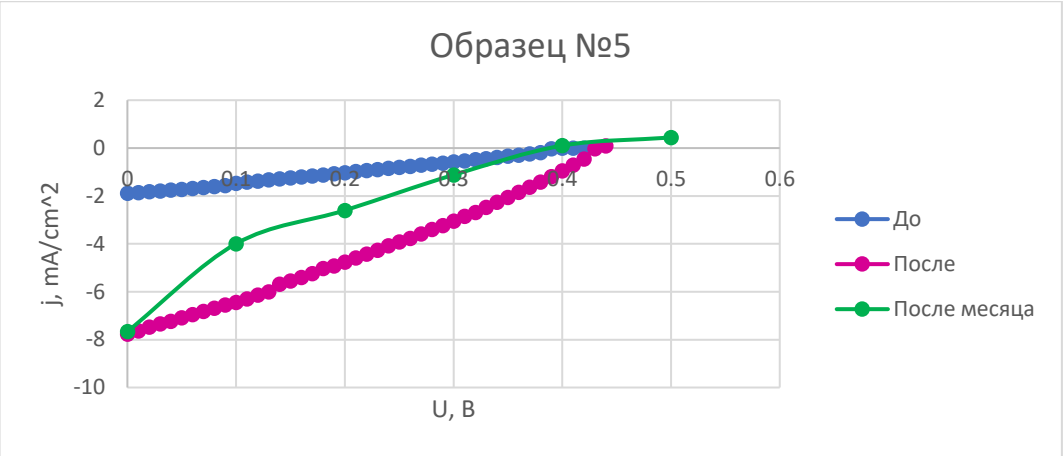


Рис.5. ВАХ образца №5

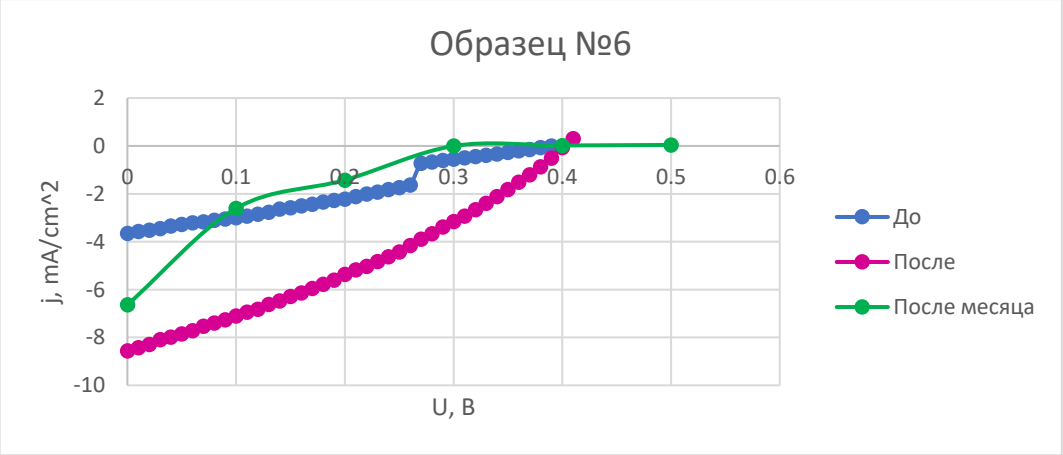


Рис. 6. ВАХ образца №6

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный сравнительный анализ показывает, что на фотоэлектрические свойства структур на базе пористого кремния облучение рентгеновскими квантами оказывает заметное, но непродолжительное воздействие. Так как рентгеновское излучение поглощается практически полностью в поверхностном слое пористого кремния, аннигиляция генерированных им радиационных дефектов происходит достаточно быстро. Поскольку радиационное легирование играет положительную роль в работе ФЭП, процесс снижения его влияния является нежелательным и может быть уменьшен нанесением специальных пассивирующих покрытий на пористый слой. Такими покрытиями для пористого кремния могут быть фториды редкоземельных элементов [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Latukhina, A. Rogozin, G. Puzyrnaya, D. Lizunkova A. Gurtov, S. Ivkov, Efficient Silicon Solar Cells for Space and Ground-Based Aircraft // Procedia Engineering 12/2015; V.104, 31. P. 157-161.
2. Гуртов А.С., Ивков С. В., Латухина Н.В., Лизункова Д. А., Шишкин И.А, Эксплуатационные характеристики фотоэлектрических фотопреобразователей на базе пористого кремния, участвующих в летном эксперименте на МКА «Аист-2Д». // Сборник трудов международной молодежной научной конференции «XIV Королевские чтения», Самара: Издательство Самарского университета, 2017. Том 1. с.503-504.
3. Латухина Н.В., Лизункова Д.А., Рогожина Г.А., Жильцов И.М., Степихова М.В., Чепурнов В. И, Многослойные наноструктуры на базе пористого кремния для оптоэлектроники // ФОТОНИКА. – 2018. – Т.12, №15 (73), С.508 – 513.
4. А.С. Ерофеев, И.А. Шишкин, Н.В. Латухина, Деградация солнечных элементов на базе пористого кремния. // Самара, ВЕСТНИК молодых учёных и специалистов Самарского университета, 2020г.
5. A. Shishkin, D.A. Lizunkova, N.V. Latukhina, The process of pore formation on a textured silicon substrate during electrochemical etching: 3D model. // Journal of Physics: Conference Series 1745 (2021) 012004 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1745/1/012004.
6. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р., Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. // М.: Наука. – 1981 – 368 с.
7. Ушаков В.В., Дравин В.А., Мельник Н.Н., Караванский В.А., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Радиационная стойкость пористого кремния // ФТП. – 1997. – Т.31. – № 9. – С.1126-1129.
8. А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская, Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния // Журнал технической физики, 2012, том 82, вып. 2.
9. Латухина Н.В., Лизункова Д.А., Рогожина Г.А., Шишкин И.А., Гуренкова В.А., Влияние неконтролируемых факторов на свойства пористого кремния // Актуальные проблемы физики твердого тела. — 2018. — Т. 3. — С. 63-65.
10. Латухина Н.В., Лизункова Д.А., Электрофизические свойства структур с диэлектрическими пленками фторидов РЗЭ и слоем пористого кремния // Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики - 2017). — 2017. — Т. 1. — С. 224-226.

THE EFFECT OF X-RAY RADIATION ON THE ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF STRUCTURES WITH POROUS SILICON

D.A. Uslin[1], A.S. Erofeev[1], N.V Latukhina[1]

[1]Samara National Research University,
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
e-mail: vorontsoven@fian.smr.ru

In this work, a comparative analysis of the current-voltage characteristics (I-V characteristics) of structures with porous silicon, which underwent X-ray treatment, measured at an interval of 1.5 months, was carried out. Comparison of the I-V characteristics shows their insignificant changes, the maximum power output of the samples decreased by several percent.

Keywords: porous silicon, photoelectric converters, radiation resistance, current-voltage characteristics.

ЦИФРОВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАНАЛА СБОРА РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАМАНОВСКОГО ЗОНДА

Ю.А. Фролова, Н.А. Малютина, Д.Н. Артемьев, А.А. Шацкая

Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: jfrolovaa@yandex.ru

Разработана цифровая оптическая модель собирающего канала Рамановского зонда с минимальным набором элементов. Объектом исследования является отрезающий фильтр, смоделированный с помощью ПО «MCalc». Проведен анализ работы оптической модели и расчет допусков на положения ее элементов.

Ключевые слова: интерференционный фильтр, зонд, Рамановское рассеяние.

1. ВВЕДЕНИЕ

Рамановская спектроскопия – это метод молекулярной спектроскопии, основанный на изучении неупругого рассеянного света и позволяющий получить представление о структуре материала или его компонентном составе. При этом может дать дополнительную информацию о низкочастотных модах и колебаниях, которые указывают на особенности кристаллической решетки и молекулярной структуры. Рамановский эффект чрезвычайно слабый, поэтому важно собрать как можно больше полученного сигнала, следовательно, необходимы фильтры для блокировки Рэлеевского рассеянного лазерного света.

Одним из основных элементов установки является зонд – канал доставки и сбора излучения. Наиболее важный – собирающий канал, так как требуется фильтрация рассеянного излучения от излучения лазера на центральной длине волны. Минимальная комплектация собирающего канала – 4 элемента: две линзы, фильтр и волокно. Также необходимо учитывать форму и размеры оптики, плотность фильтрации и материалы используемого фильтра, размеры волокна и положения всех элементов относительно друг друга. Из-за влияния этих характеристик и факторов на эффективность работы цифровая модель позволяет быстро получить наиболее критические значения, с точки зрения положений.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

2.1. Описание составляющих оптической системы

Цифровая оптическая система канала сбора Рамановского излучения будет состоять из:

1) лазерное излучение + Раман;

2) две асферические линзы. Первая линза, занимающая положение после источника, для большего захвата рассеянного сигнала обладает большой числовой апертурой. Вторая линза нужна для создания наименьшего из возможных диаметров лазерного пятна, чтобы после завести излучение в волокно;

3) интерференционный фильтр для подавления упругого рассеянного лазерного излучения;

4) детектор с характерными размерами сердцевины оптоволокна.

Рассеянное излучение от образца, собранное линзой, после прохода через нее становится коллимированным (для исключения ошибок в рассчитанной характеристике пропускания фильтра, при падении лучей на его поверхность под разными углами). Далее параллельно идущие лучи проходят через интерференционный фильтр, который будет рассчитан ниже. Следующая, линза фокусирует весь проходящий через нее свет в одной точке, которая находится и фиксируется с помощью детектора.

Также моделирование позволяет решать нестандартные задачи, например, в эндоскопических оптоволоконных зондах малого диаметра (до 1 мм), где эта оптическая система будет находится с другой стороны волокна – непосредственно перед спектрометром. В таком случае расчет числовой апертуры линз становится очень важным, так как она согласовывается с числовой апертурой спектрометра. Вся оптическая схема и элементы были реализованы в программном пакете ZEMAX.

2.2. Моделирование фильтра

Ключевым элементом, который влияет на работоспособность Рамановского зонда, является отрезающий фильтр в канале сбора. Фильтр должен обладать большой оптической плотностью (OD4) на длине волны лазерного излучения и крутой фронт между диапазонами подавления и пропускания.

Для создания интерференционного фильтра с степенью подавления 785 нм не ниже значения 10^{-3}, крутая зона перехода между диапазонами с 791 нм до 818 нм и коэффициент пропускания (819-900 нм) не ниже 90% используется программа «MCalc». Путем задания нужных диапазонов пропускания и подавления, их примерных процентных значений, а также материалов и количества слоев с чередующимися высоким n_H (TiO_2 – 2,468) и n_L низким (SiO_2 – 1,462) показателями преломления и контролируемой длины волны (785 нм) моделируется спектральная характеристика фильтра на рисунке 1.

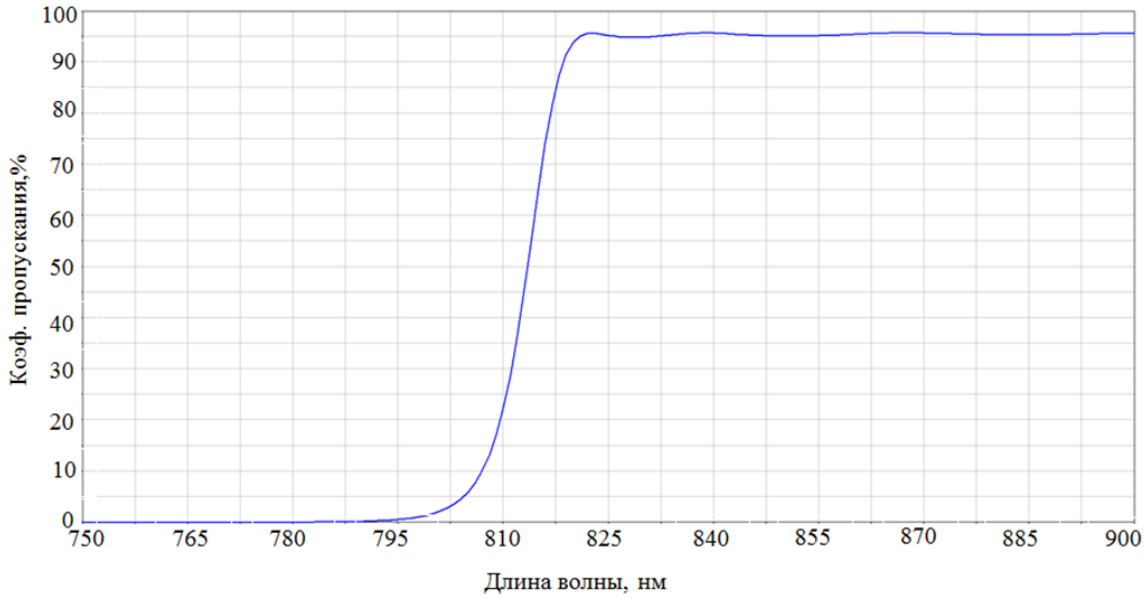
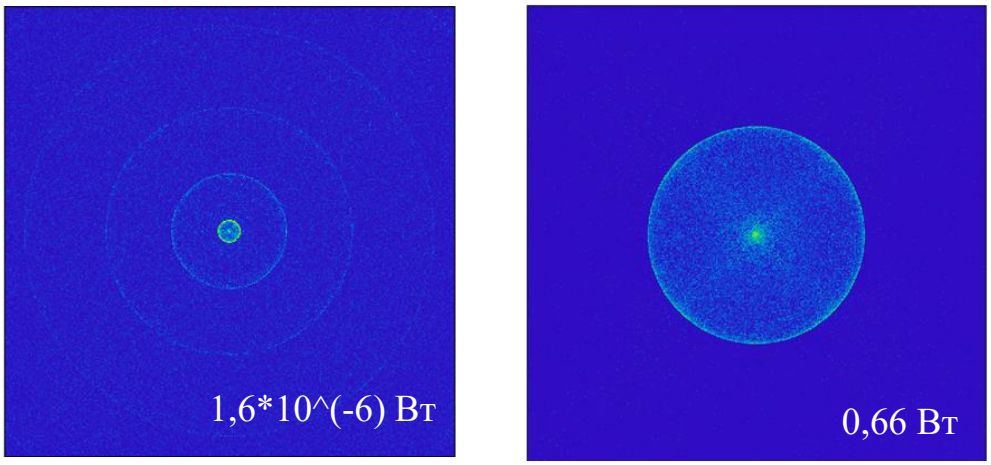


Рис. 1. Спектр пропускания разработанного фильтра из 35 слоев (TiO_2+SiO_2), в диапазоне от 750-900 нм

Для воспроизведения этой спектральной характеристики коротковолнового отрезающего светофильтра импортируем его данные в имеющийся файл с каталогом покрытий в «ZEMAX» (Tools/Catalogs/Coating Listing). При создании новых покрытий необходимо учитывать: длина волны должна быть выражена в микрометрах, углы и длины волн указаны в порядке возрастания. Для каждой длины волны определяются значения отражения и пропускания с индексами поляризации. В данном случае не учитываются фазовые углы для отражения и пропускания, как и чувствительность покрытия к поляризации (так как рассеянное излучение, как правило, неполяризованное). После добавления покрытия на переднюю и заднюю, для увеличения оптической плотности фильтра, грани изменяем предыдущий используемый документ с каталогом новым (Tools/Catalogs/Reload Coating File).

После задания спектральной характеристики для интерференционного фильтра была проанализирована работа оптической системы. Если в системе источник с мощностью излучения 1 ватт (для удобства и наглядности результатов) рассматривать на двух длинах волн 785 нм и 820 нм, где начинается информативный Рамановский сигнал, при которых соответственно блокирует и пропускает излучение фильтр, то по значению мощности на конечном детекторе можно сделать вывод о его работе. Также для уменьшения потерь света, на обе грани линз нанесем просветляющее покрытие THORB для 650-1050 нм, что улучшит пропускание и предотвратит нежелательные эффекты. Итоговые изображения на детекторах на соответствующих длинах волн показаны на рисунке 2.



а) б)

Рис. 2. Изображение на детекторе при: а) длине волны 785 нм, размер 0,13×0,13 мкм, б) длине волны 820 нм, размер 12×12 мкм

2.2. Расчет допусков на положение оптических элементов

Для понимания крайних возможных положений, при повороте оптических элементов на определенные углы в системе регистрирующего канала Рамановского зонда, были проведены исследования по координатам полученного пучка на детектор сопоставимый с размерами используемого волокна (400 мкм). Критерий крайних положений – регистрируемая мощность не менее 90%.

Система в которой происходили изменения приведена ниже на рисунке 3.

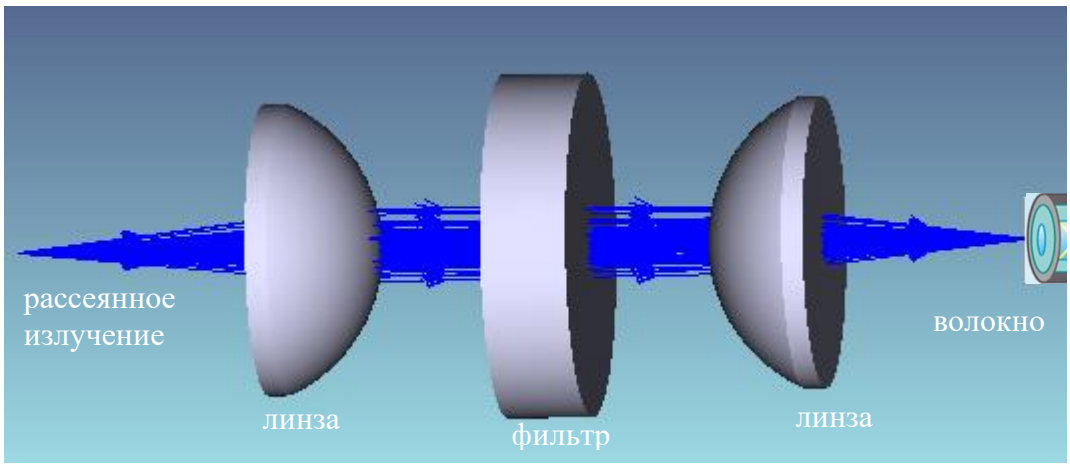


Рис. 3. Цифровая модель собирающего канала Рамановского зонда

Методом многократных подборов значений были получены результаты граничных положений:

1) поворачивая левую линзу на единицу градуса, относительно нормального положения, пучок размером 12 мкм сдвигается на 30 мкм от центра детектора; поворот на 5 градусов, с потерей мощности в 7%, – граничное положение;

2) при повороте на единицу градуса правой линзы, относительно нормального положения, пучок сдвигается на 25 мкм от центра детектора при размере пятна 12 мкм; 6 градусов относительно нормального положения – граничное положение;

3) сдвиг регистрирующего детектора позволяет получить 90% подаваемой в систему мощности при отступе от положения перетяжки пучка на 1,6 мм ближе к системе оптических элементов и на 0,57 мм дальше положения перетяжки;

4) если под углом будет находиться интерференционный фильтр, на который падает излучение: на рисунках ниже (рисунок 4,5) приведены наглядные результаты в пределах наклона от -16 градусов до +16 градусов, пользуясь которыми можно за счёт наклона фильтра поменять диапазон отрезания или пропускания, если это потребуется для выполнения конкретных задач.

