ВОПРОСЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

Содержание:

ВЛИЯНИЕ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ
Алиджанова И.Э., Шевченко У.Г., Алиджанов Э.К. 892

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
Ашиккалиева К.Х., Каныгина О.Н. 895

О МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКЛ-СТРУКТУР
Волков Е. В., Каныгина О. Н. 899

КВАЗИСТАТИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОДВИЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОПОРАХ ПО ОБМЕННОМУ И ДИПОЛЬ ДИПОЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ
Измоденова С.В., Кучеренко М.Г. 906

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНОМУ МЕХАНИЗМУ ВБЛИЗИ ПЛОСКОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ
Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. 913

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ГЛИНИСТЫХ СИСТЕМ
Кравцова О. С., Четверикова А.Г., Каныгина О. Н. 921

ВЛИЯНИЕ ШАРОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ НА СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ
Кучеренко М.Г. 926

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ ДИАМАГНИТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ
Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. 934

ЭФФЕКТ «КИНЕТИЧЕСКОЙ ЛИНЗЫ» ДЛЯ ПРОЦЕССА FRET ВБЛИЗИ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОКРЫТИЕМ
Кучеренко М.Г., Измоденова С.В. 943

КИНЕТИКА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ ФЛУОРОФОРОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЯХ
Летута С.Н., Кувандыкова А.Ф., Пашкевич С.Н. 952

О ВОЗМОЖНОСТИ МОНИТОРИНГА МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ
Манаков Н.А., Рачинских А.В. 957

К ВОПРОСУ ОБ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА
Манаков Н.А., Рачинских А.В., Недосекин В.К. 962

ПРАКТИКУМ ПО ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ
Никиян А.Н., Алиджанов Э.К., Летута С.Н. 965

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО СЛОЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Русинов А.П., Студеникин А.А. 968

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ШАРОШЕК БУРИЛЬНЫХ ДОЛОТ
Рябинина О. Н. 976

СРАВНЕНИЕ КЛАССИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗА СЧЕТ ИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ НУКЛЕАЦИИ
Савельев А.М., Корюкин С.И., Синицын А.А. 981

РАДИАЦИОННЫЙ ИНТРОСКОП
Скрынников И.Ю., Муслимов Д.А., Аджиева М.Д. 989

РАЗРАБОТКА УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ ПО ОСНОВАМ ИНТРОСКОПИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ «МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА»
Степанов В.Н. 995

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХЕРСТА ДЛЯ ИСЛЕДОВАНИЯ МИКРОГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Филяк М.М. 998

МОДЕЛИ КИНЕТИКИ КИСЛОРОДЗАВИСЯЩИХ ФОТОПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ
Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. 1004

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ИЗОТОПА МАГНИЯ ^{25}Mg В КЛЕТКАХ *E.COLI*
Шевченко У.Г., Авдеева Е.И., Бердинский В.Л. 1011

ВЛИЯНИЕ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Алиджанова И.Э., Шевченко У.Г., Алиджанов Э.К.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»,
г. Оренбург

Эндоэдральные металлофуллерены представляют собой новый класс объектов нанометровых размеров. В настоящее время эндоэдральные металлофуллерены привлекают к себе пристальное внимание исследователей в связи с возможностью их использования в медицине. Так эндоэдральные металлофуллерены могут рассматриваться в качестве радиопрепаратов (при внедрении радиоактивных эндоэдральных атомов), агентов для магнитной томографии (в случае парамагнитных эндоэдральных атомов) или каких-либо иных меток, а также планируется применение производных эндометаллофуллеренов для лечения вирусных заболеваний. [1]

Традиционно в качестве контрастных веществ в ЯМРТ для повышения скорости релаксации протонов воды используются коммерчески доступные аминовые комплексы гадолиния. Было обнаружено, что фуллереновые металлокластеры, содержащие атомы гадолиния в фуллерене, и функционализированные ОН группами для придания им растворимости в воде, превосходят в 20 раз по эффективности эти аминовые комплексы. Развитие данного направления должно привести к получению новых, более эффективных контрастных веществ в ЯМРТ, что стимулирует развитие новых подходов к выделению фуллереновых металлокластеров и синтезу новых их водорастворимых производных. [2]

Уникальная структура эндометаллофуллеренов и разнообразие их свойств в зависимости от внедренного металла и фуллерена вызывают большой интерес к ним в плане изучения их биологических свойств. [3,4] Например, $M@C_{82}$ (M = Dy, Gd, La) и Dy_2C_{2n} (n=42-47) даже в незначительных количествах ускоряют фотоокисление олефинов молекулярным кислородом с образованием соответствующих перекисей. [5]

Имеются сообщения, что наночастицы $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ ингибируют деление раковых клеток экспериментальной гепатомы у мышей; существуют экспериментальные результаты, демонстрирующие эффективность металлофуллеренов в лечении вирусных заболеваний. [6,7] Однако следует отметить, что системное действие на организм, биохимические свойства, а также токсичность эндометаллофуллеренов еще мало изучены. В связи с этим исследования, направленные на изучение влияния эндоэдральных металлофуллеренов на живой организм представляются весьма актуальными.

Целью исследования явилось изучение влияния металлофуллеренов на жизнедеятельность микроорганизма (*Escherichia coli*) в эксперименте.

В работе использовалась культура клеток *Escherichia coli* – музейный штамм K12TG1. В качестве питательных сред были выбраны Lb-агар и минимальная синтетическая среда М-9. При приготовлении синтетической питательной среды М9 строго контролировался pH=6.85±0.15.

Музейный штамм *Escherichia coli* предварительно инкубировался в Lb-бульоне (Sigma Aldrich Co.) в течение 16 часов при температуре 37 °С. После этого клетки *E.coli* пересевались в среду М9.

Растворы $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ готовились отдельно и потом добавлялись в среду М-9. Для проведения эксперимента были выбраны следующие концентрации раствора $Gd@C_{82}(OH)_{22}$: 10^{-5} моль/л; 10^{-6} моль/л; 10^{-7} моль/л; 10^{-8} моль/л.

В качестве контроля роста бактерий использовали образец, содержащий среду и тестируемый штамм *E.coli* без $Gd@C_{82}(OH)_{22}$.

В процессе культивирования бактериальных клеток, поддерживалась постоянная, оптимальная для бактерий, температура 37º С путём помещения питательных сред с культурой в термостат.

Аэрация обеспечивалась путём помещения питательных сред с культурой на шейкер ST-3 ELMI. Скорость вращения платформы выбиралась 160 об./мин.

Каждый час с момента внесения инокулята объёмом 50 мкл в жидкую синтетическую питательную среду М-9 объёмом 5 мл, содержащую различные концентрации раствора $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ до наступления момента выхода бактериальной популяции на стационарную фазу роста, проводились измерения оптической плотности на спектрофлуориметре «SOLAR 2203» при различных длинах волн: 450 нм и 620 нм.

Для исследования влияния $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ на стационарную фазу роста, на фазу отмирания бактериальной культуры применялся метод измерения колониеобразующих единиц (КОЕ). Подсчёт КОЕ теоретически позволяет определить концентрацию (количество) живых микроорганизмов в единице объема. При бактериологическом высеве для подсчёта КОЕ применялся метод серийных разведений: использовались три разведения среды, содержащей клетки *E.coli*, в физиологическом растворе (0,85% водный раствор NaCl). Клетки *E.coli*, выращиваемые на средах М9 с $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ и разбавленные в соответствующих концентрациях, высевались на твёрдую питательную среду Lb-агар в чашки Петри.

После 16 часов инкубации при температуре 37º С производился подсчёт колониеобразующих единиц.

Для статистической обработки экспериментальных данных и построения экспериментальных ростовых кривых использовался прикладной программный пакет Origin (Origin 7.5, OriginLab Corp.).