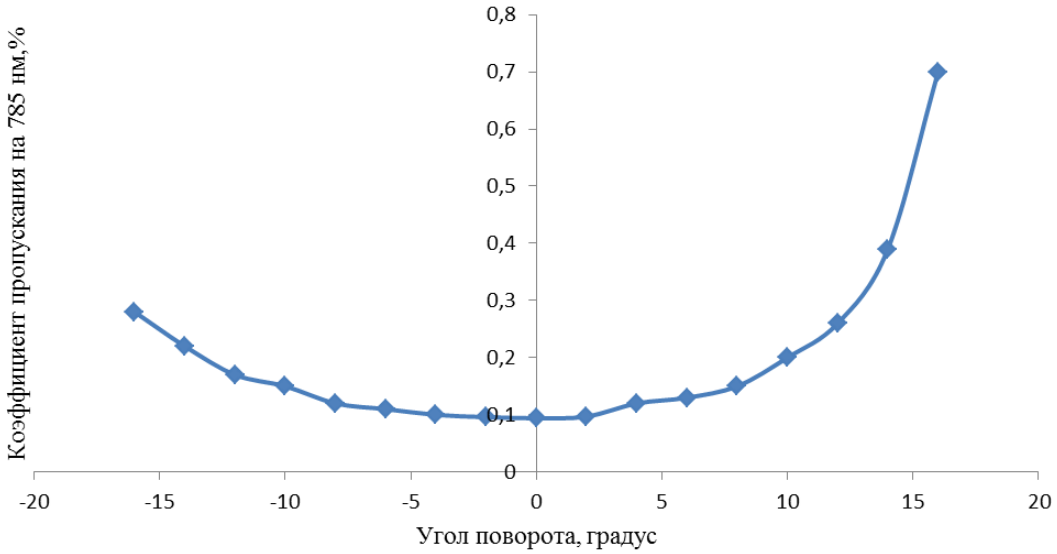


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания от угла наклона фильтра на длине волны 785 нм

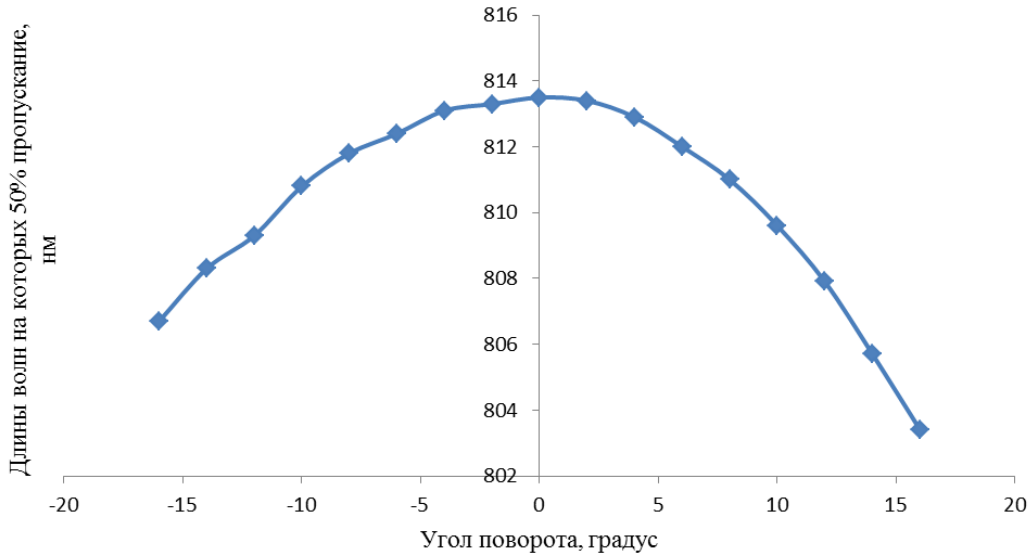


Рис. 5. Зависимость длины волны перехода отрезающего диапазона к пропускающему от угла наклона фильтра

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье с помощью освоенных программных сред «ZEMAX» и «MCalc» была смоделирована оптическая система пробника регистрирующего канала для Рамановского рассеяния с многослойным диэлектрическим фильтром на основе TiO_2+SiO_2. Также проведен анализ данных полученных в программной среде «ZEMAX» по работе оптической системы с разработанной моделью интерференционного фильтра и нанесенным просветляющим покрытием на

линзы. Рассчитаны допуски на отклонения от нормального положения элементов, задействованных в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.Н. Крылова, Интерференционные покрытия: Оптические свойства и методы исследования. // Л.: Машиностроение, 1973, 224 с.
2. Э.С. Путилин, Оптические покрытия. // СПб: СПбГУ ИТМО, 2010, 227 с.
3. С.Н. Липницкая, Моделирование оптических систем оптоэлектронных приборов // М.: СПбГУ ИТМО, 2019, 59 с.
4. И.Я. Бубис, Справочник технолога-оптика // Л.: Машиностроение, 1983, 414 с.

DIGITAL OPTICAL MODEL OF THE RAMAN PROBE SCATTERED RADIATION COLLECTION CHANNEL

Y.A. Frolova, N.A. Malutina, D.N. Artemyev, A.A. Shatskaya

Samara National Research University,
Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086
e-mail: jfrolovaa@yandex.ru

A digital optical model of the collecting channel of a Raman probe with a minimal set of elements has been developed. The object of the study is a cutting filter modeled using the «MCalc» software. The work of the optical model is analyzed and the tolerances for the positions of its elements are calculated.

Keywords: interference filter, probe, Raman scattering.

УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ CdTe

В.С. Шумигай, Е.Н. Опарин, А.Н. Цыпкин

[1]Университет ИТМО
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, лит.А
e-mail: vshumigay.itmo@gmail.com

В работе представлено исследование угловых зависимостей детектирующих свойств электрооптического кристалла телурида кадмия (CdTe) для различных углов между поляризациями зондирующего и терагерцового пучка. Наибольшие пиковые значения амплитуды терагерцового импульса были зарегистрированы при угле между поляризациями зондирующего и терагерцового пучка, равного 90 градусов.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, электрооптическое детектирование, импульсное излучения, поляризация.

1. ВВЕДЕНИЕ

Излучение терагерцового диапазона частот находит множество применений на практике, например, в спектроскопии, в получении изображений, а также передачи информации и исследовании свойств различных материалов [1,2]. Одним из способов детектировать терагерцовое излучение является метод электрооптического стробирования, основанный на эффекте Поккельса. В методе электрооптического стробирования терагерцовое поле наводит в кристалле двойное лучепреломление, величина которого зависит от амплитуды ТГц излучения [3]. Между поляризационными компонентами пробного пучка возникает фазовая задержка из-за того, что пучок распространяется в анизотропной среде. Так поляризация зондирующего пучка из линейной преобразуется в эллиптичную. Следовательно, интенсивности двух пучков, выходящих из призмы Волластона, оказываются не равны друг-другу, а сигнал балансного детектора отличен от нуля.

Важную роль играет факт взаимной ориентации поляризации зондирующего и терагерцового пучка до прохождения через кристалл. В данной работе были проведены измерения амплитуды терагерцового импульса для различных углов поворота кристалла CdTe при трех значениях

взаимной ориентации поляризации зондирующего и терагерцового пучка. По полученным результатам, был найден оптимальный угол взаимной ориентации поляризаций двух импульсов, при котором детектируемое пиковое значение амплитуды терагерцового импульса достигало наибольших значений.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Эллипсоид показателя преломления, который наводится в кристалле при приложении к нему электрического поля терагерцового импульса, определяет показатель преломления в кристалле для света видимого ближнего ИК диапазона [4]. Для кубического кристалла, такого как CdTe, единственным ненулевым коэффициентом электрооптического тензора является r_{41}. Оси x, y и z задаются основными кристаллографическими осями в кристалле, при этом ось z соответствует оси кристалла (001). Тогда эллипсоид показателя преломления задается следующим уравнением:

$$\frac{x^2}{n^2}+\frac{y^2}{n^2}+\frac{z^2}{n^2}+2E_{Tx}r_{41}yz+2E_{Ty}r_{41}xz+2E_{Tz}r_{41}xy=1, \qquad (1)$$

где E_{Tx}, E_{Ty}, E_{Tz} – компоненты терагерцового поля вдоль направления осей x, y, z соответственно, а n – невозмущенный показатель преломления. Показатели преломления для компонент электрического поля зондирующего пучка определяются следующими выражениями [5]:

$$n_y(\alpha)\approx n+\frac{n^3}{2}E_{тер}r_{41}(\sin\alpha\cdot\sin 2\beta-\cos^2\beta\cdot\cos\alpha), \qquad (2)$$

$$n_z(\alpha)\approx n-\frac{n^3}{2}E_{тер}r_{41}(\sin\alpha\cdot\sin 2\beta+\sin^2\beta\cdot\cos\alpha), \qquad (3)$$

где $E_{тер}$ – амплитуда терагерцового поля, α – угол между поляризацией терагерцового импульса и осью кристалла (001), β – угол между поляризацией пробного импульса и осью кристалла (001).

Из выражений, представленных выше, видно, что разные компоненты электрического поля зондирующего импульса получают разные набеги фаз, за счет чего линейно поляризованный свет становится эллиптически поляризованным.

Сигнал от балансного детектора $\Delta I(\alpha,\beta)$ пропорционален приложенному электрическому полю, о чем можно судить из формулы, полученной в [6]:

$$\Delta I(\alpha,\beta) \sim E_{тер} \cdot (\cos\alpha \cdot \sin 2\beta + 2\sin\alpha \cdot \cos 2\beta) \quad (4)$$

Анализ формулы для сигнала от балансного детектора показывает, что максимальное значение сигнала достигается при $\beta = \alpha$ или $\beta = \alpha + 90°$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

3.1. Экспериментальная установка

В представленной работе в качестве источника света использовался Yb-лазер с центральной длиной волны излучения 1050 нм, импульс обладал длительностью 100 фс и энергией 30 нДж, а в качестве детектирующего кристалла использовался CdTe. Такая комбинация, согласно [7], оптимальна для детектирования ТГц излучения, так как именно для нее в наиболее широком диапазоне частот выполняются условия фазового синхронизма между терагерцовым и оптическим пучком. Выбор кристалла CdTe также обусловлен его высоким электрооптическим коэффициентом $r_{41} = 4{,}5$ пм/В для излучения на длине волны 1050 нм. Вследствие чего среди кристаллов с цинковой обманкой, он имеет самый высокий отклик на обнаружение для малых частот (до 1ТГц).

Измерения проводились на стандартной установке ТГц спектроскопии с разрешением во времени [8]. Непосредственно схема системы электрооптического детектирования изображена на рисунке 1. Так, после прохождения кристалла свет попадает на четверть волновую пластинку, где величина эллиптичности света становится больше. Далее два пучка разных поляризаций (полученных после прохождения призмы Волластона), детектируется двумя фотодиодами.

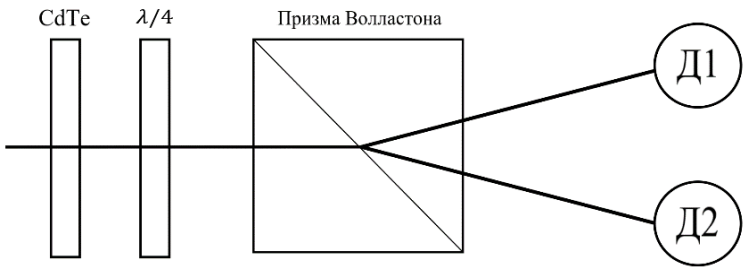


Рис. 1. Принципиальная схема системы электрооптического детектирования

Так как терагерцовое поле меняется медленно по сравнению с длительностью фемтосекундного лазерного импульса, то можно считать, что

при электрооптическом стробировании детектируется квазипостоянное электрическое поле. При этом предполагается, что взаимная задержка зондирующего и терагерцового импульсов в кристалле невелика, то есть можно считать, что зондирующий импульс взаимодействует с одним и тем же участком терагерцового при их распространении через кристалл. Для того чтобы измерить другой участок терагерцового импульса, изменяют временную задержку зондирующего импульса на нужную величину [9]. Сканируя задержку, получают всю волновую форму (осциллограмму) терагерцового импульса.

Для анализа эффективности детектирования терагерцового поля необходимо непосредственно получить волновую форму импульса для различных углов поворота детектирующего кристалла CdTe и для различной ориентации поляризаций ТГц и пробного ИК пучка. При этом поляризация зондирующего пучка варьируется при помощи призмы Глана и четвертьволновой пластинки, а поляризация ТГц импульса остается неизменной. Пример зарегистрированного ТГц импульса, усредненного по 30 сканирований, показан на рисунке 2, где угол между поляризациями пробного и терагерцового импульсов равен 45 градусов. Осцилляции в промежутке от 17 до 25 пс вызваны поглощением и последующим излучением света молекулами водяного пара [10].

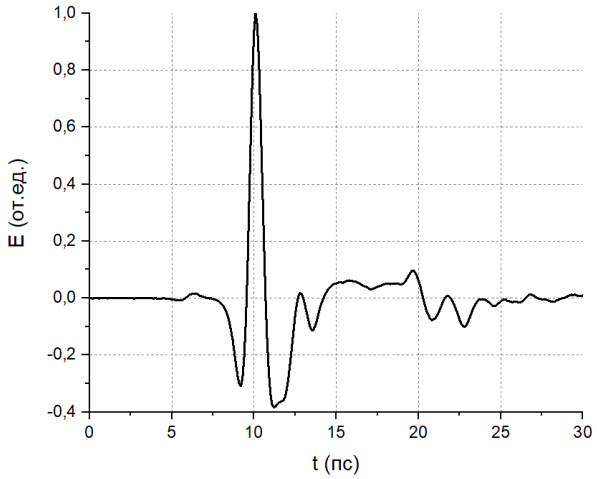


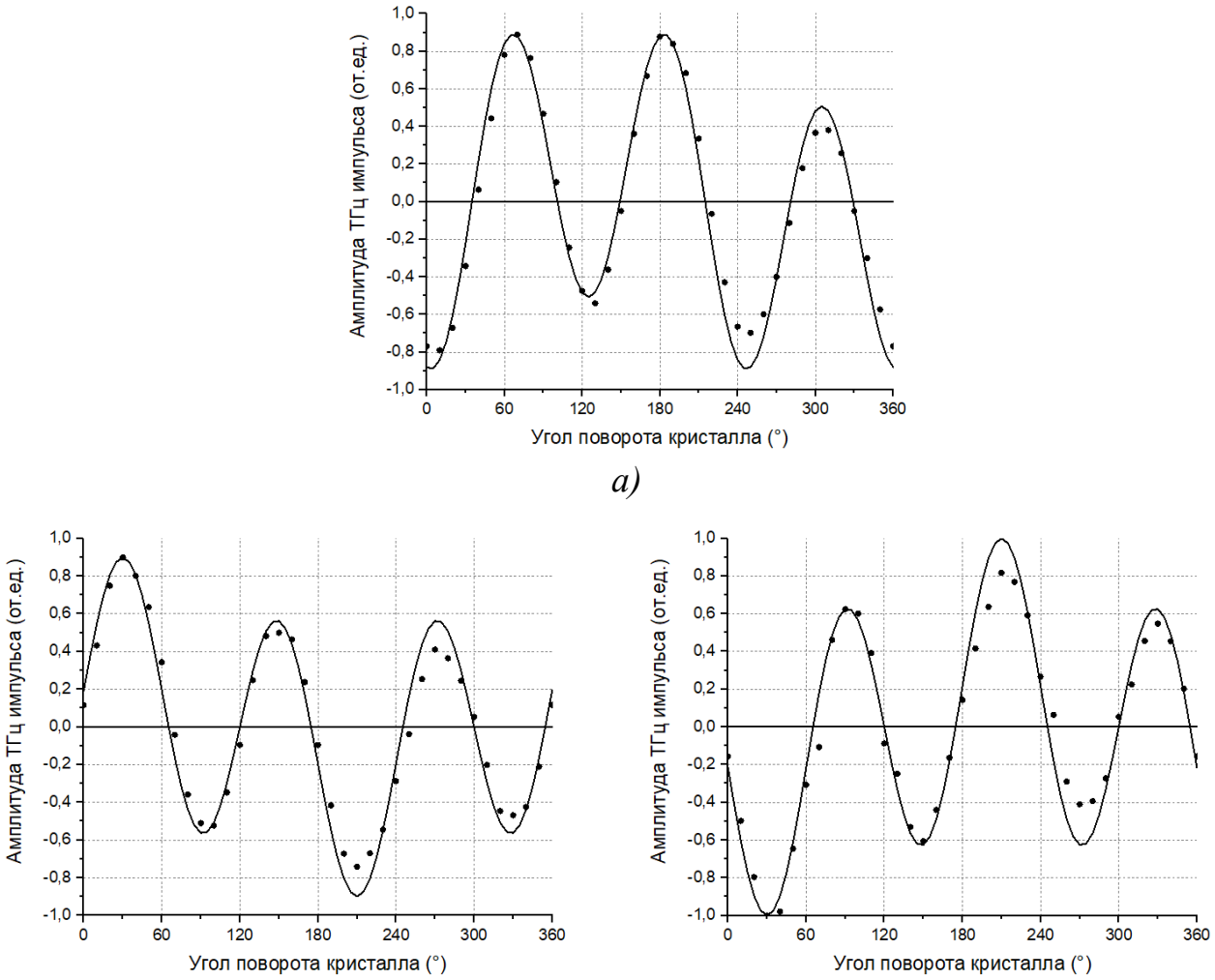
Рис. 2. Временное представление ТГц импульса

3.2. Измерение и обработка данных

В данной работе исследуемый диапазон углов поворота кристалла приведен от 0 до 360 градусов с шагом в 10 градусов. На каждой осциллограмме был найден пик терагерцового импульса, после чего был построен график зависимости пиков терагерцового поля от угла поворота

детектирующего кристалла. Так, на рисунке 3 (а) приведен соответствующий график для угла между поляризациями терагерцового и зондирующего импульса равного 45 градусам. Из графика видно, что при вращении кристалла вокруг оси (110) обнаруженный ТГц сигнал показывает два абсолютных максимума при углах в 60 и 180 градусов, а также четыре небольших максимума амплитуды.

Аналогичные графики можно построить и для угла между поляризациями ТГц и зондирующего импульса, равного 0 и 90 градусов. Эти зависимости изображены на рисунках 3 (б) и 3 (в).



а) *б)* *в)*

Рис. 3. Зависимость амплитуды терагерцового поля от угла поворота детектирующего кристалла CdTe при угле между поляризациями зондирующего и терагерцового пучка, равного: а) 45°, б) 0°, в) 90°

Анализируя зависимости, приведенные на рисунках 3 (а, б, в), можно сделать вывод, что максимальное значение терагерцового поля, которое удалось зарегистрировать, пришлось на угол между поляризациями двух

пучков, равного 90 градусам. Пиковое значение для угла между поляризациями, равного 90 градусов, больше на 12,5% и 11% соответствующих пиков для углов между поляризациями, равных 45 и 0 градусов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение максимальных сигналов, полученных для трех различных углов между поляризациями терагерцового и зондирующего импульса, показывает, что наибольший из них получен для угла в 90 градусов. Так пиковое значение поля (при заданном угле поворота кристалла) для угла между поляризациями, равного 90 градусов, на 12,5% и 11% больше пиковых значений для углов поворота кристалла, равных 45 и 0 градусов соответственно. Таким образом, выбирая правильные углы поляризации, было получено небольшое, но измеримое улучшение отношения сигнал-шум.

Также из зависимости сигнала с балансного детектора от углов α и β видно, что наибольшее значения пика встречается при угле между поляризациями равного 90 градусов. Таким образом, это выражение подтверждает экспериментальные данные, так как максимальные сигналы встречаются именно для этих углов между поляризациями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahi, K. (2017). Mathematical modeling of thz point spread function and simulation of THz imaging systems. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, *7*(6), 747–754.
2. Wang, M., & Yang, E. H. (2018). THz applications of 2D materials: Graphene and beyond. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *15*, 107–113.
3. Kovalev, S. P., & Kitaeva, G. K. (2013). Terahertz electro-optical detection: optical phase or energy measurements. *Journal of the Optical Society of America B*, *30*(10), 2650.
4. Oguchi, K., Yasumatsu, N., & Watanabe, S. (2014). Polarization detection of terahertz radiation via the electro-optic effect using zinc blende crystal symmetry. *Journal of the Optical Society of America B*, *31*(12), 3170.
5. Planken, P. C. M., Nienhuys, H.-K., Bakker, H. J., & Wenckebach, T. (2001). Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe. *Journal of the Optical Society of America B*, *18*(3), 313.
6. Valk, N. C. J. Van Der, Wenckebach, T., & Planken, P. C. M. (2004). Detection in Optically Isotropic Crystals. *America*, *21*(3), 622–631.

7. Ropagnol, X., Matoba, M., Nkeck, J. E., Blanchard, F., Isgandarov, E., Yumoto, J., & Ozaki, T. (2020). Efficient terahertz generation and detection in cadmium telluride using ultrafast ytterbium laser. *Applied Physics Letters*, *117*(18), 3–7.3.
8. Zhukova, M. O., Hogan, B. T., Oparin, E. N., Shaban, P. S., Grachev, Y. V., Kovalska, E., Walsh, K. K., Craciun, M. F., Baldycheva, A., & Tcypkin, A. N. (2019). Transmission Properties of FeCl3-Intercalated Graphene and WS2 Thin Films for Terahertz Time-Domain Spectroscopy Applications. *Nanoscale Research Letters*, *14*(1).
9. Nahata, A., Weling, A. S., & Heinz, T. F. (1996). A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Applied Physics Letters*, *69*(16), 2321–2323.
10. Yang, Y., Mandehgar, M., & Grischkowsky, D. R. (2012). Understanding THz pulse propagation in the atmosphere. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, *2*(4), 406–415.

ANGULAR DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF ELECTRO-OPTICAL DETECTION OF TERAHERTZ RADIATION IN A CDTE CRYSTAL

V. S. Shumigai, E. N. Oparin, A. N. Tsypkin

ITMO University
Kronverksky pr., 49, Saint-Petersburg, Russia, 197101
e-mail: vshumigay.itmo@gmail.com

The paper presents a study of the detecting properties of an electro-optical cadmium telluride crystal for various angles between the polarizations of the probing and terahertz beams. The highest peak values of the terahertz pulse amplitude were recorded at an angle between the polarizations of the probing and terahertz beams equal to 90 degrees.

Keywords: terahertz radiation, electro-optical detection, pulsed radiation, polarization.

СЕКЦИЯ
БИОФОТОНИКА

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТКАНЕЙ ХОЛАНГИОКАРЦИНОМЫ В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 350-2250 НМ ПРИ ПЛАЗМОННОЙ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

В.Д. Генин[1,2], Э.А. Генина[1,2], А.Б. Бучарская[3], Г.С. Терентюк[3], Н.Г. Хлебцов[1,4], В.В. Тучин[1,2], А.Н. Башкатов[1,2]

[1]ФГБОУ ВПО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
[2]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
[3]Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского
410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112
[4]ФГБУН «Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук»
410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13

Проведено исследование оптических свойств (коэффициента поглощения и транспортного коэффициента рассеяния) в диапазоне 350-2250 нм модельных опухолей холангиокарциномы крысы. В эксперименте участвовали 10 белых лабораторных крыс с подкожно привитыми опухолями, 5 из которых вошли в контрольную группу, а 5 - в экспериментальную, подразумевающую двукратное внутривенное введение дозы суспензии золотых наностержней (ЗНС) с общей концентрацией 800 мкг/мл. Изменение коэффициента поглощения в полосах поглощения воды свидетельствует об обезвоживании тканей опухоли и отёке окружающих тканей при их перегреве в результате ФТТ. Увеличение поглощения гемоглобина связано с разрушением микрососудов крови.

Ключевые слова: холангиокарцинома, оптические свойства, фототермическая терапия, золотые наостержни

1. ВВЕДЕНИЕ

Рост числа онкологических заболеваний стимулирует широкое развитие методов ранней диагностики и терапии опухолей. Одним из перспективных методов является техника гипертермии [1], однако гипертермия ограничена

низкой селективностью, что приводит к значительному повреждению здоровых тканей вокруг опухоли.

Лазерная гипертермия при введении золотых наночастиц в ткань обеспечивает большую локальность нагрева, чем традиционная гипертермия, что позволяет уменьшить повреждение окружающих здоровых тканей [2]. Плазмонно-резонансные наночастицы способны возбуждать локальный поверхностный плазмонный резонанс в видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне [3]. Такие наночастицы могут генерировать тепловую энергию, что позволяет снизить необходимую для уничтожения опухоли дозу лазерного излучения. Золотые наностержни (ЗНС) хорошо подходят для фототермической терапии (ФТТ) благодаря их длительному сроку жизни в кровотоке, коллоидной стабильности, легкой настройке их плазмонного резонанса за счет изменения соотношения длины и диаметра наностержней [4] и эффективного преобразования светового излучения в тепловую энергию [5].

Успешная ФТТ опухолей, сенсибилизированных наночастицами, зависит от степени развития кровеносной системы в опухоли, обеспечивающей значительное накопление ЗНС, а также отсутствия выживших после терапии опухолевых клеток, которые способны вызывать рецидив опухоли. Накопление наночастиц в опухоли можно предсказать путем измерения плотности микрососудов с помощью ультразвукового допплеровского исследования [6]. Решение второй проблемы связано с оценкой распространения лазерного излучения внутри опухоли. Тепловое воздействие на опухолевые ткани на разной глубине можно оценить путем измерения оптических параметров облученных и необлученных тканей. Однако эта проблема остается недостаточно изученной.

Цель данного исследования - изучение оптических свойств опухолей крыс и окружающих тканей при введении ЗНС и проведении ФТТ.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемые в эксперименте ЗНС имели золотой сердечник 41±8 нм в длину и 10±2 нм в диаметре и были покрыты оболочкой из полиэтиленгликоля (молекулярный вес 5000), чтобы предотвратить слипание ЗНС между собой.

Для ФТТ опухолей использовался диодный лазер LS-2-N-808-10000 (Laser Systems, Ltd., Россия) с длиной волны 808 нм. Для мониторинга в реальном времени температуры нагрева поверхности кожи над опухолью использовался ИК-тепловизор IRI4010 (IRYSYS, Великобритания), показания которого фиксировались с интервалом в 30 сек. Время облучения опухоли

лазером составило 15 минут при плотности мощности 2.3 Вт/см^2. Размер лазерного пятна на поверхности кожи над опухолью составил ~0.5 см^2.

В эксперименте участвовали 10 белых лабораторных крыс с подкожно привитыми холангиокарциномами (раком желчных протоков печени) линии РС-1. Экспериментальные модели опухолей были получены путем подкожной инъекции суспензии опухолевых клеток (2×10^6 клеток/0.5 мл раствора Хэнкса). Перед всеми процедурами крысы анестезировались дозой в 0.05 мг/кг Золетила 50 (Virbac, Франция).

Когда опухоли достигали объема ~3 см^3, пять случайным образом выбранных крыс были введены в контрольную группу (без введения ЗНС и проведения ФТТ), а пять оставшихся – в экспериментальную. Экспериментальная группа подразумевала двукратное внутривенное введение дозы суспензии ЗНС объемом 1 мл с концентрацией ЗНС 400 мкг/мл за 48 и 24 часа до проведения ФТТ (общая доза ЗНС составила 800 мкг). Исходя из значений температуры нагрева поверхности кожи над опухолью, достигнутых во время эксперимента, экспериментальная группа была разделена на три подгруппы: две крысы в подгруппе 1 (температура ~49°С), две крысы в подгруппе 2 (~55°С), одна крыса в подгруппе 3 (~61°С). Данный протокол введения ЗНС основан на результатах более ранних исследований, показавших, что при их соблюдении накопление ЗНС в опухоли максимально [2, 6].

Сразу после проведения ФТТ животные выводились из эксперимента, после чего проводился забор тканей самой опухоли (капсула, верхняя, центральная и нижняя части опухоли), а также тканей над опухолью (кожа и подкожный слой). Образцы, соответствующие слоям опухоли, помещались между двумя предметными стеклами.

Затем в диапазоне длин волн 350-2250 нм регистрировались спектры полного пропускания и диффузного отражения при помощи спектрометра UV-3600 с интегрирующей сферой LISR-3100 (Shimadzu, Япония) с внутренним диаметром 150 мм, размером входного отверстия 20×20 мм^2 и диаметром выходного отверстия 13 мм. В качестве источника света применялась галогенная лампа с фильтрацией излучения в исследуемом спектральном диапазоне. Диаметр пучка света, падающего на образец ткани, составлял 4×4 мм^2. Скорость сканирования составляла 2 нм/сек.

Толщина каждого образца ткани измерялась в пяти точках при помощи электронного микрометра. Результаты усреднялись. Точность измерений составляла ±1 мкм.

Коэффициент поглощения и транспортный коэффициент рассеяния опухолевыми тканями рассчитывались путем решения обратной задачи с помощью инверсного метода Монте-Карло. Целевая функция минимизировалась по формуле:

$$F\left(\mu_a,\mu_s,g\right)=\left(R_d^{\exp}-R_d^{\text{calc}}\left(\mu_a,\mu_s,g\right)\right)^2+\left(T_t^{\exp}-T_t^{\text{calc}}\left(\mu_a,\mu_s,g\right)\right)^2, \quad (1)$$

где $R_d^{\exp}$, $T_t^{\exp}$, R_d^{calc} и T_t^{calc} – экспериментальные и расчетные значения диффузного отражения и полного пропускания, соответственно [7]. Граничные условия были:

$$0 \le g \le 0.98.$$

Для минимизации целевой функции использовался симплекс-метод [8]. Итерационная процедура повторялась вплоть до совпадения экспериментальных и расчетных данных с определенной погрешностью (<0.1%). Все данные были представлены как среднее значение ± стандартное отклонение для результатов, полученных в случае всех исследованных образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка 1, в подгруппе 1 усредненная максимальная температура кожи над опухолью составила 48.9±0°C, в подгруппе 2 - 54.8±1.6°C, а в подгруппе 3 – 61.8°C.

Для аппроксимации кинетики нагрева, представленной на рисунке 1, использовалось эмпирическое уравнение:

$$T(t)=A_1\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right)+A_2\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right)+T_0, \quad (2)$$

где T_0 - температура до облучения лазером; A_1 и A_2 - эмпирические константы; τ_1 и τ_2 - константы, характеризующиеся скоростью нагрева окружающих тканей и самой опухоли. Первый член данного уравнения описывает кинетику нагрева ЗНС в опухоли, а второй - кинетику нагрева окружающих опухоль тканей. Параметры аппроксимации экспериментальных данных приведены в таблице 1.

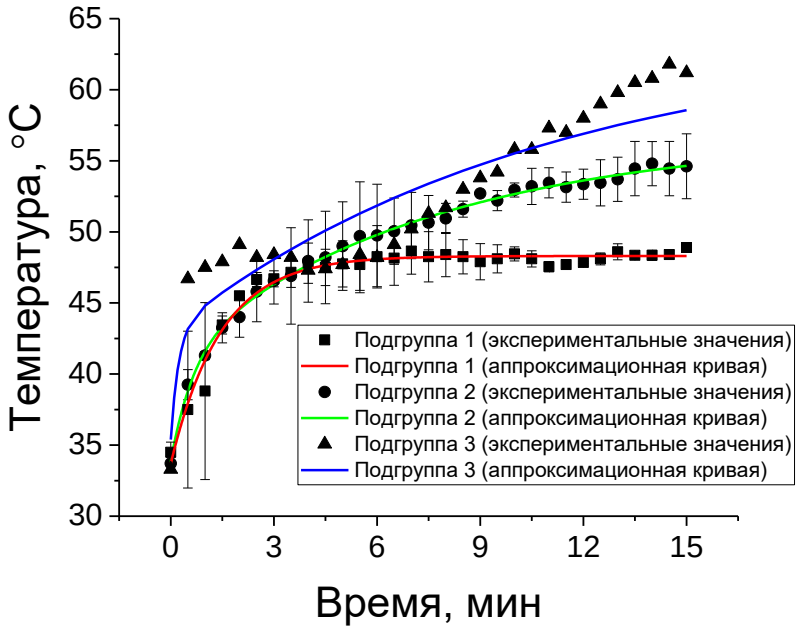


Рисунок 1. Кинетика нагрева поверхности кожи над опухолями экспериментальной группы

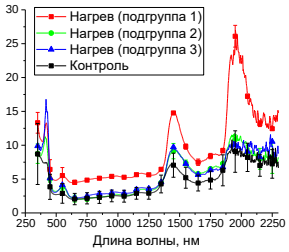
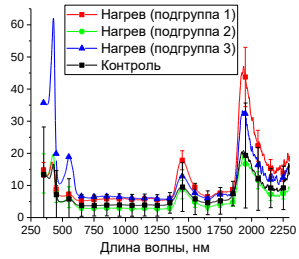
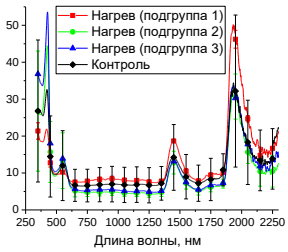
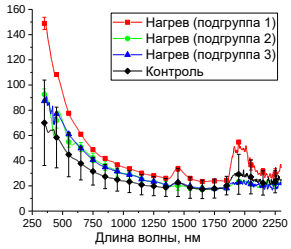
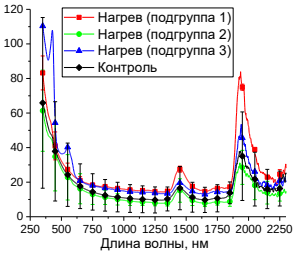
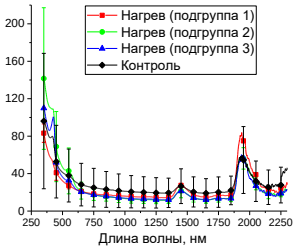
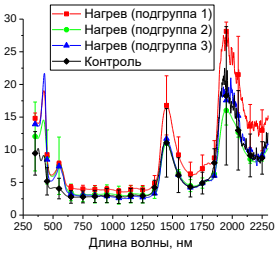
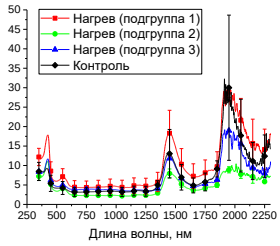
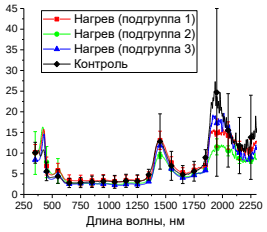
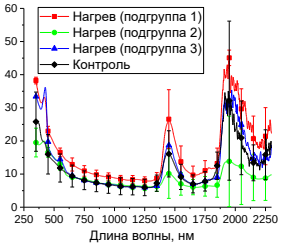
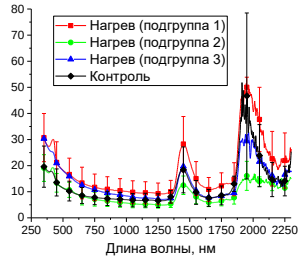
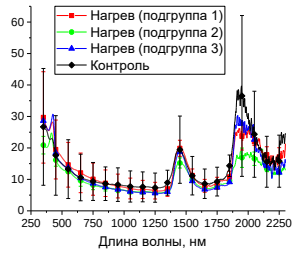
Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментальных данных.

	T_0, °C	A_1	A_2	τ_1, min	τ_2, min
Подгруппа 1	33.7±0.5	14.6±0.5	-	1.4±0.1	-
Подгруппа 2	33.8±0.3	7.5±0.7	15.5±0.4	0.7±0.1	7.5±0.9
Подгруппа 3	34.2±1.2	7.7±0.8	20.7±0.8	0.2±0.1	10.9±0.9

Из рисунка 1 и таблицы 1 очевиден двухэкспоненциальный рост температуры с разной скоростью в подгруппах 2 и 3. Температура в подгруппе 1 аппроксимирована одноэкспоненциальным уравнением, содержащим лишь первый член уравнения (2). Различная степень нагрева опухоли при одинаковых дозах ЗНС может быть связана с индивидуальными особенностями модельной опухоли, а именно с ее васкуляризацией [6].

В таблице 2 представлены спектры коэффициента поглощения и транспортного коэффициента рассеяния опухоли и окружающих тканей контрольной и двух экспериментальных подгрупп.

Таблица 2. Спектры коэффициента поглощения и транспортного коэффициента рассеяния опухоли и окружающих тканей контрольной и экспериментальной группы.