В результате проведения экспериментальных исследований были построены ростовые кривые для клеток E.coli. При росте бактерий выделялись три характерные для бактериальной культуры фазы: «lag-фаза» или (0-2 час культивирования); следующий за ним период экспоненциального роста или log-фаза, (1—5 часов культивирования) и начало стационарной фазы. Экспериментальные ростовые кривые на разных длинах волн качественно

совпадали, однако полученные данные не показали влияния $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ на репродуктивный потенциал бактериальной культуры вне зависимости от концентрации раствора.

Измерение колониеобразующей способности при проведении эксперимента показало, что бактерии в присутствии $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ формировали большее количество жизнеспособных колоний по сравнению с контролем.

Анализируя полученные экспериментальные данные по измерению КОЕ бактериальных клеток *E.coli*, растущих на синтетической питательной среде М9 с различным содержанием $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ можно сделать следующие выводы:

- на протяжении 6 часов инкубации оптимальными для жизнеспособности бактериальных клеток E.coli оказались концентрации $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ 10^{-5} моль/л и 10^{-6} моль/л;

- жизнеспособность бактерий на протяжении 20 часов инкубации при росте на среде М-9 с концентрацией $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ 10^{-5} моль/л выше, чем на других концентрациях

- быстрее всего отмирание микроорганизмов происходило на среде без добавления $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ (контроль).

Таким образом, в ходе проведения исследования выявлено увеличение колониеобразующей способности бактерий в присутствии $Gd@C_{82}(OH)_{22}$, при этом оптимальной для жизнеспособности бактериальных клеток E.coli оказались концентрации $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ 10^{-5} моль/л. Влияния $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ на репродуктивный потенциал микроорганизмов обнаружено не было.

Список литературы

1. *Okimoto Haruya, Carbon Materials for Biological Use. Applied Research on Endohedral Metallofullerene as Contrast Agent for MRI / Okimoto Haruya, Shinohara Hisanori // Journal Title; Chemistry & Chemical Industry. – 2006. - VOL.59. - NO.10. - p.1056-1059.*

2. *Lutetium-based Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes: New Contrast Agents / Erick B. Iezzi, James C. Duchamp, Kerra R. Fletcher, Thomas E. Glass, and Harry C. Dorn //* Nano Letters. *– 2002. - 2 (11). - pp 1187–1190*

3. *Biomedical activities of endohedral metallofullerene optimized for nanopharmaceutics / J. Meng, D.L. Wang, P.C. Wang, L. Jia, C. Chen, X.J. Liang // J Nanosci Nanotechnol. – 2010. - 10(12):8610-6.*

4. *Kobayashi, K., / Endofullerenes. New Family of Carbon Clusters // K. Kobayashi, S.Nagase. - Dodrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ. – 2002. - p. 99-199.*

5. *Tagmatarchis, N., Kato, H., Shinohara, H. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2001. -Vol. 3. - P. 3200-3202.*

6. *Fullerenes / R.F. Schinazi, L.Y. Chiang, L.J. Wilson, D.W. Cagle, C.L. Hill // The Electrochemical Society, Pennington. – 1997. -N14. – p.357-360.*

7. *Wang J.X., Chen C. Y., Li B. et al. // Biochem. Pharmacol. -. 2006. - Vol. 71. - P. 872-881.*

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Ашиккалиева К.Х., Каныгина О.Н.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Монокристаллический кремний (МК) – наиболее востребованный материал современной микроэлектроники. В настоящее время растет интерес к лазерному структурированию поверхности МК, основанному на самоорганизации поверхности и возникновении спонтанно упорядоченных структур [1, 2]. Лазерная обработка, благодаря ее простоте и универсальности, позволяет проводить структурирование поверхности с низкой стоимостью, высокой производительностью и повторяемостью результатов [1, 3, 4]. Лазерный метод структурирования поверхности кремния может выступать альтернативой проекционным методам литографии, которые базируются на использовании масок и являются трудоемкими и дорогостоящими.

Изучение лазерного структурирования МК проводится в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетовой до инфракрасной области), при большом разбросе длительностей импульсов (от милли- до фемтосекунд), различных временах экспозиции и углах падения лазерного пучка [1,5-7]. Очевидно, что степень модификации поверхности будет зависеть от конкретных экспериментальных условий. В связи с этим, актуальным является выявление наиболее оптимальных и экономичных режимов облучения МК для возможности создания заданных модификаций поверхности.

Цель настоящей работы – разработать метод лазерного структурирования монокристаллического кремния, основанного на самоорганизации поверхности и возникновении спонтанно упорядоченных структур.

Монокристаллический полупроводниковый кремний (МК) ориентации (111) облучали импульсным излучением IAG:Nd^{+3} лазера. Количество импульсов варьировали от 1000 до 6500. Облучение проводили на воздухе при нормальных условиях. После облучения образцы исследовали методами оптической микроскопии.

Результаты

По результатам оптической микроскопии, лазерная обработка в 1000 импульсов вызвала проплавление поверхности МК. Область вокруг зоны облучения (ЗО) содержит большое число дислокаций. Внутри ЗО наблюдаются оплавленные области, участки кремния с большим числом дислокаций, окисные пленки, двойники и малоугловые границы (рис.1). Образование зон оплавленного кремния может быть объяснено тем, что под воздействием лазерного излучения происходит активная генерация дефектов. В местах большого скопления дефектов температура плавления кремния снижается и происходит локальное плавление кремния [5].

Обнаружено, что в оплавленных зонах образовались волнообразные структуры, формирование которых связано с деформированием расплава

кремния в вязко-текучей фазе и последующей кристаллизацией по окончании лазерного воздействия [4,5].

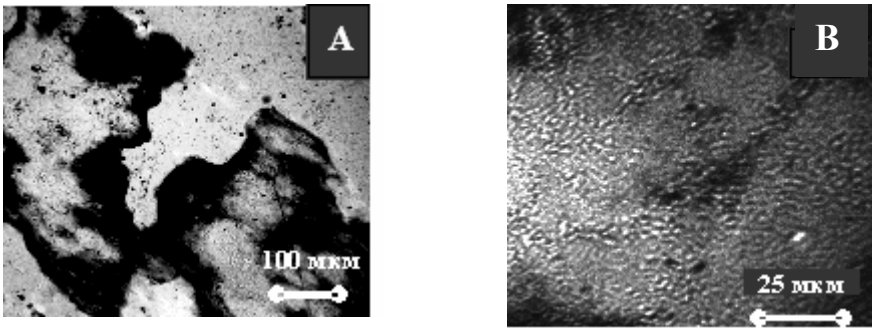


Рис.1. а) Общий вид зоны облучения при 1000 импульсов;
б) Волнообразные структуры в расплаве кремния.

При 3000 импульсов в зонах оплавления помимо волнообразных структур обнаружены концентрические волны (рис.2 (а)). Наличие данных структур может быть обусловлено тем, что под действием многоимпульсного лазерного облучения увеличивается кинетическая энергия атомов, атомных кластеров, ионов кремния, что становится причиной их абляции. Вылетающие капли расплава, конденсируясь, образуют концентрические структуры на поверхности [1, 4, 5]. При 3000 импульсах облучения увеличивается плотность дислокационных скоплений вокруг зон облучения и внутри них, малоугловые границы, двойники становятся более протяженными и явно выраженными (рис 2 (б)).