	Кожа	Подкожный слой	Капсула
Коэффициент поглощения, 1/см			
Транспортный коэффициент рассеяния, 1/см			
	Верхняя часть опухоли	**Центральная часть опухоли**	**Нижняя часть опухоли**
Коэффициент поглощения, 1/см			
Транспортный коэффициент рассеяния, 1/см			

На графиках из таблицы 2 видно снижение коэффициента поглощения слоев опухоли в полосах поглощения воды (1450 и 1950 нм), что может быть связано с дегидратацией тканей при ФТТ. Повышение значения коэффициента поглощения в полосах поглощения воды в подгруппе 1 объясняется возникновением отёка при тепловом повреждении ткани. Увеличение поглощения гемоглобина (вблизи 430 нм), особенно в 3 подгруппе, где наблюдалось максимальное повышение температуры, связано с разрушением

микрососудов крови за счёт теплового воздействия ЗНС, находящихся в сосудах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено изменение оптических свойств холангиокарцином крыс, допированных ЗНС и подвергнутых ФТТ, по сравнению с контрольными образцами. Наблюдается снижение коэффициента поглощения опухолевыми слоями в полосах поглощения воды, что свидетельствует об обезвоживании тканей при ФТТ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90224 и гранта Фонда содействия инновациям УМНИК-19 (г) / Хелснет-НТИ – 2019 № 15929ГУ/2020 от 07.23.2020 (код 0059878, заявка У-65096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Habash, R. W., et al., "Thermal therapy, Part III: ablation techniques," Critical Reviews in Biomedical Engineering 35, 37–121 (2007).

2. Bucharskaya, A. B., et al., "Plasmonic photothermal therapy of transplanted tumors in rats at multiple intravenous injection of gold nanorods," BioNanoSci. 7, 216-221 (2017).

3. Alekseeva, A. V., et al.,"Gold nanorods: Synthesis and optical properties," Colloid. J. 68, 661–678 (2006).

4. Arnida, et al., "Geometry and surfacecharacteristics of gold nanoparticles influence their biodistribution and uptake by macrophages," Eur. J. Pharm.Biopharm. 77, 417–423 (2011).

5. Pattani, V. P. and Tunnell, J. W., "Nanoparticle-mediated photothermal therapy: a comparative study of heatingfor different particle types," Lasers Surg Med. 44(8), 675–684 (2012).

6. Bucharskaya, A. B., et al., “Plasmonic photothermal therapy: approaches to advanced strategy,” Lasers Surg. Med. 50, 1025-1033 (2018).

7. Bashkatov, A. N., et al., “Optical properties of human colon tissues in the 350-2500 nm spectral range,” Quantum Electronics 44(8), 779-784 (2014).

8. Press, W. H., et al., [Numerical recipes in C: the art of scientific computing], Cambridge University Press, Cambridge, 994 p. (1992).

OPTICAL PROPERTIES OF CHOLANGIOCARCINOMA TISSUES IN THE SPECTRAL RANGE OF 350-2250 NM DURING PLASMON PHOTOTHERMAL THERAPY

V.D. Genin[1,2], E.A. Genina[1,2], A.B. Bucharskaya[3], G.S. Terentyuk[3], N.G. Khlebtsov[1,4], V.V. Tuchin[1,2], A.N. Bashkatov[1,2]

[1]Saratov State University,
[2]Tomsk State University,
[3]Saratov State Medical University,
[4]Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of the Russian Academy of Sciences

The optical properties (absorption coefficient and reduced scattering coefficient) in the range of 350-2250 nm of model rat cholangiocarcinoma tumors were studied. The experiment involved ten white laboratory rats with subcutaneously inoculated tumors. Five of them were included in the control group, and other five were included in the experimental group, in which animals were injected with a double intravenous dose of a gold nanorods (GNR) suspension with a total concentration of 800 μg/ml. A change in the absorption coefficient in the water absorption bands indicates dehydration of tumor tissues and edema of surrounding tissues when they are overheated as a result of PTT. The increase in the absorption of hemoglobin is associated with the destruction of blood microvessels.

Key words: cholangiocarcinoma, optical properties, photothermal therapy, gold nanorods

МУЛЬТИМОДАЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ В ЗАДАЧАХ МИНИИНВАЗИВНОЙ ХИРУРГИИ

Н.В. Голубова[1], Н.И. Поленов[2], К.А. Закураева[2], Е.В. Потапова[1], В.В. Дремин[1,3], М.И. Ярмолинская[2], А.В. Дунаев[1], И.Ю. Коган[2]

[1]Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева
302026, г. Орел, ул. Комсомольская, 95
[2] ФГБНУ «Научно-исследовательский институт акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта»
199034, г. Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 3
[3]College of Engineering and Physical Sciences, Aston University
B4 7ET, Aston Triangle, Birmingham, United Kingdom
e-mail: potapova_ev_ogu@mail.ru

В работе описан мультимодальный подход к оптической диагностике в задачах миниинвазивной хирургии. Описана технология совмещения методов лазерной спекл-контрастной, флуоресцентной и гиперспектральной визуализации со стандартным жестким лапароскопическим инструментом малого диаметра. Показаны результаты апробации мультимодальной лапароскопической визуализации на фантомах и биологической ткани. Также представлены результаты применения методов флуоресцентной спектроскопии и лазерной допплеровской флоуметрии в клинической практике врача акушера-гинеколога.

Ключевые слова: миниинвазивная хирургия, лазерная спекл-контрастная визуализация, флуоресцентная визуализация, гиперспектральная визуализация, флуоресцентная спектроскопия, лазерная допплеровская флоуметрия.

При хирургическом миниинвазивном вмешательстве распространенным методом обратной связи для хирурга является использование видеоизображения операционного поля в белом свете [1]. Такая визуализация позволяет хирургу различать анатомические структуры и оценивать их наиболее значимые патологические изменения. Однако в некоторых случаях особенности передачи и отображения данных затрудняют зрительное восприятие и адекватную оценку состояния оперируемых тканей [2,3].

Одним из способов решения данной проблемы является использование методов оптической спектроскопии и визуализации во время проведения оперативных вмешательств. В то время как задача получения визуальной

информации о процессах, протекающих в биоткани, все еще остается нетривиальной, а разрабатываемые системы в своём большинстве находятся на стадии доклинических исследований, методы и приборы интраоперационной мультимодальной спектроскопии на данный момент успешно внедряются в клинические исследования.

Целью данной работы является рассмотрение мультимодального подхода к оптической диагностике в миниинвазивной хирургии. В частности, представлено описание исследований и их результатов при реализации мультимодальной лапароскопической визуализации на фантомах и биологической ткани, а также мультимодальной спектроскопии в оперативной гинекологии.

Чтобы реализовать возможность визуализации интенсивности кровотока, протекающих метаболических процессов и оксигенацию тканей в исследуемой области, была разработана система регистрации изображений. Она основана на применении методов лазерной спекл-контрастной (ЛСКВ), флуоресцентной (ФВ) и гиперспектральной (ГВ) визуализации и совмещена с коммерчески доступным пятимиллиметровым жестким лапароскопом для упрощения внедрения в клиническую практику.

Исследования проводились как на специально разработанных фантомах, так и на биологических тканях верхней конечности человека с проведением окклюзионного теста.

Лазерная спекл-контрастная визуализация осуществлялась с помощью лазерного источника излучения LASER-785-LAB-ADJ (Ocean Optics, США) с длиной волны 785 нм, а спекл-картина регистрировалась монохромной камерой UI-3360CP-NIR-GL Rev 2 через ахроматическую линзу AC254-050-B-ML (Thorlabs, США). Данные для ГВ и ФВ регистрировались с помощью гиперспектральной камеры Specim IQ (Spectral Imaging Ltd., Finland). Для измерения гиперспектрального диффузного отражения фантом и биоткань освещали широкополосным осветительным прибором собственной сборки. Канал флуоресценции включал в себя светодиодный источник M450LP1 (Thorlabs, США) с длиной волны 450 нм. Фильтр возбуждения MF445-45 (Thorlabs, США) с центральной длиной волны 445 нм и фильтр FELH0500 (Thorlabs, США) на 500 нм были установлены перед источником и перед камерой соответственно.

Полученные результаты подтвердили возможность системы регистрировать изменение скорости движения жидкости в капиллярах, а также различать концентрацию присутствующих флуорофоров и хромофоров. Также при исследовании биологического объекта были получены карты кровенаполнения и оксигенации биотканей.

Одной из активно развивающихся областей хирургии, использующей миниинвазивные органосохраняющие вмешательства, является оперативная гинекология. Для интраоперационного получения дополнительной диагностической информации в проведенном исследовании были выбраны методы лазерной допплеровской флоуметрии (ЛДФ) и флуоресцентной спектроскопии (ФС), позволяющие оценить показатели микроциркуляции крови и интенсивность тканевых метаболических процессов [4]. Для реализации данных методов был выбран многофункциональный лазерный диагностический комплекс «ЛАКК-М» (ООО НПП «ЛАЗМА», г. Москва), который разрешен для проведения клинических исследований и выпускается серийно. В канале ЛДФ установлен лазер с длиной волны 1064 нм, в каналах ФС – лазерные светодиоды 365 нм и 450 нм. Доставка и прием излучения происходили с помощью оптического лапароскопического зонда, вводимого в полость малого таза через созданный в ходе проведения операции инструментальный канал.

Зарегистрированные данные, описывающие перфузионно-метаболические процессы в исследуемых точках внутренних органов женской репродуктивной системы, свидетельствуют о том, что методы ЛДФ и ФС достаточно чувствительны и имеют потенциал к применению в рассматриваемой области хирургии.

Таким образом, дальнейшее развитие способов внедрения мультимодальных оптических технологий в клиническую практику проведения миниинвазивных вмешательств в разных областях хирургии представляется потенциально перспективным и способным предоставить оперирующему хирургу дополнительную ценную информацию для проведения диагностики и определения тактики дальнейшего лечения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №21-15-00325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breedveld, P., Stassen, H.G., Meijer, D.W., Jakimowicz, J.J. Observation in laparoscopic surgery: Overview of impeding effects and supporting aids // Journal of laparoendoscopic & advanced surgical techniques. Part A. – 2000. – №10. – P. 231–241.

3. Dankelman, J., Wentink, M., Stassen, H.G. Human reliability and training in minimally invasive surgery // Minimally invasive therapy & allied technologies. – 2003. – №12. – P. 129–135.

4. Jones, D.B., Brewer, J.D., Soper, N.J. The influence of three-dimensional video systems on laparoscopic task performance // Surgical laparoscopy & endoscopy. – 1996. – №6. – P. 191–197.
5. Кандурова К.Ю., Дрёмин В.В., Жеребцов Е.А., Альянов А.Л., Мамошин А.В., Потапова Е.В., Дунаев А.В., Мурадян В.Ф., Сидоров В.В., Крупаткин А.И. Методы оптической биопсии и их перспективы применения для интраоперационного анализа тканевого метаболизма и микроциркуляции крови в миниинвазивной хирургии // Регионарное кровообращение и микроциркуляция. – 2018. – Т.17, №3. – С. 71–79.

MULTIMODAL SPECTROSCOPY AND IMAGING IN THE TASKS OF MINIMALLY INVASIVE SURGERY

N.V. Golubova[1], N.I. Polenov[2], K.A. Zakuraeva[2], E.V. Potapova[1], V.V. Dremin[1,3], M.I. Yarmolinskaya[2], A.V. Dunaev[1], I.Yu. Kogan[2]

[1]Orel State University named after I.S. Turgenev
Komsomolskaya st., 95, Orel, Russia, 302026
[2]FSBSI «The Research Institute of Obstetrics, Gynecology and Reproductology named after D.O. Ott»
Mendeleyevskaya line, 3, Saint Petersburg, Russia, 199034
[3]College of Engineering and Physical Sciences, Aston University
B4 7ET, Aston Triangle, Birmingham, United Kingdom
e-mail: potapova_ev_ogu@mail.ru

The paper describes a multimodal approach to optical diagnostics in the tasks of minimally invasive surgery. The technology of combining the methods of laser speckle contrast imaging, fluorescence imaging and hyperspectral imaging with a standard rigid laparoscopic instrument of small diameter is described. The results of multimodal laparoscopic imaging system testing on phantoms and biological tissues are shown. The results of the application of the methods of fluorescence spectroscopy and laser Doppler flowmetry in the clinical practice of an obstetrician-gynecologist are also presented.

Keywords: minimally invasive surgery, laser speckle contrast imaging, fluorescence imaging, hyperspectral imaging, fluorescence spectroscopy, laser Doppler flowmetry.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕЧЕНИ

К.Ю. Кандурова[1], А.А. Палалов[1], Е.С. Серёгина[1], В.В. Дрёмин[1,2], Е.В. Потапова[1]

[1] Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева
302026, г. Орёл, ул. Комсомольская, 95
[2] College of Engineering and Physical Sciences, Aston University,
Birmingham, B4 7ET, UK
e-mail: kandkseniya@gmail.com

Представлены результаты измерений пропускания и диффузного отражения срезов ткани печени крыс и последующего расчета оптических характеристик методом добавления-удвоения после процедуры перфузии печени изотоническим раствором. Этот метод был применен для устранения влияния высокого поглощения света кровью. Измеренные спектры и рассчитанные зависимости коэффициентов поглощения и рассеяния демонстрируют эффективность предложенного подхода и многообещающий потенциал дальнейшего совершенствования методологии.

Ключевые слова: печень, перфузия печени, определение оптических свойств, спектрофотометрия.

Для расширения возможностей оптической биопсии в диагностике заболеваний печени (стеатоз, цирроз, рак печени и др.) важным является измерение оптических свойств биологических тканей для разработки алгоритмов количественной обработки экспериментальных данных и моделирования распространения света в среде. Печень является органом с высоким кровенаполнением, что создает определенные трудности для оптической диагностики. Кровь хорошо поглощает оптическое излучение, особенно в диапазоне 400-600 нм. При подготовке образцов тканей для исследования их оптических характеристик целесообразным может быть принятие мер по снижению содержания крови. В качестве такой меры эффективным может явиться проведение предварительной процедуры перфузирования печени, направленной на изгнание крови из сосудов [1]. Целью работы явилось применение перфузирования печени для подготовки срезов тканей перед проведением спектрофотометрических измерений.

Эксперименты были одобрены этическим комитетом Орловского государственного университета имени И.С. Тургенева (протокол заседания №18 от 21.02.2020). В исследовании использовались два самца крыс линии Wistar. Крыс анестезировали препаратами Золетил 100 (Vibrac, Франция) и Ксила (Interchemie, Нидерланды) в стандартной дозе. Животных фиксировали на специальной платформе в положении на спине. Для доступа к брюшной полости проводилась срединная лапаротомия. Катетер вводился в воротную вену, промывался раствором NaCl (0,9 %) с гепарином (5000 ед/мл) и подключался к инфузионной системе. Осуществлялась перфорация нижней полой вены. Вливание раствора при температуре 37°C проводилось со скоростью 1000 мл/час, объем инфузии составил 2-2,5 л. После перфузии печень извлекалась для получения срезов толщиной около 1 мм, которые располагались между предметными стеклами. Измерения пропускания и диффузного отражения проводились в диапазоне 220-1400 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с интегрирующей сферой ISR-2600Plus. Расчет коэффициентов поглощения и рассеяния проводился методом инверсного добавления-удвоения [2].

Результаты продемонстрировали снижение амплитуды пиков поглощения гемоглобина в диапазоне 500-600 нм. Их присутствие, а также снижение пропускания и отражения в диапазоне 400-420 нм указывает, что часть крови в разной степени оставалась в сосудах печени. В ближнем инфракрасном диапазоне спектры имели характерную форму, обусловленную присутствием воды. Наибольший разброс рассчитанных коэффициентов поглощения и рассеяния наблюдался на длинах волн 400-420 нм, но в целом сохранялась высокая воспроизводимость результатов расчетов для разных срезах.

Результаты исследований продемонстрировали возможность стандартизации определения оптических свойств тканей печени и увеличение воспроизводимости получаемых результатов с использованием перфузирования печени для снижения влияния крови на измеренные оптические свойства.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 21-15-00325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Shulman, Y. Nahmias, Long-term culture and coculture of primary rat and human hepatocytes // Epithelial Cell Culture Protocols, Springer, 2012, p. 287-302.
2. S.A. Prahl, M.J.C. van Gemert, A.J. Welch, Determining the optical properties of turbid media by using the adding–doubling method // Appl. Opt., 1993, v. 32, № 4, p. 559-568.

THE METHODOLOGY FOR STUDYING THE OPTICAL PROPERTIES OF THE LIVER

K.Y. Kandurova[1], A.A. Palalov[1], E.S. Seryogina[1], V.V. Dremin[1,2], E.V. Potapova[1]

[1] Orel State University named after I.S. Turgenev
Komsomolskaya st., 95, Orel, Russia, 302026
[2] College of Engineering and Physical Sciences, Aston University,
Birmingham, B4 7ET, UK
e-mail: kandkseniya@gmail.com

We present the results of transmittance and diffuse reflectance measurements of rat liver tissue slices and subsequent calculation of optical characteristics by the adding-doubling method after the procedure of liver perfusion with isotonic solution. This technique was applied to eliminate the influence of high light absorption by blood on the results. The measured spectra and calculated dependences of absorption and scattering coefficients demonstrate the effectiveness of the demonstrated approach and the promising potential of further upgrading the methodology.

Keywords: liver, liver perfusion, optical properties, spectrophotometry.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕЛКОВ КРОВИ (ГЕМОГЛОБИНА И АЛЬБУМИНА) И ИХ ГЛИКИРОВАННЫХ ФРАКЦИЙ МЕТОДАМИ РЕФРАКТОМЕТРИИ, ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Е.Н. Лазарева[1,2], А.Ю. Зюбин[3], Н.И. Дихт[4], Н.А. Шушунова[1], А.Б. Бучарская[2,3], И.Г. Самусев[4], В.В. Тучин[1,2,5]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
[3]Балтийский Федеральный Государственный университет им. И.Канта, Калининград, Россия
[4]Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Саратов, Россия
[5]Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия

Многие современные диагностические методы диагностики сахарного диабета и контроля степени его компенсации связаны с определением уровня глюкозы в крови натощак. В то время как измерения уровня глюкозы в крови, плазме или сыворотке являются краткосрочными и отражают диабетический статус в течение 24-часового периода, то уровни гликозилированного белка являются долгосрочными гликемическими показателями. Основными гликемическими белками крови являются гликозилированный гемоглобин (HbA1c) и гликозилированный альбумин. Содержание HbA1c коррелирует со средним уровнем глюкозы в крови за последние 2-3 месяца в зависимости от концентрации молекул гемоглобина (Hb), к которым прикреплена молекула глюкозы [1, 2]. Гликированный альбумин предложен в качестве дополнительного маркера для контроля гликемического уровня у людей с диабетом II типа [3]. *In vivo* доля HbA1c и гликированного альбумина у здоровых людей составляет до 5% и до 10%, соответственно [4], а при сахарном диабете эта доля может увеличиваться в два-три раза [2, 5].

В данной работе детальное изучение оптических свойств гемоглобина и альбумина, а также их гликированных форм методами рефрактометрии, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния

(КР). Анализ спектрального сдвига спектров комбинационного рассеяния показал хорошее различение двух фракций белков, что указывает на различия в их молекулярной структуре. Спектры флуоресценции, измеренные при длинах волн возбуждения 260, 270 и 280 нм, также указывают на различия в молекулярной структуре. Впервые были измерены температурные зависимости показателя преломления для HbA1c и гликированного альбумина в широком диапазоне длин волн в видимой и БИК областях спектра. Также в работе показано сравнение температурной зависимости показателя преломления для гемоглобина и альбумина, полученного из цельной крови здоровых добровольцев и пациентов с сахарным диабетом. Полученные данные могут служить основой для дальнейшего изучения оптических свойств гликозилированного гемоглобина и других гликозилированных белков, а выявленные особенности оптических характеристик гликированных форм гемоглобина и альбумина дадут возможность производить анализ гликированных фракций в пробах крови без специальных химических реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90058 и грантом в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение № 075-15-2021-615 от 4 июня 2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.J. Gallacher, D. Le Roith, Z. Bloomgarden, “Review of hemoglobin A1c in the management of diabetes,” Journal of Diabetes, 1, p. 9-17 (2009)

2. C. Weykamp, “HbA1c: A Review of Analytical and Clinical Aspects,” Ann Lab Med., 33(6), p. 393-400 (2013)

3. Ph. Rondeau, E. Bourdon, “The glycation of albumin: Structural and functional impacts,” Biochimie, vol. 93 (2011)

4. H.V. Roohk, A.R. Zaidi, “A review of glycated albumin as an intermediate glycation index for controlling diabetes,” J. Diabet. Sci. Technol., vol. 2 (2008)

5. E. Bourdon, N. Loreau, D. Blache, “Glucose and free radicals impair the antioxidant properties of serum albumin,” FASEB J., vol. 13 (1999)

STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF BLOOD PROTEINS (HEMOGLOBIN AND ALBUMIN) AND THEIR GLYCATED FRACTIONS BY REFRACTOMETRY, FLUORESCENCE SPECTROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY

E.N. Lazareva[1,2], A.Yu. Zyubin[3], N.I. Dikht[4], N.A. Shushunova[1], A.B. Bucharskaya[2,3], I.G. Samusev[4], V.V Tuchin[1,2, 5]

[1] Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov, Russia

[2]National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

[3]Baltic Federal State University named after I. Kanta, Kaliningrad, Russia

[4]Saratov State Medical University named after V.I. IN AND. Razumovsky, Saratov, Russia

[5]Institute for Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences, Saratov, Russia

The study of the optical properties of glycated proteins is important for the search for a fast and minimally invasive method for diagnosing diabetes mellitus. This work shows a detailed study of the optical properties of hemoglobin and albumin, as well as their glycated forms by refractometry, fluorescence spectroscopy, and Raman spectroscopy.

Key words: refractive index, fluorescence, Raman spectroscopy, glycation, blood proteins

Many diagnostic methods of diabetes mellitus and controlling the degree of its compensation are associated with the determination of fasting blood glucose levels. While blood, plasma or serum glucose measurements are short-term and reflect diabetic status over a 24-hour period, glycated protein levels are long-term glycemic indicators. The main glycated blood proteins are glycated hemoglobin (HbA1c) and glycated albumin. The HbA1c content correlates with the average blood glucose level over the last 2-3 months, depending on the concentration of hemoglobin (Hb) molecules to which the glucose molecule is attached [1, 2]. Glycated albumin has been proposed as an additional marker for glycemic control in people with type 2 diabetes [3]. The proportion of HbA1c and glycated albumin in healthy people is up to 5% and up to 10%, respectively [4], and in diabetes mellitus, this proportion can increase two to three times [2, 5].

In this work, a detailed study of the optical properties of hemoglobin and albumin, as well as their glycated forms by refractometry, fluorescence spectroscopy, and Raman spectroscopy. Analysis of the spectral shift of the Raman spectra showed good discrimination between the two protein fractions, which indicates differences in their molecular structure. Fluorescence spectra measured at excitation wavelengths of 260, 270 and 280 nm also indicate differences in molecular structure. The temperature dependences of the refractive index for HbA1c and glycated albumin were measured for the first time in a wide wavelength range in the visible and NIR spectral regions. The paper also shows a comparison of the temperature dependence of the refractive index for hemoglobin and albumin obtained from whole blood of healthy volunteers and patients with diabetes mellitus. The data obtained can serve as a basis for further study of the optical properties of glycated hemoglobin and other glycated proteins, and the revealed features of the optical characteristics of glycated forms of hemoglobin and albumin will make it possible to analyze glycated fractions in blood samples without special chemical reactions.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-32-90058 and a grant in accordance with the Decree of the Government of the Russian Federation No. 220 dated April 09, 2010 (Agreement No. 075-15-2021-615 dated June 4, 2021).

REFERENCES

1. E.J. Gallacher, D. Le Roith, Z. Bloomgarden, “Review of hemoglobin A1c in the management of diabetes,” Journal of Diabetes, 1, p. 9-17 (2009)

2. C. Weykamp, “HbA1c: A Review of Analytical and Clinical Aspects,” Ann Lab Med., 33(6), p. 393-400 (2013)

3. Ph. Rondeau, E. Bourdon, “The glycation of albumin: Structural and functional impacts,” Biochimie, vol. 93 (2011)

4. H.V. Roohk, A.R. Zaidi, “A review of glycated albumin as an intermediate glycation index for controlling diabetes,” J. Diabet. Sci. Technol., vol. 2 (2008)

5. E. Bourdon, N. Loreau, D. Blache, “Glucose and free radicals impair the antioxidant properties of serum albumin,” FASEB J., vol. 13 (1999)

АНАЛИЗ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ МЕТОДОМ РАЗРЕШЕНИЯ МНОГОМЕРНЫХ КРИВЫХ (MCR)

И.А. Матвеева, Ю.А. Христофорова, Л.А. Братченко, О.О. Мякинин, И.А. Братченко

Самарский национальный исследовательский университет,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: m-irene-a@yandex.ru

В последние годы для диагностики различных заболеваний все чаще используются оптические методы, такие как рамановская спектроскопия. Рамановские спектры биологических тканей специфичны и могут использоваться для успешной дифференциации патологий [1]. Однако, несмотря на успехи в разработке оборудования для спектроскопии и конструкции зондов, подходящих для применения в клинических условиях, анализ зарегистрированных спектров все еще является сложной задачей. Поэтому актуален поиск новых методов анализа рамановских спектров.

Целью работы является изучение возможности применения для анализа рамановских спектров метода разрешения многомерных кривых (MCR) [2]. Возможность разложения спектров смесей на составляющие и влияние шума в спектрах на результат разложения изучены на примере смесей аминокислот.

Экспериментальные спектры аминокислот зарегистрированы при помощи рамановского микроскопа ADF U300. Спектры смесей аминокислот смоделированы искусственно. К экспериментальным и смоделированным спектрам аддитивно добавлен шум различной интенсивности с нормальным распределением. Используя метод MCR, было выполнено разделение рамановских спектров аминокислот на компоненты. Сравнение полученных значений концентраций аминокислот с соответствующими истинными значениями показало, что использование данного метода позволяет успешно оценивать концентрации аминокислот в смеси даже при наличии в спектрах шума.

Также в данной работе предпринята попытка MCR-анализа in vivo рамановских спектров здоровой кожи и кожи с различными новообразованиями. Результаты исследования могут быть использованы в области медицинской диагностики для анализа рамановских спектров кожной ткани и определения ее состава.

Ключевые слова: аминокислоты, анализ рамановских спектров, комбинационное рассеяние света, разрешение многомерных кривых, рамановское рассеяние света, соотношение сигнал-шум.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда № 21-75-10097.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bratchenko, I. A., Bratchenko, L. A., Moryatov, A. A., Khristoforova, Y. A., Artemyev, D. N., Myakinin, O. O., Orlov, A. E., Kozlov, S. V., Zakharov, V. P., In vivo diagnosis of skin cancer with a portable Raman spectroscopic device. // Experimental Dermatology 30(5), 652-663 (2021). Doi: 10.1111/exd.14301
2. Felten, J., Hall, H., Jaumot, J., Tauler, R., De Juan, A. and Gorzsás, A., Vibrational spectroscopic image analysis of biological material using multivariate curve resolution–alternating least squares (MCR-ALS). // Nature protocols 10(2), 217-240 (2015). Doi: 10.1038/nprot.2015.008

ANALYSIS OF RAMAN SPECTRA USING THE OF MULTIVARIATE CURVE RESOLUTION (MCR) METHOD

I.A. Matveeva, Y.A. Khristoforova, L.A. Bratchenko, O.O. Myakinin, I.A. Bratchenko

Samara National Research University,
443086, Samara, Moskovskoe shosse st., 34
e-mail: m-irene-a@yandex.ru

In recent years, optical methods such as Raman spectroscopy have been increasingly used to diagnose various diseases. Raman spectra of biological tissues are specific and can be used for successful differentiation of pathologies [1]. However, despite advances in the development of spectroscopy equipment and probe design suitable for clinical applications, the analysis of recorded spectra is still challenging. Therefore, it is important to look for new methods for the Raman spectra analysis.

The aim of this study is to investigate the possibility of using the multivariate curve resolution (MCR) method for the analysis of Raman spectra [2]. The

possibility of decomposing the spectra of mixtures into components and the effect of noise in the spectra on the decomposition result have been studied using mixtures of amino acids as an example.

The experimental spectra of amino acids were recorded using an ADF U300 Raman microscope. The spectra of mixtures of amino acids are simulated artificially. The experimental and simulated spectra are supplemented with noise of various intensities with a normal distribution. Using the MCR method, the Raman spectra of amino acids were unmixed into components. Comparison of the obtained values of amino acid concentrations with the corresponding true values showed that the use of this method makes it possible to successfully estimate the concentration of amino acids in a mixture even in the presence of noise in the Raman spectra.

Besides, in this study, we made an attempt to analyze the in vivo Raman spectra of normal skin and skin with various neoplasms using MCR. The results of the study can be used in the field of medical diagnostics to analyze the Raman spectra of skin tissue and determine its composition.

Key words: amino acids, multivariate curve resolution, Raman scattering, Raman spectra analysis, Raman spectroscopy, signal-to-noise ratio.

This study was supported by Russian Science Foundation grant No. 21-75-10097

НАНОЧАСТИЦЫ КАК КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ В МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

А.Д. Миронова[1], Ю.В. Каргина[1,2], О.С. Павлова[2,3], А.М. Перепухов[4], В.Ю. Тимошенко[1,2]

[1]НИЯУ «МИФИ», Инженерно-физический институт биомедицины
115409, г. Москва, ул. Каширское шоссе, 31
[2]МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1
[3]МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной медицины
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1
[4]МФТИ
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, ул. Институтский переулок,9
e-mail: navonorim@mail.ru

В работе изучается возможность применения наночастиц на основе кремния, гадолиния и европия в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Проведены оптические исследования наночастиц, измерены времена продольной и поперечной релаксаций водных суспензий наночастиц. Изучено температурное влияние на протонную релаксацию водных сред. Проведена оценка температурной чувствительности исследуемых образцов.

Ключевые слова: наночастицы, протонная релаксация, магнитно-резонансная томография, контрастный агент.

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) в последние годы активно применяется в практической медицине, так как является доступным и безопасным для пациента методом формирования изображений, имеющих высокое контрастное разрешение [1]. Для повышения контраста в исследованиях применяются специальные вещества, называемые контрастными агентами (КА) [2],[3]. В настоящее время изучаются и разрабатываются новые КА на основе наночастиц (НЧ) [4], в том числе на основе гадолиния (Gd) [5-7], железа (Fe) [8],[9], кремния (Si) [10-13] и других.

Целью настоящей работы является изучение влияния НЧ на протонную релаксацию водных сред и установление возможности потенциального использования НЧ в качестве КА для МРТ исследований.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут послужить для дальнейшего развития МРТ исследований с контрастированием, а также для внедрения в практику новых КА на основе НЧ.

2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

Для изучения влияния на протонную релаксацию были выбраны НЧ Si с различным содержанием Fe: 0.2ат.%, 2.5ат.%, 5ат.% и 10ат.%; пористый Si; НЧ кристаллического Si, обогащенные изотопом Si-29; НЧ Si, инкорпорированные ионами Gd и Eu. Тяжелые и крупные частицы были осаждены в центрифуге, настроенной на 8000 rpm. Были созданы водные растворы концентрациями 1 г/л.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) осуществлялась оценка степени связывания ионов Gd и Eu с НЧ пористого Si.

Методами динамического и электрофоретического рассеяния света оценены соответственно размеры и дзета-потенциалы полученных НЧ. Для этого был использован прибор ZetasizerNano.

Для измерения времен релаксации в работе использовался ЯМР-релаксометр Bruker The Minispec с постоянным магнитным полем напряженностью около 0,5 Тл.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инкорпорирование пористых НЧ кремния ионами Eu и Gd

Инкорпорирование пористых НЧ Si ионами металлов позволяет осуществлять мониторинг частиц в организме. Для этого НЧ пропитывались водными растворами $GdCl_3$ и $EuCl_3$. В результате диссоциации образуются анионы хлора и катионы металлов, которые, как предполагается, связываются с электроотрицательной поверхностью НЧ Si, образуя при этом частично ионную связь. Степень связывания оценивалась с использованием РФА до и после двойной промывки дистиллированной водой.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа.

Образец	Концентрация ионов металла, г/л
$EuCl_3$	46
MPSi+Eu	22,4
$GdCl_3$	50
MPSi+Gd	0,17

Для проведения измерений времен релаксации было взято по 800 мкл каждого образца. Непосредственно перед помещением ампулы в релаксометр образец находился в водяном термостате 15 минут. С помощью релаксометра определены времена протонной релаксации (табл.2).

Таблица 2. T_1 и T_2 времена релаксации исследуемых образцов.

Образец	T_1 (мс)	T_2 (мс)
Вода	4360 ± 10	3500 ± 10
MPSi, 1 г/л	3930 ± 10	3400 ± 10
$GdCl_3$, 1 г/л	3,2 ± 0,6	2,77 ± 0,06
MPSi (1 г/л) + Gd (ат. 0.34%)	2880 ± 10	2640 ± 10
$EuCl_3$, 1 г/л	2297 ± 10	2012 ± 10

Анализ полученных значений позволяет заключить, что Eu не может являться эффективным КА для МРТ, так как он сокращает времена протонной релаксации воды приблизительно в 2 раза, в отличие от Gd (сокращение времен релаксации на 3 порядка).

Было проведено дополнительное исследование Eu методом фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии при помощи спектрометра Mightex. Возбуждение осуществлялось непрерывным лазером, длина волны излучения которого составляет 430 нм. На рисунке 1 представлены ФЛ спектры пористого Si, $EuCl_3$ и инкорпорированного ионами Eu пористого Si. Благодаря ФЛ в видимом диапазоне Eu может представлять интерес для биомедицинских применений, например, выступать в качестве флуоресцентных зондов. А за счет связи с НЧ Si можно добиться большей биосовместимости.

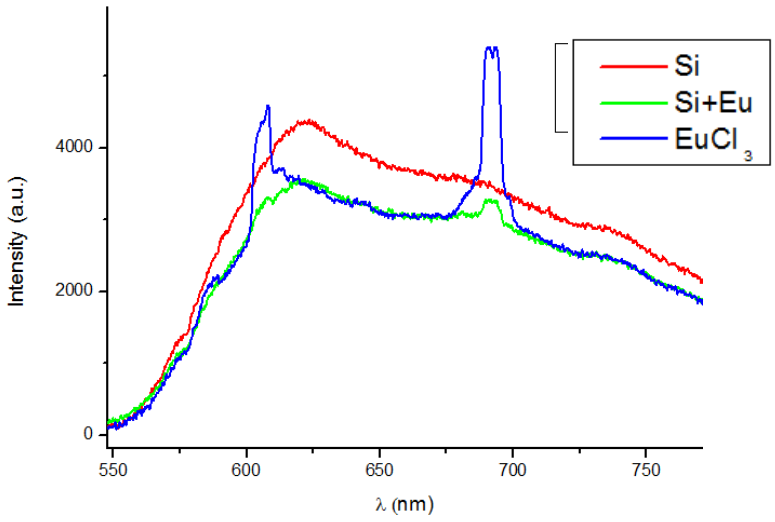


Рис. 1. ФЛ спектры пористого Si, $EuCl_3$ и инкорпорированного ионами Eu пористого Si при возбуждении лазером на длине волны λ = 460 нм.

3.2. Влияние температуры на протонную релаксацию водных сред по данным протонной релаксометрии

Для изучения влияния температуры на протонную релаксацию были выбраны водные суспензии НЧ Si с различным атомным процентом содержания Fe, НЧ пористого Si и НЧ Si, обогащенные изотопом Si-29.

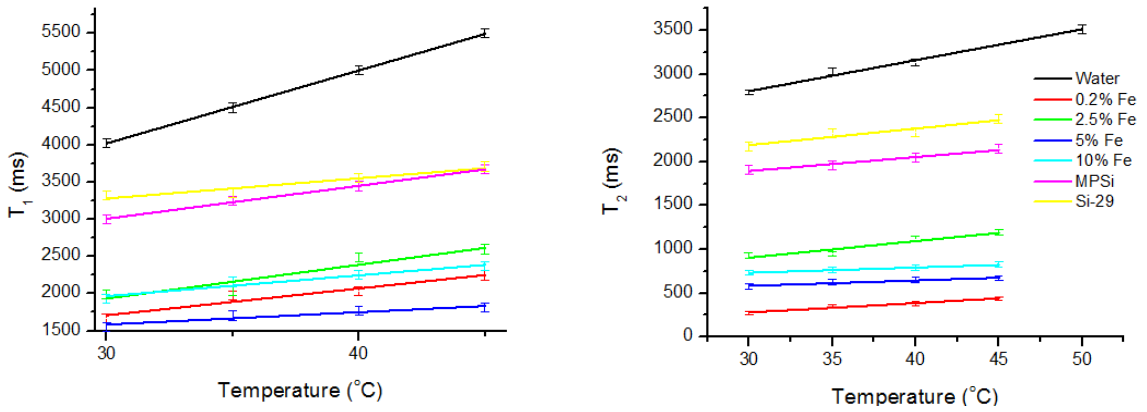
Методом динамического и электрофоретического рассеяния света определены размеры и дзета-потенциалы НЧ Si. Результаты представлены в виде таблицы 3.