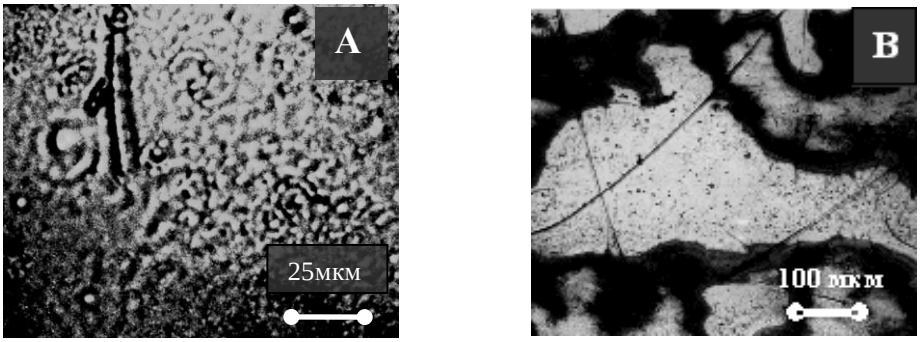


Рис.2 а) Концентрические структуры в расплаве кремния.
б) Модифицированная поверхность кремния при 3000 импульсах;

Новым структурным аспектом, выявленным при режимах 5500 - 6500 импульсов, было наличие в зонах оплавленного кремния периодических пирамидальных структур. Данные структуры представляют собой трехгранные пирамидальные островки (ПС), которые могут находиться как в обособленном состоянии, так и в совокупности. Средний размер отдельных ПС достигает 20±4 мкм, тогда как средний период пирамидальных структур в совокупности составляет около 7 мкм.

Так, при 5500 - 6000 импульсов в расплаве кремния обнаружены как обособленные пирамиды, так и «колонии» пирамидальных структур. Однако площадь таких скоплений невелика и ПС имеют большой разброс по размерам и форме. С увеличением числа импульсов до 6500 увеличивается площадь пирамидальных скоплений и их пространственное распределение, ПС более однородны по размерам и форме. Пирамидальные островки практически полностью заполняют поверхность зоны облучения.

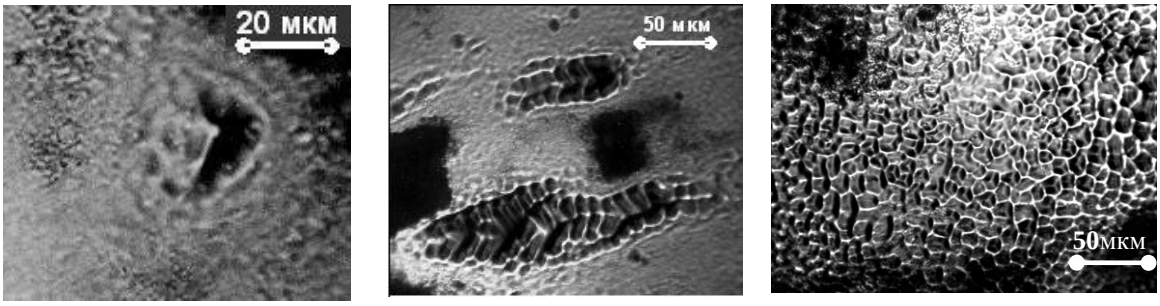


Рис.3 Пирамидальные структуры при 5500-6500 импульсах облучения.

Можно сказать, что первоначально под действием импульсного лазерного излучения в расплаве кремния формируются обособленные пирамидальные структуры. С увеличением числа импульсов ПС уменьшаются в размерах и образуют скопления, причем площадь, занимаемая скоплениями пирамид, увеличивается с ростом числа импульсов. Пирамидальные скопления при всех режимах облучения имеют приблизительно одинаковую плотность.

Пирамидальные структуры являются следствием спонтанного периодического упорядочения поверхности расплава кремния под действием лазерного излучения. Причиной такого упорядочения может служить стремление системы к снижению поверхностной энергии, что достигается трансформацией поверхности кремния в структуру пирамид, несмотря на увеличение удельной площади поверхности [2].

С практической точки зрения из всех обнаруженных ППС наибольший интерес представляют пирамидальные структуры. В частности, пирамидальные структуры могут быть использованы при создании солнечных элементов [6]. В этом случае лазерное структурирование кремния, основанное на самоорганизации поверхности и возникновении спонтанно упорядоченных структур, может стать альтернативой химическим способам текстурирования кремниевых пластин. С другой стороны, лазерное структурирование увеличивает удельную поверхность МК, что позволит разместить большее количество элементов микросхемы на поверхности такой подложки.

Заключение

Таким образом, показана возможность формирования спонтанно упорядоченных структур на поверхности МК под действием лазерного излучения. Выявлено, что в интервале от 1000 до 3000 импульсов происходит проплавление поверхности МК, тогда как при режимах 5500 – 6500 обнаружены периодические пирамидальные структуры. Наиболее

оптимальным режимом для лазерного структурирования поверхности МК является режим в 6500 импульсов, поскольку при данном режиме обработки формирующиеся пирамидальные островки практически полностью заполняют поверхность зоны облучения и более однородны по размерам и форме. В связи с этим, данный метод, отличающийся простотой обработки и низкой стоимостью, при подборе конкретных условий может быть использован для структурирования кремниевых подложек в микроэлектронике.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦЛИБФ и ЦКП ИМНТ ОГУ, на базе которых проводились научные исследования.

Список литературы:

1) ***Фам Куанг Тунг****. Метод формирования регулярной матрицы нанокластеров кремния в системе кремний-диоксид кремния для элементов и устройств вычислительной техники: автореф. дис. канд. тех. наук. – С-Пб, 2009. – 22 с.*

2) ***Гусев А.И.*** *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ А.И. Гусев. – Москва: ФИЗМАТЛИТ,2007. – 416 с.*

3) ***Либенсон М.Н.*** *Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Поглощение лазерного излучения в веществе/ М.Н.Либенсон. – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2008. – 141 с.*

4) ***Вейко В.П., Петров А.А.*** *Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии». Введение в лазерные технологии/ В.П. Вейко, А.А.Петров. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 143 с.*

5) ***Банишев А.Ф.*** *Лазерно-стимулированные микроструктурные процессы в конденсированных средах: автореф. дис. д-ра физ.- мат. наук. – Москва, 2004. – 34 с.*

6) ***Хайдуков Е.В.*** *Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов / Е.В. Хайдуков // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. Т. 54. – 2011. – № 2. – С. 26 –32.*

7) ***Марциновский Г.А.*** *Возбуждение поверхностных электромагнитных волн в полупроводниках при фемтосекундном лазерном воздействии / Г.А. Марциновский // Физика и техника полупроводников. Т.43. – 2009. – №10. – С.1339 – 1345.*

О МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКЛ-СТРУКТУР

Волков Е. В., Каныгина О. Н.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Фундаментальные открытия во второй половине XX века в области квантовой оптики, развитие лазерной техники, оптоэлектроники, волоконной оптики привели к появлению новых оптических методов исследований и измерений во многих областях науки и техники. Отличительными особенностями оптических методов являются их бесконтактность, дистанционность, устойчивость к электромагнитным помехам, высокая точность. Эти и другие особенности создают перспективу применения оптических методов для создания автоматических систем контроля и управления техническими процессами и объектами.

Высокая точность таких систем обеспечивается применением когерентного света в различных дифракционных, спектральных или интерференционных измерительных схемах. Однако применение когерентного излучения встречает определенные трудности. Исследуемые объекты и оптические детали измерительных систем могут иметь случайные неоднородности в масштабе длин световых волн. Этими неоднородностями могут быть шероховатость поверхности исследуемых объектов, неоднородности и включения прозрачных элементов оптических систем, микрофлуктуации атмосферы и содержащиеся в ней взвеси. Все эти неоднородности представляют собой рассеивающие центры, поэтому когерентное излучение на выходе из реальных оптических измерительных систем (или исследуемых объектов) становится пространственно неоднородным и при направлении на экран формирует картину с множеством хаотически расположенных светлых и темных пятен, называемых спеклами (рисунок 1) (от англ. speckle – крапинка, пятнышко) [1,2]. Все множество рассеивающих центров создает возмущения световой волны, когерентное сложение которых в плоскости наблюдения и является причиной формирования спекловых структур.