Таблица 3. Размер и дзета-потенциал НЧ Si.

№	Образец	Размер частиц (нм)	Дзета-потенциал (мВ)
1	0.2ат.%Fe	241.06	-39.1
2	2.5ат.%Fe	112.31	5.06
3	5ат.%Fe	132.65	-8.81
4	10ат.%Fe	95.86	-13.9
5	MPSi	269.08	-17.1
6	^{29}Si	209.94	0.829

Сравнение полученных значений дзета-потенциала позволяет говорить, что образец №6 является наименее устойчивой системой, то есть НЧ наиболее подвержены слипанию, образованию кластеров и выпадению в осадок. Наиболее стабильным из всех является образец №1.

При помощи релаксометра определялись времена T_1 и T_2 релаксаций протонов образцов в диапазоне температур 30-45 °C с шагом 5 °C. Установлены температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 (рис.2).



а) б)

Рис. 2. Температурная зависимость времен релаксации для различных образцов на основе Si: а) случай продольной релаксации; б) случай поперечной релаксации

Из анализа графиков следует, что времена релаксации и температура имеют линейную зависимость. Повышение температуры приводит к увеличению и T_1, и T_2. Мы связываем это с броуновским движением НЧ. При повышении температуры НЧ начинают двигаться быстрее, из-за чего уменьшается время взаимодействия с молекулами среды и друг с другом.

В воде НЧ Si сокращают времена протонной релаксации. Наименее эффективны в этом плане НЧ MPSi и НЧ, содержащие изотоп Si-29. Самое большое сокращение времени релаксации наблюдается в случае НЧ Si, содержащих 5 ат.% Fe. Расчет в этом случае показывает уменьшение T_1 более, чем на 50%, и T_2 более, чем на 76%.

Для характеристики температурной чувствительности времени релаксации введена следующая величина:

$$Rg_{1,2} = \frac{\left(\frac{\Delta T_{1,2}}{\Delta t}\right)}{T_{1,2}} \cdot 100\% \ (\%/°C), \qquad (1)$$

где $Rg_{1,2}$ – мера температурной чувствительности времени продольной и поперечной релаксации соответственно, определяемая как относительный температурный градиент времени релаксации;

$\Delta T_{1,2}/\Delta t$ (мс/°C) – абсолютная температурная чувствительность времени релаксации;

$T_{1,2}$ – среднее время продольной и поперечной релаксаций соответственно.

В таблице 4 представлены характеристики температурной чувствительности T_1 и T_2 времен релаксации для исследуемых образцов.

Таблица 4. Температурная чувствительность времен релаксации.

Образец	T_1, мс	$\Delta T_1/\Delta t$, мс/°C	Rg_1, %/°C	T_2, мс	$\Delta T_2/\Delta t$, мс/°C	Rg_2, %/°C
Вода	4764	98	2,06	3166	35	1,11
0.2ат.%Fe 1г/л	1982	36	1,82	362	11	2,96
2.5ат.%Fe 1г/л	2271	45	2,00	1050	19	1,80
5ат.%Fe 1г/л	1713	17	0,97	628	6	0,98
10ат.%Fe 1г/л	2180	28	1,29	780	6	0,77
MPSi, 1г/л	3348	44	1,32	2332	16	0,68
Si-29, 1г/л	3479	27	0,78	2015	19	0,94

Сравнивая полученные значения, можно заключить, что наибольшей чувствительностью к изменению температуры обладают образцы Si с 0.2ат.% и 2.5ат.% содержания Fe.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности протонной релаксации в водных средах в присутствии различных НЧ. Измерены времена продольной и поперечной релаксаций протонов в воде и водных суспензиях различных твердотельных НЧ. Наличие в водной среде НЧ сокращает времена протонной релаксации. Установлено, что связные с ионами Gd НЧ Si способны значительно сокращать времена протонной релаксации, в то время как связные с ионами Eu НЧ Si не оказывают существенного влияния на релаксацию протонов. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению времени как продольной, так и поперечной релаксации. Введена физическая величина, характеризующая температурную чувствительность, и проведена оценка относительного температурного градиента исследуемых образцов.

Авторы благодарят профессора А.А.Ищенко за предоставленные железосодержащие НЧ Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinreb, J. C.; Redman, H. C. Musculoskeletal System. Chapter 12. In Magnetic Resonance Imaging of the Body: Advanced Exercises in Diagnostic Radiology Series; 1987; pp 214–259.

2. Aime S., Barge A., Cabella C. et al. Targeting cells with MR imaging probes based on paramagnetic Gd(III) chelates // Current pharmaceutical biotechnology. – 2004. – Vol. 5 (6). – P. 509– 518.

3. Louie A.Y., Huber M.M., Ahrens E.T. et al. In vivo visualization of gene expression using magnetic resonance imaging // Nat. Biotechnol. – 2000. – Vol. 18. – P. 321–325.

4. Salata O.V. Applications of nanoparticles in biology and medicine [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/3

5. P. J. Debouttière, S. Roux, F. Vocansonand, C. Billotey, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2006,**16**, 2330

6. Lux F, Tran VL, Thomas E, Dufort S, Rossetti F, Martini M, et al. AGuIX® from bench to bedside—Transfer of an ultrasmall theranostic gadolinium-based nanoparticle to clinical medicine. Br J Radiol2018; 91

7. Morlieras J, Dufort S, Sancey L, Truillet C, Mignot A, Rosseti F, Dentamaro M, Laurent S, Vander EL, Muller RN, Antoine R, Dugourd P, Roux S, Perriat P, Lux F, Coll J-L, Tillement O (2013) Functionnalization of small rigid

platforms with cyclic RGD peptides for targeting tumors overexpressing αvβ3 integrins. Bioconjugate Chem 24:1584–1597

8. Ishiyama K., Motoyama S., Tomura N. et al. Visualization of lymphatic basin from the tumor using magnetic resonance lymphography with superparamagnetic iron oxide in patients with thoracic esophageal cancer // J. Comput. Assist. Tomogr. 2006. V. 30, № 2. P. 270—275.

9. Tanimoto A., Kuribayashi S. Application of superparamagnetic iron oxide to imaging of hepatocellular carcinoma // Eur. J. Radiol. 2006. V. 58, № 2. P. 200—216.

10. Park, J. H.; Gu, L.; von Maltzahn, G.; Ruoslahti, E.; Bhatia, S. N.; Sailor, M. J. Biodegradable Luminescent Porous Silicon Nanoparticles for in Vivo Applications. Nature Mater. 2009, 8, 331–336.

11. L. A. Osminkina, K. P. Tamarov, A. P. Sviridov, R. A. Galkin, M. B. Gongalsky, V. V. Solovyev, A. A. Kudryavtsev, and V. Y. Timoshenko,J.Biophotonics 5(7), 529 (2012).

12. A. P. Sviridov, L. A. Osminkina, A. Y. Kharin, M. B. Gongalsky, J. V. Kargina, A. A. Kudryavtsev, Y. I. Bezsudnova, T. S. Perova, A. Geloen, V. Lysenko, and V. Y. Timoshenko, Nanotechnology 28, 105102 (2017).

13. Yu. V. Kargina, M. B. Gongalsky, A. M. Perepukhov, A. A. Gippius, A. A. Minnekhanov, E. A. Zvereva, A. V. Maximychev, and V. Yu. Timoshenko Journal of Applied Physics 123, 104302 (2018).

NANOPRTICLES AS CONTRAST AGENTS IN MAGNETIC RESONANCE IMAGING

A.D. Mironova[1], Yu.V. Kargina[1,2], O.S. Pavlova[2,3], A.M. Perepukhov[4], V.Yu. Timoshenko[1,2]

[1]National Research Nuclear University "MEPhI", Phys-Bio Institute
(Kashirskoe shosse, 31, Moscow, Russia, 115409)
[2]Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics
(Leninskie Gory, 1, Moscow, Russia, 119991)
[3]Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny
(Institutskiy per., 9, Moscow Region, Russia, 141700)
[4]Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Medicine
(Leninskie Gory, 1, Moscow, Russia, 119991)
e-mail: navonorim@mail.ru

The paper studies the possibility of using nanoparticles based on silicon, gadolinium and europium as contrast agents for magnetic resonance imaging. Optical studies of nanoparticles have been carried out, the times of longitudinal and transverse relaxation of aqueous suspensions of nanoparticles have been measured. The temperature effect on the proton relaxation of aqueous suspensions has been studied. The evaluation of the temperature sensitivity of the samples under study has been carried out.

Keywords: nanoparticles, proton relaxation, magnetic resonance imaging, contrast agent.

ОКТ-МОНИТОРИНГ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ВОДЫ И ПЭГ-300 В КОЖЕ ПРИ ЕЕ ОПТИЧЕСКОМ ПРОСВЕТЛЕНИИ EX VIVO

Ю.И. Сурков[1,2], И.А. Серебрякова[1,2], А.Н. Башкатов[1,2], Э.А. Генина[1,2]

[1]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, просп. Ленина, 36
e-mail: surkov9898@gmail.com

В настоящей работе реализован простой метод мониторинга объемной доли воды и оптического просветляющего агента (ОПА) в образце коже, измеряя средний групповой показатель преломления и геометрические характеристики кожи крысы в процессе её оптического просветления (ОП) ПЭГ-300 при помощи оптической когерентной томографии (ОКТ). Основным преимуществом данного метода ОКТ-мониторинга является то, что он позволяет одновременно и непрерывно отслеживать как средний по толщине групповой показатель преломления и геометрическую толщину, так и объемные доли воды и ОПА в образце коже без прерывания естественного хода процесса ОП и без изменения начального положения образца, что позитивно сказывается на точности измерений.

Ключевые слова: ОКТ, оптическое просветление, показатель преломления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Увеличение прозрачности биологических тканей с помощью ОП широко используется для изучения структуры тканей, оптической диагностики и фототерапии [1-4]. Ключевыми механизмами ОП являются осмотическая дегидратация под действием ОПА и диффузия агента в биоткань. Так как эти процессы имеют противоположную направленность: в то время как дегидратация приводит к уменьшению объема образца, диффузия ОПА в ткань к ее увеличению, и при этом механизмы ОП дают аналогичный оптический эффект: уменьшение рассеяния света в биоткани и увеличение среднего показателя преломления, поэтому сложно достаточно точно оценить вклад

дегидратации и диффузии ОПА при ОП. Количественная информация о скорости и степени выраженности этих процессов в конкретных условиях может быть получена при одновременном мониторинге оптических свойств, в частности средний групповой показатель преломления, и геометрических параметров ткани.

Фотометрические и спектрофотометрические методы широко используются для характеристики воздействия ОПА на биоткани, однако одновременный мониторинг оптических и геометрических характеристик образцов затруднителен, так как требует прерывания естественного процесса ОП и неизбежно изменяет начальное положение образца ткани, что существенно влияет на точность измерений [4]. Для некоторых типов биологических тканей, например кожи, такой мониторинг может быть проведен при помощи ОКТ [5].

Известно, что средний показатель преломления ткани зависит от «сухого» компонентного состава биоткани и объемной доли воды в ней, поэтому по его измеренным значениям и количественной оценке изменения объема ткани можно оценить содержание воды и ОПА в ткани.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были использованы 3 образца кожи *ex vivo* с брюшной части беспородных крыс-альбиносов. Размер образцов приблизительно составлял 2×3 см с предварительно удалённым слоем жировой ткани. Образец фиксировался на предметном стекле и помещался в ОКТ систему так, чтобы одновременно наблюдать и биоткань, и участок, где образец отсутствует. На поверхность кожи и область рядом с ней наносилось большое количество ОПА, исходя из того, что объем ОПА во много раз превышает объем выделившейся в него воды, показатель преломления окружающей среды можно считать приблизительно равным начальному значению. В качестве ОПА использовался ПЭГ-300 с групповым показателем преломления равным 1,4612 [5].

С целью мониторинга состояния кожи проводилось сканирование исследуемого участка с помощью спектрального ОКТ OCM0930SR (Thorlabs, США), работающего на центральной длине волны 930 нм с аксиальным и латеральным разрешением 2,67 и 7,32 мкм соответственно. ОКТ-мониторинг длился до завершения процесса ОП (не менее 2 часов). Для уменьшения спекл-шума регистрировались 10 А-сканов и усреднялись в один (усреднение по времени).

Известно, что расстояние между изображениями двух точек (R_{OCT}), расположенных на одном А-скане, пропорционально оптической длине пути между этими точками (l).

$$R_{OCT} \sim l = n_{\text{гр}} d, \quad (1)$$

где $n_{\text{гр}}$ – средний групповой показатель преломления между точками, расположенными на одной линии вертикального ОКТ-зондирования, d – геометрическое расстояние между этими точками [5]. В рассматриваемой геометрии это может быть использовано для оценки среднего группового показателя преломления ткани, принцип измерения проиллюстрирован на рисунке 2. Оптическая толщина образца определяется как $l_s = n_{\text{гр}} d_s$, где d_s – геометрическая толщина образца, $n_{\text{гр}}$ – средний групповой показатель преломления для данного А-скана. При отсутствии образца для той же геометрической длине пути d_s соответствовала бы оптическая длина пути $l_0 = n_{\text{ОПА}} d_s$, где $n_{\text{ОПА}}$ – групповой показатель преломления ОПА. Смещение точки изображения верхней границы предметного стекла при наличии образца относительно ее положения в отсутствии образца (Δ) на В-скане можно определить как

$$\Delta = l_s - n_{\text{ОПА}} l_s / n_{\text{гр}} \quad (2)$$

(на рисунке 3 показано смещение изображения границы предметного стекла при добавлении ОПА на неё). Определив по ОКТ-изображению l_s и Δ, можно рассчитать искомый показатель преломления

$$n_{\text{гр}} = \frac{n_{\text{ОПА}} l_s}{l_s - \Delta}. \quad (3)$$

По нашим оценкам при толщине образца 300 мкм представленный метод позволяет определить $n_{\text{гр}}$ с точностью порядка 0,0089. Способы оценки показателя преломления, использующие этот принцип измерения, широко применяются на практике. [6]

Одним из отслеживаемых параметров является коэффициент изменения объема образца, определяемый как

$$k_V = V(t)/V_0, \quad (4)$$

где V – текущее значение объема, V_0 – объем образца в исходном состоянии. Наши эксперименты показали, что объем кожи, зафиксированной на предметном стекле, изменяется при воздействии ОПА в основном за счет изменения толщины. Поэтому при данной геометрии эксперимента для количественной оценки изменения объема биоткани достаточно следить за изменением толщины образца

$$k_V = d_s(t)/d_{s0}, \quad (5)$$

где $d_s(t)$ – текущее значение геометрической толщины образца, d_{s0} – геометрическая толщина образца кожи в исходном состоянии на заданной линии ОКТ сканирования. Геометрическая толщина образца в момент времени t определяется выражением:

$$d_s(t) = \frac{l_s(t)}{n_{\text{гр}}(t)}\,. \tag{6}$$

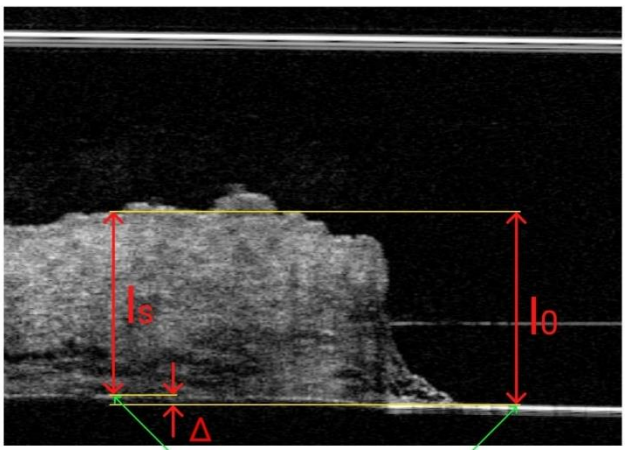


Рис. 2. Схема измерения и используемые параметры для вычисления среднего группового показателя преломления по данным ОКТ. Зелеными стрелками обозначена верхняя граница предметного стекла

Рис. 3. Смещение изображения верхней границы предметного стекла при добавлении ОПА

Рассматривая кожу с проникающим в нее иммерсионным агентом как трехкомпонентную систему, состоящую из «сухой» составляющей ткани, воды и ОПА, и предполагая аддитивность объемов этих трех компонентов, а также применимость к этой системе соотношения Гладстона-Дейла, можно оценить содержание воды и ОПА в любой момент времени.

$$\begin{cases} k_V(t) = \frac{V_{dry}+V_w(t)+V_{\text{ОПА}}(t)}{V_{dry}+V_w(t=0)} \\ n(t) = \frac{n_{dry}\times V_{dry}+n_w(t)\times V_w(t)+n_{\text{ОПА}}(t)\times V_{\text{ОПА}}(t)}{V_{dry}+V_w(t)+V_{\text{ОПА}}(t)} \end{cases} \tag{7},$$

Где V_{dry} – объем «сухой» составляющей кожи крысы, $V_w(t)$ – объем воды в биоткани в момент времени t, $V_{\text{ОПА}}(t)$ -объем ОПА в биоткани в момент времени t.

Объёмная доля i-го компонента в коже:

$$f_i(t) = \frac{V_i(t)}{\sum_j V_j(t)}\,. \tag{8}$$

В начальный момент времени $f_{\text{ОПА}}(t=0) = 0$, поэтому уравнение (7) можно записать как:

$$\begin{cases} k_V(0) = \frac{V_{dry}+V_w(0)}{V_{dry}+V_w(0)} \\ n(0) = \frac{n_{dry}\times V_{dry}+n_w(0)\times V_w(0))}{V_{dry}+V_w(0)} \end{cases} \tag{9},$$

Групповой показатель преломления воды, ПЭГ-300 и сухого остатка кожи составлял n_{w} = 1,3416, $n_{\text{ОПА}}$ =1,4612 и n_{dry}=1,5940 для λ_0 = 930 нм соответственно.[5] Из уравнений (3,5-9) можно определить $f_w(t)$ и $f_{\text{ОПА}}(t)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 4 проиллюстрированы типичные ОКТ-сканы кожи в процессе её ОП. На рисунке 5 представлена кинетика изменения $n_{\text{гр}}$ и k_V на разном расстоянии от края образца. Средний по всему зондируемому объему кожи групповой показатель преломления в начальный момент времени составил 1,416±0,013, что с достаточной точностью соответствует известным данным 1,41±0,03 [12]. Спустя 210 минут после нанесения ПЭГ $n_{\text{гр}}$ в удалённых от края участках (более чем на 3 мм) составил в среднем 1,484±0,02. Границы изменения объема k_V сопоставимы с результатами других авторов полученные с использованием другого метода [4].