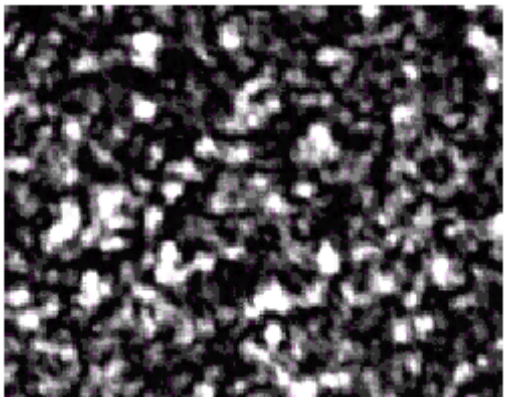


Рисунок 1 – Спекловая картина

Первоначально в оптике когерентного излучения спеклы рассматривались как оптический шум, который приводит к ухудшению качества изображения и снижению четкости интерференционной картины, однако основополагающие исследования Дж. Берча и М. Токарского [3] показали, что спеклы могут найти применение в измерительной технике нового поколения. Это связано с возможностью введения в оптику пространственной несущей частоты и техники фильтрации изображений. Дальнейшие работы М. Франсона [4], Дж. Гудмена [5], Ч. Веста [6] и других исследователей привели к формированию в 60-70 гг. XX века нового направления в метрологии – спекл-интерферометрии. Методы спекл-интерферометрии основываются на регистрации спекловых полей, формируемых исследуемыми объектами в различные моменты времени, и дальнейшем их интерференционном сравнении. Это позволяет получить информацию о деформации и смещении шероховатых объектов, скорости их движения, амплитуде и частоте вибраций и т.д.

Рассмотрим некоторые оптические схемы наблюдения спекл-картин, представляющих собой результата интерференции волн от отдельных неоднородностей объекта.

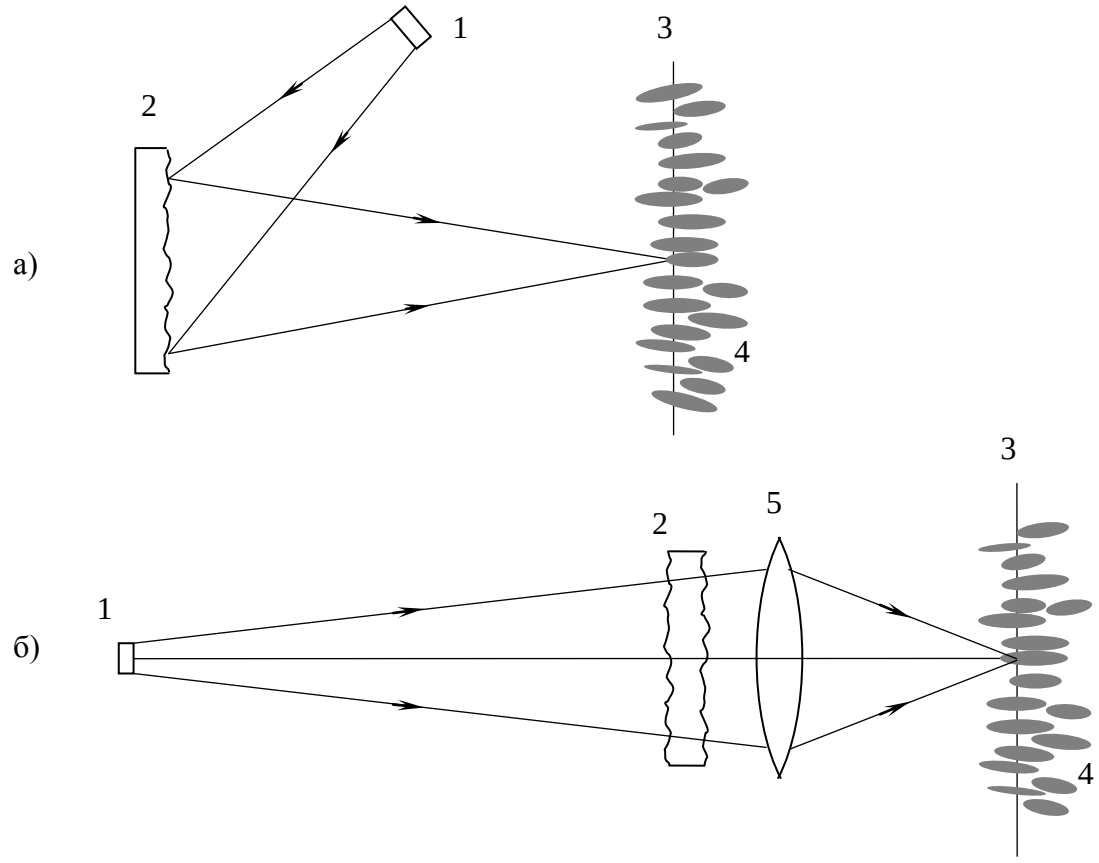


Рисунок 2 – Схемы наблюдения спекл-картин

На рисунке 2: 1 – источник света, 2 – случайно-неоднородный объект или среда, 3 – плоскость наблюдения спекл-картины, 4 – схематичный вид продольного сечения слоя спекл-структуры, 5 – изображающая оптическая система.

Спекл-картина, формируемая в свободном пространстве, называется объективной (рисунок 2а), субъективные спекл-картины наблюдаются в изображающих оптических системах (рисунок 2б).

Рассмотрим возможное применение оптики спеклов для оценки шероховатости поверхности.

На практике профиль поверхности обычно исследуют при помощи щупа, приводимого в контакт с поверхностью. Вертикальные перемещения щупа преобразуются в сигналы, которые после усиления подаются на регистрирующее или вычислительное устройство. Основным недостатком такого типа устройств является необходимость механического контакта между щупом и поверхностью. Этот контакт может приводить к возникновению дефектов на исследуемой поверхности. Оптические же методы свободны от данного недостатка. Здесь не будут затронуты классические оптические методы исследования шероховатости поверхности, рассмотрение ограничится методами оптики спеклов.

Информацию о шероховатости можно получить, исследуя корреляцию между двумя спекл-структурами, полученными от исследуемой поверхности либо при изменении ориентации лазерного пучка, либо при изменении длины волны света лазера. Предложены и другие методы, которые основаны на анализе контраста спекл-структуры, создаваемой шероховатостью поверхности, в зависимости от пространственной или временной когерентности освещающего ее светового потока.

Для определения шероховатости поверхности по корреляции между двумя спекл-структурами полученными при разных углах падения лазерного пучка, исследуемую поверхность освещают плоской волной, сформированной из лазерного пучка, и затем последовательно регистрируют на фотопластинке две спекл-структуры, полученные при двух разных углах падения. В результате на фотопластинке получают две спекл-структуры, сдвинутые одна относительно другой. При определенных условиях изменение угла падения освещающего пучка не вызывает нарушения корреляции между спекл-структурами.

Если изменение угла падения $\Delta\theta$ достаточно мало, то результатом оказывается простое смещение (трансляция) ε_0 спекл-структуры

$$\varepsilon_0 = d\cos\theta\Delta\theta, \qquad (1)$$

где d – расстояние от диффузной поверхности до фотопластинки, θ – угол падения лазерного пучка на диффузную поверхность.

Если при изменении $\Delta\theta$ будет достаточно большим ($\Delta\theta/\theta \geq 0{,}1$), то кроме смещения спекл-структуры будет наблюдаться и ее изменение, которое обусловлено именно шероховатостью исследуемой поверхности [4]. Принцип метода: на одной и той же фотопластинке H делают две экспозиции, изменив между ними угол падения пучка, освещающего поверхность S. После проявления негатив H наблюдают в параллельном пучке света, пользуясь, например, схемой [4], показанной на рисунке 3.

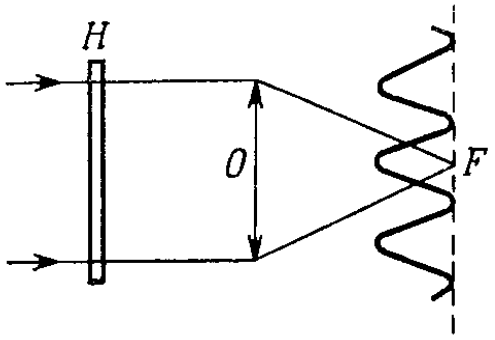


Рисунок 3 – Прямолинейные и параллельные интерференционные полосы, получаемые в пространственном спектре негатива.

В фокальной плоскости объектива *O* наблюдаются прямолинейные и параллельные интерференционные полосы, угловое расстояние между которыми равно λ/ε_0. Контраст интерференционных полос γ будет зависеть от шероховатости поверхности

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \tag{2}$$

где $I_{\max}$ – интенсивность в максимумах светлых полос, $I_{\min}$ – интенсивность минимумах темных полос.

Для поверхностей шероховатостью $R_q > 1$ мкм контраст интерференционных полос определяется выражением [4]

$$\gamma = \exp\left[-\left(\frac{2\pi R_q}{\lambda}\sin\theta\Delta\theta\right)^2\right], \tag{3}$$

где R_q – среднеквадратичное отклонение профиля шероховатости относительно базовой линии. Измерив контраст интерференционных полос, можно найти R_q.

Вместо изменения ориентации освещающего пучка можно изменять длину волны света. Схема такого устройства [4] представлена на рисунке 4. Исследуемая поверхность *S* освещается лазером, излучающим на длине волны λ_1. Изображение поверхности *S*, то есть, спекл-структура, соответствующая длине волны λ_1 формируется на фотопластинке *H*. Перед второй экспозицией фотопластинка *H* смещается на небольшую величину ε_0. При освещении поверхности *S* излучением с длиной волны $\lambda_1 + \Delta\lambda$, на пластинке регистрируется спекл-структура для новой длиной волны. Вследствие шероховатости поверхности *S* спекл-структуры будут декоррелированы в

большей или меньшей степени; корреляция будет полностью отсутствовать при условии

$$R_q \geq \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda}. \qquad (4)$$

При освещении негатива H параллельным пучком можно наблюдать интерференционные полосы в фокусе объектива. При выполнении соотношения (4) интерференционные полосы исчезают. Таким образом, изменяя величину $\Delta\lambda$ до исчезновения интерференционных полос, можно найти величину R_q.

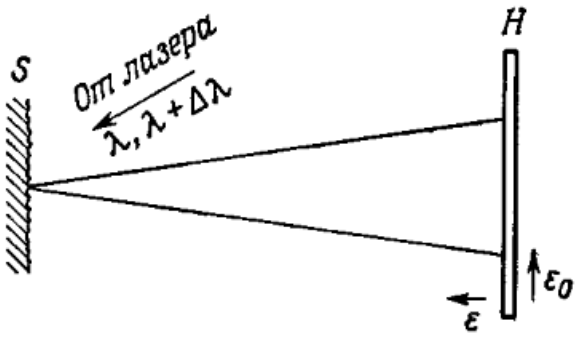


Рисунок 4 – Измерение шероховатости поверхности S путем фоторегистрации ее изображения на двух длинах волн.

Возможна другая схема измерения. При первой экспозиции поверхность S освещается излучением с длиной волны λ_1. Перед второй экспозицией фотопластинке H сообщается смещения двух видов:

а) поперечное смещение ε_0, которое позволяет наблюдать интерференционные полосы в спектре негатива;

б) продольное смещение ε, которое скомпенсирует изменение $\Delta\lambda$.

Если при этом будет выполнено условие $R_q << \lambda^2/\Delta\lambda$, то на пластинке H получатся две идентичные спекл-структуры. Если же данное условие не выполняется, то спекл-структуры будут декоррелированы. Тогда рассматривается пространственный спектр негатива и по контрасту интерференционных полос вычисляется степень корреляции двух спекл-структур, т.е. определяется величина R_q.

Методы двухэкспозиционной спекл-фотографии обладают высокой чувствительностью, однако необходимость двукратного экспонирования спекл-структуры на фотопластинке предполагает использование трудоемких и длительных фотографических процессов обработки спеклограмм, что не дает возможности оперативного проведения измерений.

В настоящее время имеется возможность применения иных регистрирующих сред, из которых наиболее перспективными являются оптоэлектронные системы на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС). Эти устройства представляют собой сложную микросхему, светочувствительная

поверхность которой выполнена в виде двумерной матрицы из прямоугольных детекторов света, называемых пикселами. Во время экспозиции каждый пиксел постепенно заполняется фотоэлектронами пропорционально количеству попавших на его поверхность квантов света. После экспонирования электронная схема обработки сигналов создает внутри кристалла матрицы сложное электрическое поле, которое перемещает заряды, накопленные в каждом из пикселей по направлению к измерительному элементу, создавая в нем микротоки, пропорциональные накопленным зарядам. Общее управление этим процессом, как правило, выполняет специально запрограммированная ЭВМ, в памяти которого в цифровом виде записываются результаты измерений.

Приборы с зарядовой связью обладают высокой квантовой эффективностью и широким динамическим диапазоном линейного участка характеристики преобразования свет-электрический заряд. В ПЗС стандартного исполнения эти параметры, соответственно, составляют 50% и 60 дБ. Поэтому светочувствительность и линейность ПЗС оказываются много лучше, чем у галогенидосеребряных фотоматериалов, для лучших из которых эти параметры, соответственно, не превышают 3% и 40 дБ. Вместе с тем пространственное разрешение и размеры апертуры ПЗС-матриц сравнительно невелики. Массовые ПЗС имеют прямоугольную светочувствительную площадку формата 5×6 мм с размером пикселя ~ 10 мкм. Тем не менее, параметры стандартного ПЗС способны полностью обеспечить регистрацию и корреляционную обработку спекл-сигналов при условии подбора оптимальных условий освещения светочувствительной поверхности ПЗС [9]. Во-первых, средний диаметр спеклов в плоскости регистрации должен быть существенно больше поперечных размеров пиксела, но много меньше, чем размеры светочувствительной матрицы ПЗС. Во-вторых, средняя интенсивность освещающего пучка должна ограничиваться уровнем, обеспечивающим линейность работы ПЗС.

Применение ПЗС позволит оперативно производить запись картины спеклового поля, сохранять результат в памяти ЭВМ для проведения дальнейших вычислений и при наличии соответствующего программного обеспечения автоматизировать проведение измерений.

Список литературы

*1. **Ульянов, С.С.** Что такое спеклы / С.С. Ульянов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 5. – С. 112-116.*

*2. **Рябухо, В.П.** Спекл-интерферометрия / В.П. Рябухо // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – № 5. – С. 102-109.*

*3. **Burch J.M., Tokarski M.** Production of Multiple Beam Fringes from Photographic Scatterers // Optica Acta. – 1968. – vol.15. – p. 101-111.*

*4. **Франсон, М.** Оптика спеклов / М. Франсон; перевод с фр. – М.: Мир, 1980. – 170 с.*

*5. **Гудмен, Дж.** Статистическая оптика / Дж. Гудмен; перевод с англ. – М.: Мир, 1988. – 582 с. – ISBN 5-03-001162-5*

6. ***Вест, Ч.*** *Голографическая интерферометрия /Ч. Вест; перевод с англ. – М.: Мир, 1982. – 502 с.*
7. ***Джоунс, Р., Уайкс, К.*** *Голографическая и спекл-интерферометрия / Р. Джоунс, Уайкс К; перевод с англ. – М.: Мир, 1986, – 328 с.*
8. ***Тарлыков, В.А.*** *Когерентная оптика / В.А. Тарлыков. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 168 с.*
9. ***Адаптивные методы обработки спекл-модулированных оптических полей****: [монография] / Ю. Н. Кульчин [и др.]. – М. : Физматлит, 2009. – 285 с. – ISBN 978-5-9221-1194-2.*

КВАЗИСТАТИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОДВИЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОПОРАХ ПО ОБМЕННОМУ И ДИПОЛЬ ДИПОЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Одним из методов определения параметров наноструктур, в том числе – нанопор, является метод, основанный на безызлучательном переносе энергии между молекулами пары «донор-акцептор». В одном из вариантов метода предусмотрено внедрение в пору полимерной цепи, на которой закрепляются молекулы одного сорта – донора или акцептора, а молекулы второго сорта сосредоточены на поверхности поры. Если звенья полимерной цепи способны к высокоамплитудным смещениям, кинетика люминесцентных сигналов будет изменяться, внося искажения в определяемые параметры.