На рисунке 6 приведена полученная зависимость объемной доли воды и ПЭГ-300 в коже в процессе ОП, видно, что у края образца дегидратация более выражена и объемная доля ОПА в коже выше, чем на участках удалённых от края, что может объясняться наличием боковой диффузии со стороны, где эпидермис и роговой слой отсутствует и ОПА взаимодействует непосредственно с дермой. На расстоянии более 5±1 мм от края образца вклад боковой диффузии не наблюдался.

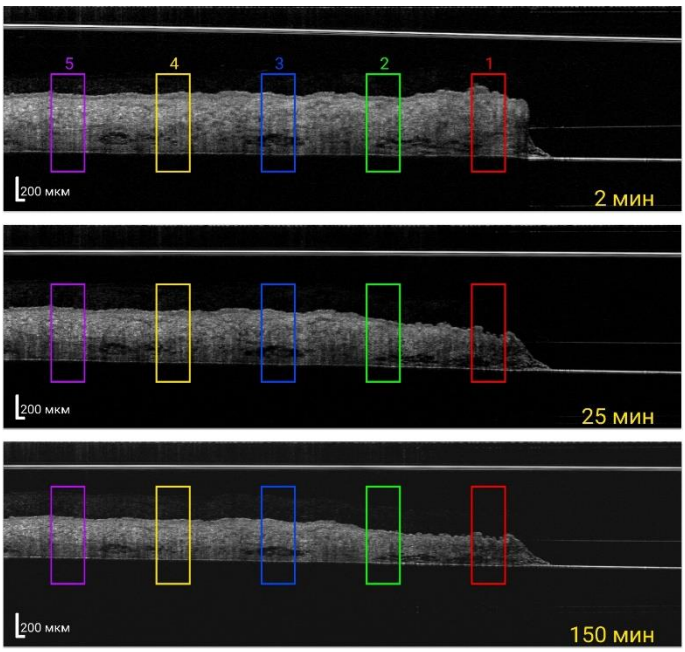


Рис. 4. Типичные ОКТ-сканы кожи крысы в процессе ее оптического просветления в разные промежутки времени после нанесения ПЭГ-300. Цветными прямоугольниками отмечены области интереса на расстоянии от края образца: 1. 0,77 мм; 2. 3,00 мм; 3. 5,10 мм; 4. 7,30 мм; 5. 9,50 мм

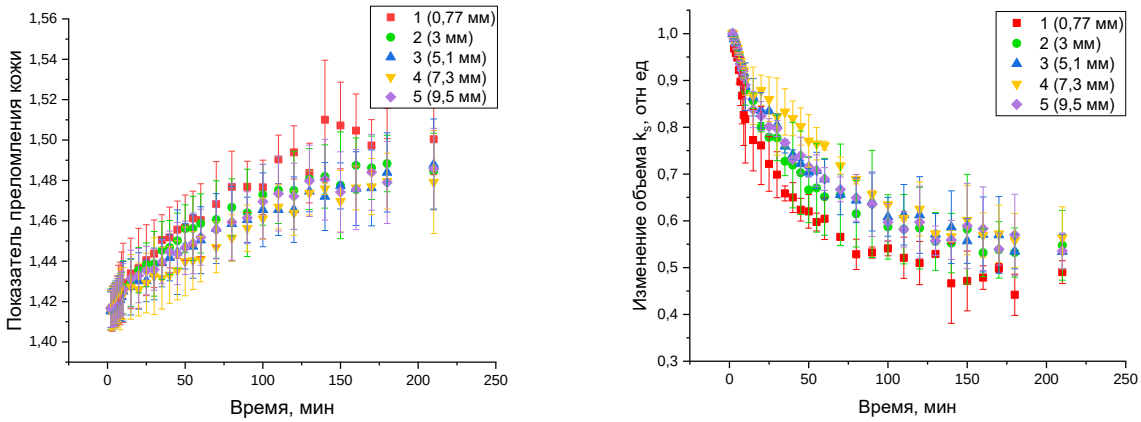


Рис. 5. Зависимость от времени среднего группового показателя преломления и изменения объема кожи в процессе ОП

Начальная объемная доля воды в образцах составила 70,6±1,1%, после 210 минут наблюдения 34,9±4,3% у края образца и 42,2±2,1% на удаленных от края участках. Точность измерения $n_{гр}$ при уменьшении толщины образца значительно снижается и при толщине 100 мкм составляет всего 0,026.

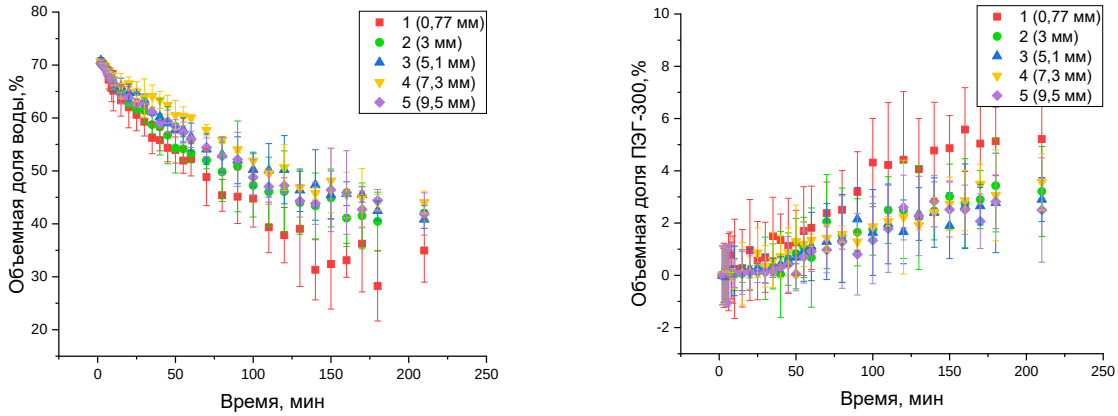


Рис. 6. Зависимость от времени объемной доли воды и ПЭГ-300 в коже при её ОП

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен метод определения объемной доли воды и ОПА в коже в процессе её оптического просветления *ex vivo*. Измерены средний групповой показатель преломления и геометрическая толщина кожи с помощью ОКТ. Данный метод может использоваться для изучения взаимодействия ОПА с кожей, для оценки скорости и степени дегидратации, а также скорости диффузии и вклада боковой диффузии ОПА в кожу.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-52-56005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuchin V. V. et al. Tissue optics. // Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2015. -812 P.

2. Costantini I., et al. In-vivo and ex vivo optical clearing methods for biological tissues: review // Biomed. Opt. Express. 2019. vol. 10. no. 10. P. 5251 5267.

3. Genina E.A., et al. Optical Clearing of Tissues: Benefits for Biology, Medical Diagnostics and Phototherapy // Chapter 10 in: Handbook on Optical Biomedical Diagnostics, Vol. 2: Methods, 2nd ed., Valery V. Tuchin, Bellingham, Washington: SPIE Press. 2016. P. 565-937.

4. Tuchina D. K. et al. Optical clearing of skin tissue ex vivo with polyethylene glycol // Optics and spectroscopy. – 2016. – Т. 120. – №. 1. – С. 28-37.

5. Shvachkina M. E. et al. Monitoring of the process of immersion optical clearing of collagen bundles using optical coherence tomography // Optics and Spectroscopy. – 2019. – Т. 127. – №. 2. – С. 359-367.

6. Wang X. J. et al. Group refractive index measurement of dry and hydrated type I collagen films using optical low-coherence reflectometry // Journal of biomedical optics. — 1996. — Vol. 1, no. 2. — Pp. 212–217.

OCT-MONITORING OF THE VOLUME FRACTION OF WATER AND PEG-300 IN SKIN DURING ITS OPTICAL CLEARING EX VIVO

Yu.I. Surkov[1,2], I.A. Serebryakova[1,2], A.N. Bashkatov[1,2], E.A. Genina[1,2]

[1]Saratov National Research State
University named after N.G. Chernyshevsky
410012, Saratov, st.Astrakhanskaya, 83
[2]National Research Tomsk State university
634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36
e-mail: surkov9898@gmail.com

In this work, we have implemented a simple method for monitoring the volume fraction of water and an optical clearing agent (OPA) in a skin sample by measuring the average group refractive index and geometric characteristics of rat skin during its optical clearing (OP) by PEG-300 using optical coherence tomography (OCT). The main advantage of this OCT monitoring method is that it allows simultaneous and continuous monitoring of both the average group refractive index and geometric thickness and the volume fractions of water and OPA in the skin sample without interrupting the natural course of the OP process and without changes in the initial position of the sample, which has a positive effect on the accuracy of measurements.

Keywords: OCT, optical clearing, refractive index.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОПТОВОЛОКОННЫХ БИОМЕДИЦИНСКИХ ЗОНДОВ С УЧЕТОМ СВОЙСТВ ФИЛЬТРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Шацкая, Д.Н. Артемьев

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34
e-mail: shackaya.aa@ssau.ru

В настоящей работе приведено оптическое моделирование системы, реализующей собирающий канал оптоволоконного зонда. Система предназначена для сбора комбинационного рассеяния от образца, фильтрации диффузно рассеянного лазерного излучения, фокусировки излучения в оптоволокно для его передачи на вход спектрометра. Проведен анализ влияния характеристик пропускания фильтрующих покрытий оптической схемы на форму спектра комбинационного рассеяния. Результаты моделирования могут быть направлены на оптимизацию спектроскопических систем, предназначенных для сбора и фильтрации слабых сигналов.

Ключевые слова: оптоволоконный зонд, спектроскопия комбинационного рассеяния, интерференционный фильтр.

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния или Рамановская спектроскопия – вид биомедицинской спектроскопии, предоставляющий информацию о молекулярном строении и структуре вещества, который открывает новые возможности для ранней диагностики онкологических заболеваний биотканей [1]. Рамановский спектр состоит из узких спектральных полос, положение которых соответствует вращательным и колебательным модам молекул, образует уникальный «отпечаток» молекул от образца исследования [2]. Спектральная область 200—4000 $см^{-1}$ доступна для большинства коммерческих инструментов и позволяет извлекать ценную информацию о таких молекулах, как ароматические соединения, карбонаты, сульфаты, силикаты, оксиды и гидроксиды в диапазоне 500—1500 $см^{-1}$, а также о взаимодействиях водорода с углеродом, азотом и кислородом в диапазоне примерно до 3000 $см^{-1}$.

Низкочастотная Рамановская область (10—200 $см^{-1}$) соответствует колебаниям решетки молекулярных кристаллов и имеют потенциал для

исследования межмолекулярных взаимодействий в твердых материалах. Содержит важную структурную информацию об исследуемых молекулах или кристаллических решетках [3]. Многие Рамановские оптоволоконные зонды, предназначенные для возбуждения и сбора спектрального отклика от образца, имеют ограниченный рабочий спектрального диапазона, который начинается с 200—300 $см^{-1}$. Таким образом, из-за несовершенства оборудования теряется ценная информация об образце в низкочастотной области. Настоящая работа направлена на анализ возможности регистрации комбинационного рассеяния в низкочастотной области, который реализован путем оптического моделирования прохождения излучения от образца через собирающий канал зонда и определение оптимальных характеристик фильтрующих элементов зонда для высокого соотношения сигнал/шум и отсутствия искажений формы регистрируемых спектров образца.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве программной среды, реализующей трассировку лазерного излучения и комбинационного рассеяния в оптической схеме зонда, был использован пакет *Zemax OpticStudio 21.3*, который предназначен для проектирования оптических, световых и лазерных систем.

На рисунке 1 представлено сечение 3Д-модели собирающего канала зонда, где красным цветом обозначены лучи, идущие от точечного источника, моделирующего область генерации комбинационного рассеяния на поверхности образца. Поскольку на практике зонд захватывает лазерное излучение, диффузно рассеянное от образца, то спектр излучения источника содержит и лазерную линию. В нашем случае проводится моделирование лазерного излучения на длине волны 785 нм, так как при использовании лазеров ближнего инфракрасного (ИК) диапазона спектроскопия комбинационного рассеяния имеет значительные преимущества в биомедицинских приложениях. Так, вода демонстрирует низкое поглощение в рабочем диапазоне длин волн ближнего ИК диапазона, а биологические ткани показывают меньшую автофлуоресценцию, чем при возбуждении видимым светом [1].

Собирающая плосковыпуклая кварцевая линза в схеме на рисунке 1 предназначена для коллимации пучка излучения. Крепления, фиксирующие внешнюю линзу определяют полезную апертуру и, следовательно, интегральную мощность захватываемого с образца сигнала. В параллельном пучке расположены модели интерференционного фильтра Iridian785 nm

(Iridian Spectral Technologies) и дихроичного зеркала DMLP805T (Thorlabs), спектры пропускания которых указаны на рисунке 2. Эти элементы предназначены для ослабления лазерного возбуждающего излучения на центральной длине волны в спектре проходящего излучения и передачи комбинационного рассеяния на вход спектрометра. Фокусирующая плосковыпуклая кварцевая линза предназначена для фокусировки излучения на торец оптоволокна. От точности позиционирования данной линзы и оптоволокна в схеме зависит количество сигнала, дошедшего до спектрометра. Торец оптоволокна моделирует плоскость детектора, фиксирующего излучение в диапазоне 785—860 нм.

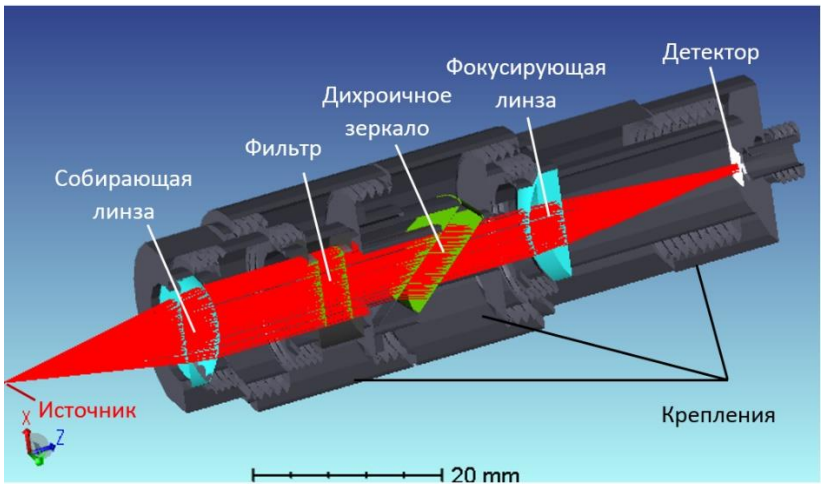


Рис. 1. Объемная модель собирающего канала зонда в среде Zemax OpticStudio. Крепления оптических элементов ограничивают эффективную апертуру оптических элементов. Излучения в системе распространяется слева направо из точечного источника излучения на плоскость детектора, имитирующего торец оптоволокна

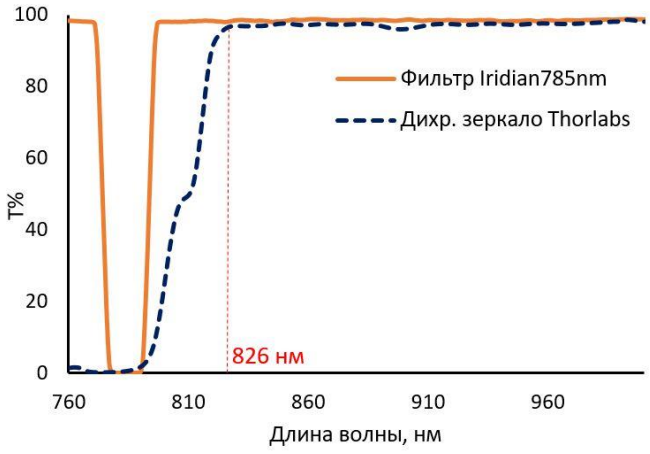
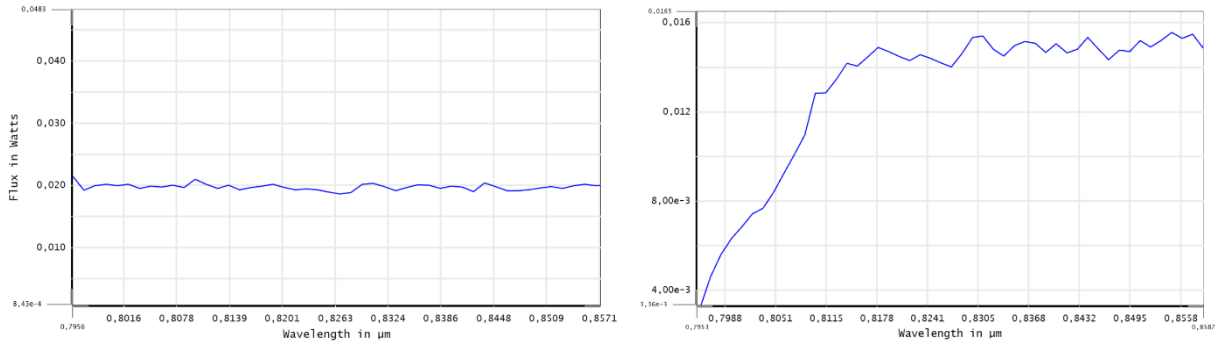


Рис. 2. Спектры пропускания фильтрующих элементов в схеме зонда: дихроичного зеркала DMLP805T (Thorlabs) при угле падения излучения 45° и режекторного фильтра Iridian785nm при нормальном падении

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы проанализировать, как деформируется форма спектра излучения, проходящего через описанную оптическую схему, на первом этапе был установлен равномерный спектр источника излучения с общей мощностью 1 Вт. Спектры излучения до прохождения через фильтрующие покрытия и после покрытий показаны на рисунке 3. Из спектров пропускания фильтра и зеркала на рисунке 2 следует, что в диапазоне 797—826 нм есть неравномерное поглощение излучения из-за конечной ширины переходной зоны. По мере приближения к значению λ=826 нм коэффициенты пропускания фильтрующих элементов выравниваются. Колебания спектров излучения в модели возникают по причине ограниченного числа трассируемых лучей, которое равнялось 10^5 штук в описанной модели зонда.

Коэффициент пропускания дихроичного зеркала на длине волны 785 нм при падении коллимированного излучения под углом 45° составляет T_m=0,6%, коэффициент пропускания интерференционного фильтра при нормальном падении коллимированного излучения составляет T_f=0,2%. Трассировка лазерного излучения в оптической модели зонда показало соотношение мощности источника и мощности зарегистрированного на детекторе излучения, равное 0,01%, что соответствует оптической плотности фильтрации OD=5.