Ранее был исследован случай [1-2], когда донорные центры оставались закреплёнными на стенках сферической нанопоры, а молекулы акцептора совершали стохастические колебания вместе со звеньями полимерной цепи. В данной работе рассмотрена обратная ситуация: доноры закреплены на полимерной цепи, а акцепторы расположены на стенках нанопоры. В этом случае интенсивность свечения донорных центров имеет вид [3]

$$I_D(t) = 4\pi n_0 \int_0^R f_D(r) P(r,t)\, r^2 dr \qquad (1)$$

$$P(r,t) = \int_{-x_0}^{x_0} \exp\left[-t/\tau_D - 2\pi \tilde{n}_A R^2 \int_0^{\pi} 1 - \exp[-U(\rho)t]\, \sin\theta d\theta \right] g_0(x,t)\, dx,$$

где $g_0(r,t)$ - сферически симметричная функция Грина уравнения диффузии для сегмента макроцепи в потенциальном поле; $U(\rho)$ - скорость дистанционного переноса; $f(r)$ - радиальная функция распределения донорных центров в поре, $\tilde{n}_A$ - число молекул акцептора на единицу площади полости; R - радиус нанопоры; τ_D - время жизни донора в возбуждённом состоянии.

Для коллапсированной конфигурации макроцепи с максимумом плотности звеньев в центре сферической поры было использовано следующее выражение для объемной плотности $f_D(r)$ молекул люминофора общим числом N [4]:

$$n(r) = \frac{N}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\frac{\pi r}{R}\right). \qquad (2)$$

В случае, когда звенья полимерной цепи испытывают сильное притяжение к стенкам нанопоры, формируя максимум распределения плотности полимера (а вместе с ним – и плотности донорных центров) в точке r_0 минимума потенциала притяжения вблизи границ полости, распределение концентрации молекул фотохрома (красителя) будет определяться следующим выражением [5]

$$f_D(r)=\begin{cases} A^2\dfrac{\mathrm{sh}^2\ qr}{r^2}, & 0<r<r_0 \\ A^2\dfrac{\mathrm{sh}^2\ qr_0}{\mathrm{sh}^2\ q\ R-r_0}\dfrac{\mathrm{sh}^2\ q\ R-r}{r^2}, & r_0<r<R \end{cases} \tag{3}$$

где A^2- нормировочная константа; q – решение дисперсионного уравнения, содержащего параметры α, r_0 потенциала стенок и температуру T (k – постоянная Больцмана)

$$q\left[\mathrm{cth}\ qr_0 + \mathrm{cth}\ q\ R-r_0\ \right]=\frac{6\alpha}{a^2 kT}. \tag{4}$$

В случае выбора потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы

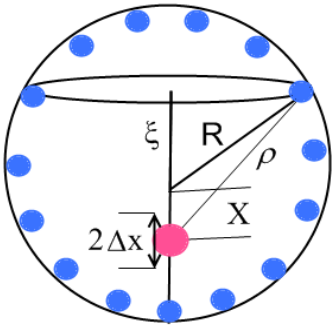
$$V(r)=\begin{cases} 0, & r<r_{m,} \\ \infty, & r\geq r_m \end{cases}$$

где r_m - амплитуда смещения акцептора, оно должно удовлетворять граничному условию $\partial g_0(r,t)/\partial t\big|_{r=r_m}=0$. Тогда это решение принимает следующий вид

$$g_0(r,t)=\frac{3}{4\pi r_m^3}\left[1+\frac{2}{3}\sum_{k=1}^{\infty}(1+\lambda_k^2 r_m^2)\frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r}\exp\ -\lambda_k^2 Dt\ \right], \tag{5}$$

где λ_k - положительные корни уравнения tg $\lambda_k r_m = \lambda_k r_m$.

На основе данных представлений в работе исследована кинетика безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными на сегментах макромолекулярной цепи (донор) и на поверхности сферической нанополости (акцептор). Произведено построение математической модели, включающей в себя два варианта радиального распределения звеньев полимера: с притяжением сегментов к стенкам поры (рис. 1) и отталкиванием их от стенок с формированием максимума плотности в центре полости (рис. 2). В модели учитывались случайные изменения конформации макромолекулы, которые приводили к модуляции



радиуса донор-акцепторного распределения в полости. Конформационная динамика фрагментов цепи представлялась случайным блужданием с коэффициентом D диффузии выделенного звена в окрестности минимума некоторого потенциального поля простой симметрии (сферическая прямоугольная яма, двумерная миграция на сфере, параболическая яма).

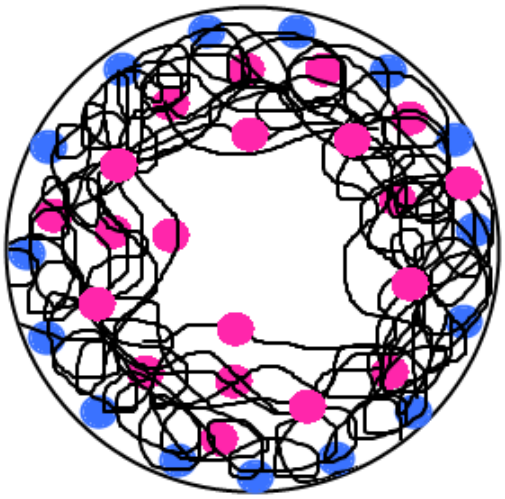


Рис.1. Конформация макроцепи в нанополости в случае притяжения ее сегментов к стенкам поры с образованием приповерхностного опушечного слоя

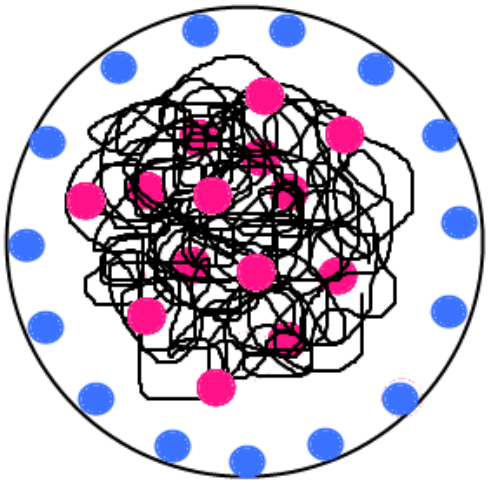


Рис.2 .Конформация макроцепи в нанополости в случае отталкивания ее сегментов от стенок поры с формированием максимума плотности звеньев в центре полости

При реализации модели были использованы два механизма дистанционного безызлучательного переноса энергии – Фёрстера (индуктивно-резонансный или диполь-дипольный) и Декстера (обменный), скорости переноса для которых соответственно выражаются формулами $U(\rho) = U_0 R_F^6 / \rho^6$ (Ферстер) и $U(\rho) = U_0 \exp\left[-2(\rho - \Delta x)/L\right]$ (Декстер).

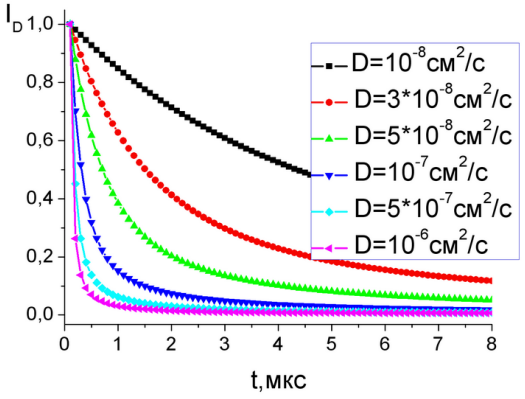


Рис. 3. Кинетика распада возбужденных состояний донорных центров при декстеровом переносе энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. На врезке указаны различные коэффициенты диффузии стохастически смещающихся звеньев макроцепи

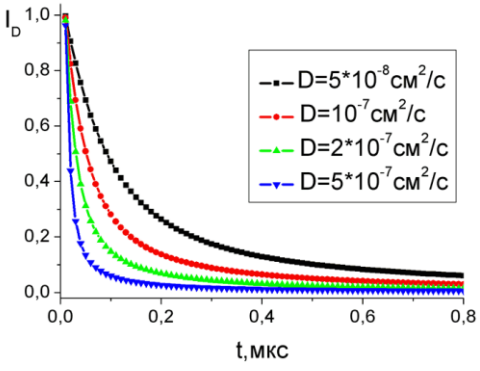


Рис. 4. Кинетика распада возбужденных состояний донорных центров при декстеровом переносе энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Кривые приведены для различных значений коэффициентов диффузии смещающихся звеньев макроцепи.

Результаты расчетов кинетики распада возбужденных состояний донорных центров в нанопорах, произведенные с учётом конформационной динамики полимерной цепи (с максимумом плотности звеньев в центре поры или у её поверхности) и безызлучательного переноса энергии по механизму Декстера, представлены на рис. 3-6. На рис. 3-4 отображены зависимости кинетики обменного тушения от коэффициента диффузии подвижных звеньев макроцепи. Увеличение интенсивности стохастических смещений сегментов полимера обеспечивает резкое повышение скорости обменного тушения. Однако диапазон изменения временных режимов затухания существенно шире в случае преимущественной локализации донорных молекул в центре нанополости (рис. 3). При локализации возбуждений в приповерхностном опушечном слое имеет место резкое сокращение временного интервала, на котором происходит преимущественное изменение населенности возбужденных состояний донора со временем (рис. 4.). Этот интервал сокращается до 0,2 мкс против 8 мкс на рис. 3. Этот результат вполне объясним, поскольку при тесном взаимном расположении донор-акцепторных пар эффективная скорость переноса существенно возрастает. На рис. 5-6 представлены кинетические кривые обменного тушения донорных возбуждений в сферических нанопорах различного радиуса. Наблюдается выраженная зависимость кинетик от радиуса поры. Однако теперь более чувствительными к изменению радиуса поры являются кривые затухания, полученные для приповерхностного размещения донорных центров (рис. 6). Расчеты производились при значениях свободных параметров r_1=0,3 нм, R_{por}=10 нм, U_0=10^8с$^{-1}$, D=10^{-7}см^2/с, r_m=0.5 нм, R_{osc}=0.5 нм, N_A=100, τ_D=10^{-3} с.

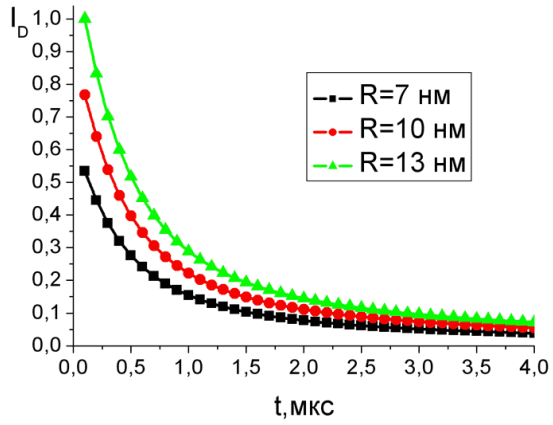


Рис. 5. Кинетика распада донорных возбуждений в случае декстерова переноса энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости** при различных значениях радиуса нанополости R.

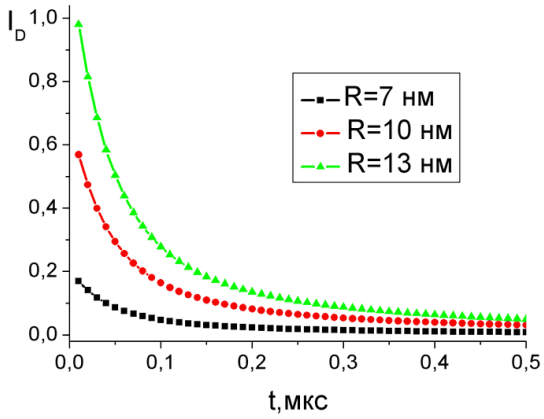


Рис. 6. Кинетика распада донорных возбуждений в случае декстерова переноса энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости при различных значениях радиуса нанополости R.

На рис. 7-10 представлены кривые затухания населенности донорных состояний в нанопорах при индуктивно-резонансном механизме переноса энергии электронного возбуждения. Очевидно, что в этом случае кинетика

процессов разворачивается на наносекундном диапазоне времен. На рис. 7-8 показаны зависимости кинетических кривых тушения от коэффициента диффузии стохастических смещений звеньев макроцепи в порах с различным радиальным распределением плотности звеньев. Из графиков видно, что при преимущественном расположении звеньев полимерной цепи вблизи поверхности поры интенсивность излучения донора более чувствительна к изменениям коэффициента диффузии этих звеньев, по сравнению с конформацией макроцепи, обеспечивающей избыточную локализацию звеньев в центре полости. Это может быть связано с тем, что радиус нанопоры соизмерим с ферстеровским радиусом переноса, и при преимущественном размещении донорных молекул в центре полости (рис. 7) эффективное число тушителей возрастает по сравнению со случаем приповерхностного размещения (рис. 8). Таким образом, имеет место ситуация прямо противоположная той, что наблюдается в случае декстерова тушения (рис. 3-4).

Как и в случае обменно-резонансного тушения кинетика распада возбужденных состояний при безызлучательном переносе энергии по механизму Фёрстера оказалась чувствительной к изменениям радиуса нанопоры. Однако, эти изменения теперь не столь ярко выражены, как в случае обменного тушения. В целом тенденция для более медленного распада возбужденных донорных состояний с приповерхностной их локализацией при диполь-дипольном переносе остается в силе и при варьировании радиуса нанопоры.

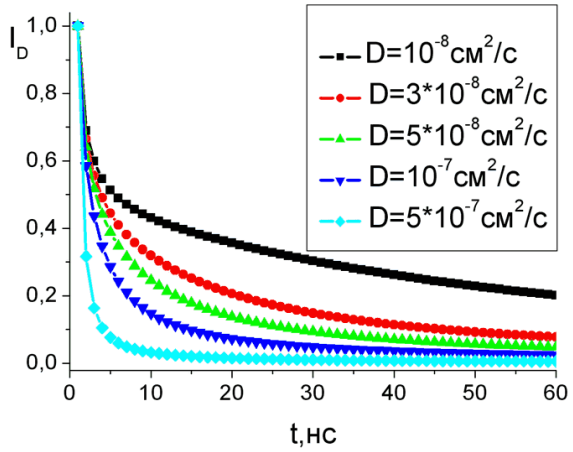


Рис. 7. Кривые распада населенности донорных центров в случае фёрстеровского переноса энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев макроцепи **в центре полости**. для различных значений коэффициента диффузии смещающихся звеньев цепи

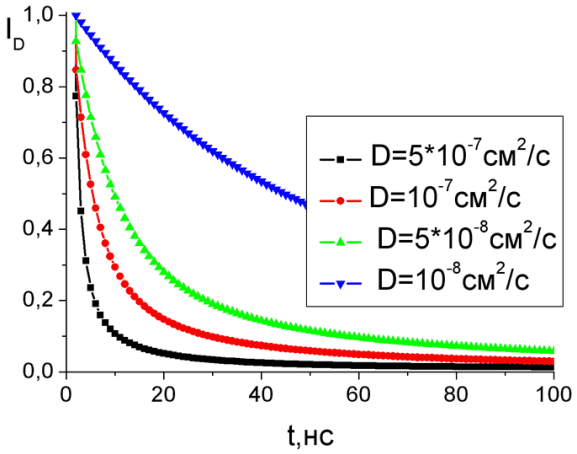


Рис. 8. Кривые распада населенности донорных центров в случае фёрстеровского переноса энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. Различные коэффициенты диффузии смещающихся звеньев цепи приведены на врезке

Обращает на себя внимание и тот факт, что для различных радиусов пор, также как и при декстеровом механизме, временные изменения интенсивности люминесценции донора для конформации полимерной цепи с максимумом плотности звеньев по краям поры (рис. 10) более значительные, чем при

конформации, обеспечивающей максимальную локализацию звеньев в центре поры (рис. 9).