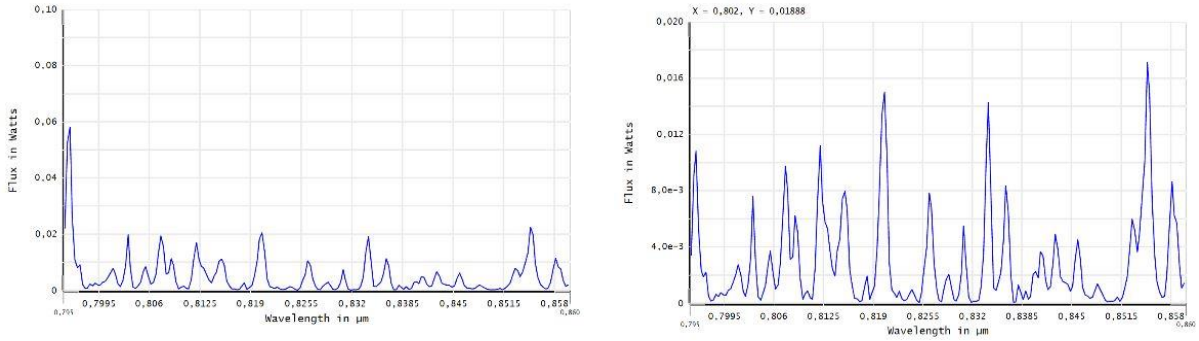


а) б)

Рис. 3. Спектры в модели оптической схемы: а) равномерного источника излучения в ближнем ИК-диапазоне, б) излучения на детекторе, прошедшего через фильтрующие покрытия системы

Для имитации спектра комбинационного рассеяния от образца в программную среду был импортирован Рамановский спектр ацетилсалициловой кислоты (аспирина) из базы спектральных данных [4] в диапазоне 795—860 нм. Спектр излучения источника модели и спектр излучения, зафиксированный на детекторе, показаны на рисунке 4. В

спектральном диапазоне 795—826 нм из-за неравномерного коэффициента пропускания фильтрующих покрытий произошло снижение относительной интенсивности пиков аспирина, интегральный коэффициент пропускания системы излучения в спектральном диапазоне 795—826 нм составил 55%.



а) б)

Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния аспирина, а) импортированный в качестве источника излучения, б) измеренный на детекторе в результате трассировки излучения в модели

Собирающий Рамановский оптоволоконный зонд с креплениями, выполненными по технологии лазерной стереолитографии, и оптической схемой на рисунке 1 был собран на практике. Экспериментально зарегистрированный спектр таблетки аспирина, нормированный на максимум интенсивности показан на рисунке 5. Отличия в положении Рамановских полос в экспериментальном и модельном спектре объясняются небольшим отличием химического состава компонентов. На практике было получено заниженные значения пиков в спектральном диапазоне 795—820 нм (160—544 $см^{-1}$).

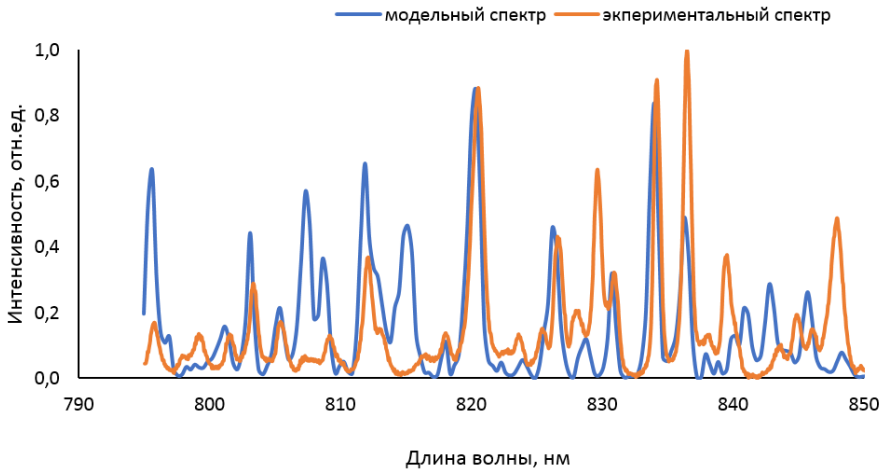


Рис. 5. Сравнение нормированных спектров аспирина, полученные на детекторе модели и на практике

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате моделирования было получено, что регистрация Рамановских пиков в низкочастотной области затруднена по причине широкой зоны перехода от зоны подавления к области пропускания фильтрующих покрытий, предназначенных для ослабления лазерного излучения в собирающем канале зонда. Чтобы добиться высокой оптической плотности фильтрации, было применено 2 оптических элемента. Моделирование излучения с равномерным спектром позволило рассчитать характеристику фильтрации всей системы (рисунок 3б). Моделирование прохождения комбинационного рассеяния позволило визуально оценить искажение формы исходного спектра объекта, которое вносит оптическая схема прибора (рисунок 4). Полученные зависимости в процессе моделирования были подтверждены практикой. Таким образом, зная характеристики пропускания фильтрующих покрытий применяемого оптоволоконного зонда, с помощью оптического моделирования можно рассчитать искажение формы регистрируемых спектров и с помощью математической обработки нивелировать фактор влияния оптической схемы на экспериментальные спектры образца исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.P.S. Heng, C. Shu, W. Zheng, K. Lin, Z. Huang, Advances in real-time fiber-optic Raman spectroscopy for early cancer diagnosis: Pushing the frontier into clinical endoscopic applications. //Translational Biophotonics, 2021, v.3, №.1, P. e202000018.

2. E. Cordero, I. Latka, C. Matthäus, I.W. Schie, J. Popp, In-vivo Raman spectroscopy: from basics to applications. //Journal of biomedical optics, 2018, v. 23, №. 7, P. 071210.

3. M. Rådmark, G. Elgcrona, H. Karlsson, Novel narrow linewidth 785 nm diode laser with enhanced spectral purity facilitates low-frequency Raman spectroscopy //Advanced Chemical Microscopy for Life Science and Translational Medicine. – International Society for Optics and Photonics, 2020, v. 11252, P. 112521A.

4. B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 2015, P. 1-30.

OPTICAL FIBER BIOMEDICAL PROBES DESIGN WITH FEATURES OF FILTER COATINGS

A.A. Shatskaya, D.N. Artemyev

Samara National Research University,
(Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086)
e-mail: shackaya.aa@ssau.ru

We present an optical simulation of a system that performed the collecting channel of a fiber-optic Raman probe. Optical system functions include collecting Raman scattering from a sample, filtering diffusely scattered laser radiation, focusing radiation into an optical fiber. The analysis effect of the filtering characteristics of the coatings on the shape of the Raman spectrum is carried out. Simulation results can be served as guidelines to optimize spectroscopic systems designed to collect and filter weak signals.

Keywords: fiber optic probe, Raman spectroscopy, interference filter.

ДИНАМИКА ПАРАМЕТРОВ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФЛАВИНОВ КОЖИ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ АДРЕНАЛИНА

В.В. Шуплецов[1], О.А. Стельмащук[1], Е.А. Жеребцов[1,2]

[1]Научно-технологический центр биомедицинской фотоники,
Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева
302026, г. Орёл, Россия
[2]Optoelectronics and Measurement Techniques Unit, University of Oulu
90570, Oulu, Finland
e-mail: valery.shupletsov@bmecenter.ru

В работе представлены результаты измерений параметров интенсивности и времени жизни флуоресценции кожи предплечья человека в спектральном диапазоне эмиссии флавинов при электрофорезе адреналина. Полученные данные указывают на наличие связи изменений регистрируемых параметров с активностью работы фермента моноаминоксидазы (МАО) клеток кожи.

Ключевые слова: флуоресценция, время жизни флуоресценции, электрофорез, флавины, моноаминаксидаза.

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, методы регистрации параметров времени жизни флуоресценции нашли широкое применение при изучении клеток и биологических тканей, позволяя исследователям получать необходимую информацию о биохимических взаимодействиях флуорофоров и клеточных коферментов (в том числе флавинов) при изменении метаболического состояния клетки. Известно, что при связывании флавинов с протеинами длительность их времени жизни флуоресценции существенно падает (главным образом изменяется компонента τ1, с коротким временем жизни), что позволяет анализировать динамику и активность флавинов, связанных с ферментами клетки, в том числе с МАО. Как известно, МАО катализирует окислительное дезаминирование биогенных и экзогенных аминов, а ее ингибиторы имеют терапевтическое значение при нескольких патологических состояниях, включая аффективные расстройства, инсульт, нейродегенеративные заболевания и старение.

В настоящее время разработан ряд эффективных методов оценки активности МАО при измерениях in vitro. Так, часто используемым инструментом является набор флуоресцентных красителей BioVision-x. Метод анализа основан на флуорометрическом обнаружении H2O2, одного из

побочных продуктов, образующихся во время окислительного дезаминирования субстрата МАО (чаще всего используется тирамин). Активность изоферментов МАО-А и МАО-В раздельно определяется в присутствии клоргилина и селегилина, - специфических ингибиторов МАО-А и МАО-Б соответственно [1]. Известен также флуоресцентный краситель U1 (3-Aminopropyl (6-acetylnaphthalen-2-yl)(methyl)carbamate), позволяющий в сочетании с двухфотонной техникой возбуждения флуоресценции оценивать активность МАО in vivo [2]. Данный подход применим в клеточных культурах, а также в моделях на животных. Однако его применение в клинической и исследовательской практике на человеке ограниченно в связи с токсичностью соединения. Хорошо известной методикой оценки активности МАО является использование тромбоцитов крови [3]. В то же время, эту методику следует относить скорее к измерениям in vitro. Кроме этого, активность ферментов может меняться при пробоподготовке взятой у пациента крови, что снижает диагностическую ценность метода. В целом, в настоящее время неизвестен метод in vivo измерения активности МАО в коже человека или животных без взятия проб клеток или биологического материала.

Известно, что при добавлении катехоламинов к клеткам, содержащим в достаточном количестве МАО, наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции, ассоциированной с компонентами, имеющими малое время жизни флуоресценции (фракция протеин-связанных флавинов). Таким образом, введение катехоламинов посредством ионофореза позволяет быстро регистрировать изменения флуоресценции в тканях кожи, потенциально связанных с дезаминированием адреналина моноаминооксидазой. Литературно подтверждено что, диффузия адреналина через кожу посредством ионофореза в сравнении с эффективностью аппликации на основе пассивного диффузного проникновения вещества в ткань в 10-20 раз выше при одном и том же времени воздействия [4]. Однако до сих пор это свойство не было использовано для оценки активности изоформ МАО при in vivo измерениях. В данной работе, для активации МАО в качестве вещества из группы катехоламинов использовался адреналин доставляемый в кожу посредством электрофореза.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальная установка

В рамках поставленной задачи, была реализована экспериментальная система счета одиночных фотонов с корреляцией по времени (Time Correlated Single Photon Counting – TCSPC), имеющая два канала измерения (рисунок 1).

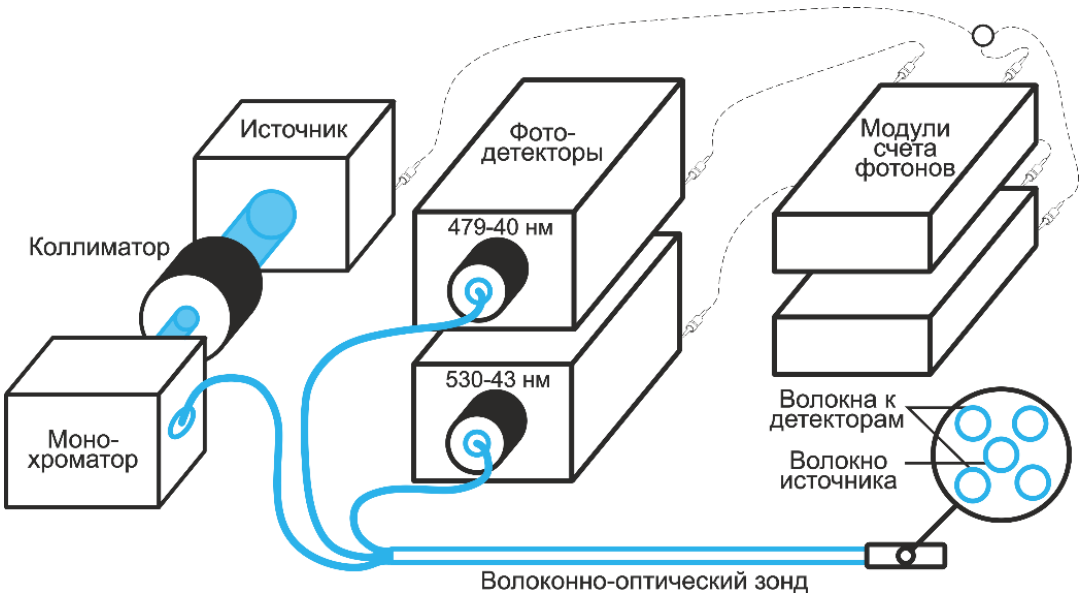


Рис. 1. Экспериментальная система

Для возбуждения флуоресценции использовался лазерный источник BDS-SM-375-FBC-101 (Becker & Hickl, GmbH, Германия), с пиком излучения в области 375 нм и частотой повторения импульсов 80 МГц, совместно с монохроматором MonoScan2000 (Ocean Optics, Inc., США). В качестве детекторов использовались два гибридных фотодетектора HPM-100-40-CMOUNT (Becker & Hickl, Германия), фотонно-импульсные выходы которых подключались к двум модулям счета фотонов соответственно. Для выделения участков спектров флуоресценции перед оптическими входами детекторов использовались флуоресцентные оптические фильтры MF 479-40 и MF 530-43 (Thorlabs, Inc., США). Источник лазерного излучения и детекторы подсоединялись к волоконно-оптическому зонду, состоящему из одного одномодового зондирующего волокна и двух собирающих многомодовых волокон. Для реализации ионофореза адреналина в ткань использовался аппарат Поток (Каскад-ФТО, Россия), при уровне тока 1 мА.

2.2. Методология исследования

В экспериментальных исследованиях приняли участие 10 добровольцев в возрасте 21–49 лет. Исследования включали одновременную регистрацию параметров интенсивности и времени жизни флуоресценции совместно с ионофорезом физиологического раствора в течение 10 минут и последующим добавлением адреналина в область воздействия ионофереза в течение следующих 10 минут. Измерения проводились на внутренней части предплечья с предварительной обработкой поверхности кожи этиловым

спиртом. Электрод для ионофореза имел отверстие для установки оптического волокна для измерения времени жизни флуоресценции на поверхности кожи. Поступление адреналина (500 мкл 5,5 мМ) на поверхность кожи в область измерения осуществлялось с помощью инфузионного насоса.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как результат исследования, были получены и рассчитаны параметры времени жизни флуоресценции, измеряемые в ходе проведения исследования (таблица 1). Результаты представлены для двух канала измерения соответственно.

Таблица 1 – Регистрируемые параметры времени жизни флуоресценции в ткани кожи

Этапы исследования	Регистрируемые параметры времени жизни флуоресценции						
	α_1, %	α_{1abs}, отн. ед.	α_2, %	α_{2abs}, отн. ед.	τ_1, пс	τ_2, пс	Общая интенсивность флуоресценции, отн. ед.
Измерения с эмиссионным фильтром 479±40 нм							
До нанесения адреналина	57,8±0,2	1470±62	42,1±0,12	1064±46	495±1,4	2905±4,1	1612162±68978
После нанесения адреналина	57,0±0,3	2313±87	42,6±0,13	1689±61	525±1,9	2901±3,4	2523447±91967
Измерения с эмиссионным фильтром 530±43 нм							
До нанесения адреналина	57,0±0,12	1396±51	42,0±0,12	999±36	493±1,3	2905±4,0	1518799±54672
После нанесения адреналина	58,0±0,14	1719±68	41,0±0,14	1190±46	495±1,2	2904±5,0	1817291±71126

Все указанные параметры, кроме компоненты времени жизни флуоресценции τ2, демонстрировали статистически значимые различия в измерениях до и после воздействия адреналина. Исходя из результатов, можно сделать вывод, что внесение адреналина через кожу вызывает рост интенсивности в спектральном диапазоне флуоресценции флавинов, причем существенен рост компоненты α1, связанной со вкладом свободной формы коротко живущей компоненты флуоресценции в общую долю сигнала. Можно считать, что при ионофорезе адреналина, на всей глубине диагностического зондирования (около 0,5 мм) происходит равномерное насыщение субстратом МАО (адреналином), о чем свидетельствуют выявленные статистические различия в параметрах времени жизни флуоресценции. Таким образом, в результате исследований была разработана и исследована новая методика

измерения параметров времени жизни флуоресценции кожи человека одновременно с ионофорезом катехоламинов, что потенциально может стать основой нового метода для транскутанной оценки параметров активности МАО.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 20-75-00123.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altintop M.D. et al. Design, synthesis, in vitro and in silico evaluation of new pyrrole derivatives as monoamine oxidase inhibitors // Arch. Pharm. (Weinheim). Wiley Online Library, 2018. Vol. 351, № 7. P. 1800082.

2. Li L. et al. A sensitive two-photon probe to selectively detect monoamine oxidase B activity in Parkinson's disease models // Nat. Commun. 2014.

3. Hranilović D. et al. Hyperserotonemia in autism: the potential role of 5HT-related gene variants // Coll. Antropol. Hrvatsko antropološko društvo, 2008. Vol. 32, № 1. P. 75–80.

4. Di Stasi S.M. et al. The stability of lidocaine and epinephrine solutions exposed to electric current and comparative administration rates of the two drugs into pig bladder wall // Urol. Res. Springer, 2003. Vol. 31, № 3. P. 169–176.

DYNAMICS OF FLUORESCENCE LIFETIME PARAMETERS OF SKIN FLAVINS DURING ADRENALINE ELECTROPHORESIS

V.V. Shupletsov[1], O.A. Stelmashuk[1], E.A. Zherebtsov[1, 2]

[1]Research & Development Center of Biomedical Photonics,
Orel State University
302026, г. Orel, Russia
[2]Optoelectronics and Measurement Techniques Unit, University of Oulu
90570, Oulu, Finland
e-mail: valery.shupletsov@bmecenter.ru

The article presents the measurements results of fluorescence intensity and lifetime parameters of human forearm skin in the spectral range of flavin emission during adrenaline electrophoresis. The data obtained prove the correlation between the changes of recorded parameters and activity of monoaminoxidase (MAO) enzyme of skin cells.

Key words: fluorescence, fluorescence lifetime, electrophoresis, flavins, monoaminoxidase.