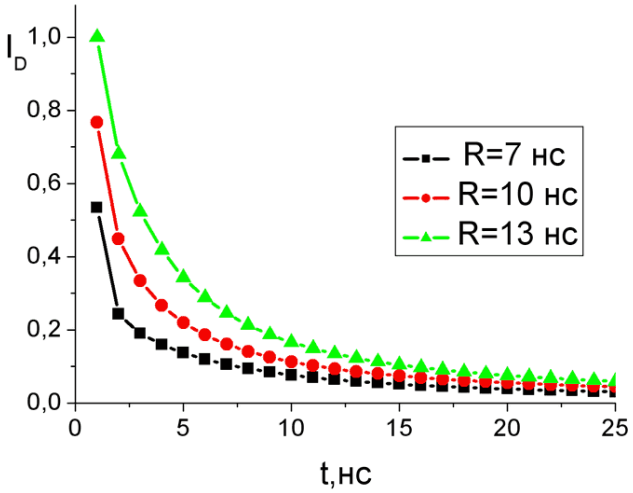


Рис. 9. Кинетика распада донорных возбуждений при фёрстеровском (диполь-дипольном) переносе энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **в центре полости**. На врезке - различные значения радиуса нанополости

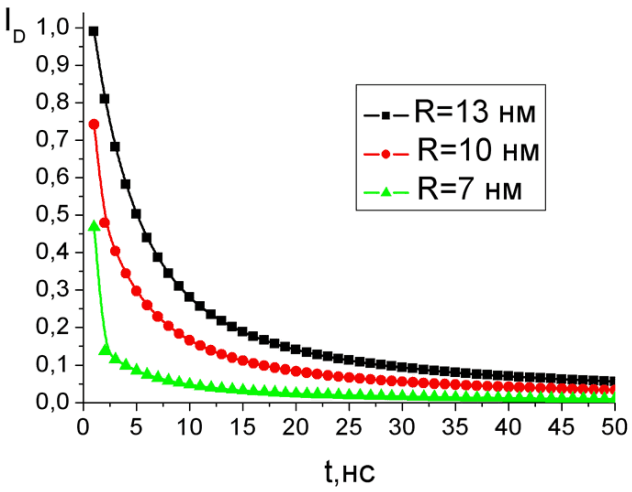


Рис. 10. Кинетика распада донорных возбуждений при фёрстеровском (диполь-дипольном) переносе энергии в сферических нанопорах с максимумом плотности звеньев **вблизи стенок** полости. На врезке - различные значения радиуса нанополости

Из рис. 3 для кинетики обменного тушения в порах с центральной локализацией звеньев макроцепи видно, что при больших значениях коэффициента диффузии $D \sim 10^{-6}$ см^2/с возникает эффект «насыщения» – нечувствительность кинетики распада донора при дальнейшем увеличении коэффициента диффузии. Расчеты показывают, что данный эффект характерен как для разных конформаций полимерной цепи в нанопоре, так и для обоих механизмов безызлучательного переноса энергии.

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы

1. ***Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.*** *Кинетика квазистатического тушения возбужденных центров приповерхностного слоя сегментами макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц // Вестник ОГУ. -№5. 2010. - С. 124-135.*

2. ***Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.*** *Влияние структурной перестройки полимерной цепи на кинетику фотореакций в нанопоре // Материалы Всероссийской научно-практической конференции "Многопрофильный университет как региональный центр образования и*

науки". Секция 26: Проблемы фундаментальной и прикладной физики. – Оренбург: ОГУ, 2009. – С. 2238–224.
3. ***Измоденова С.В., Кучеренко М.Г.*** *Квазистатический перенос энергии по обменному и диполь-дипольному типу в сферических нанопорах, заполненных подвижными полимерными цепями // Матер. Всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур».- Черноголовка: ИПХФ РАН, 2011.- С. 69.*
4. ***Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р.*** *Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989. -344 с.*
5. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008 .-№9. -С. 177-184.*

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНОМУ МЕХАНИЗМУ ВБЛИЗИ ПЛОСКОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Ранее в работах [1-5] нами детально исследован плазмонный механизм переноса энергии между молекулами, расположенными вблизи поверхности (см. рис. 1) металла или полупроводника, на основе обобщений теории Фёрстера, опирающихся на электродинамическую плазменную модель. При этом влияние поля плоской поверхности полуограниченной среды на процесс переноса энергии происходит за счет дополнительного, опосредованного через проводник, диполь-дипольного взаимодействия молекул. При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла необходимо учитывать индуцированные молекулярными диполями плазменные колебания электронной плотности на поверхности проводника. В квазиэлектростатическом приближении, справедливом в ближней зоне диполей, наведенные колебания зарядовой плотности могут быть учтены построением диполя-изображения в зеркально-симметричной точке объема проводника

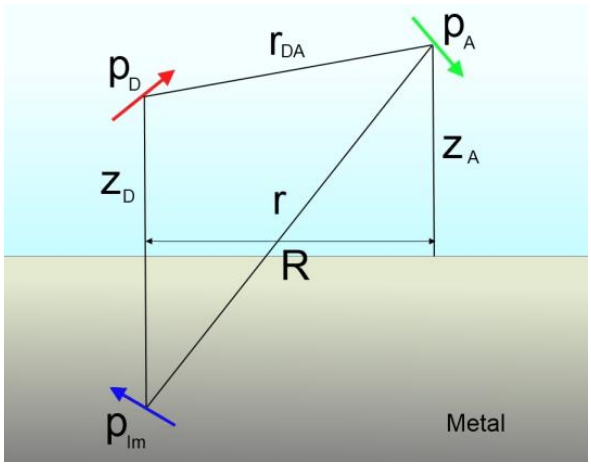


Рис. 1 Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора $\mathbf{p}_D$, акцептора $\mathbf{p}_A$ и диполя-изображения $\mathbf{p}_{\mathrm{Im}}$ вблизи граничной поверхности проводника [5].

В результате расчетов установлено, что в случае, когда перенос энергии осуществляется над плоской поверхностью в зависимости от выбора металла подложки, донор-акцепторной пары молекул и подбора диэлектрических свойств окружающей среды можно добиться как замедления скорости переноса энергии на 1-3 порядка, так и увеличения скорости на 1-3 порядка.

На рисунках 2 и 3 представлены дистанционные зависимости скорости передачи энергии между парами молекул: **нафталином** и **антраценом**, а также **акридиновым желтым** и **родамином 6G** в присутствии металла и без него.

В случае, когда молекулы располагаются вблизи золотой подложки (см. рис. 2) при $\varepsilon_1 = 1$ процесс передачи энергии замедляется. Значение скорости переноса уменьшилось примерно в 10 раз по сравнению со случаем переноса без металла. Перенос энергии в паре молекул нафталин-антрацен (см. рис. 3) вблизи серебряной подложки будет протекать эффективнее. Значение скорости переноса увеличивается в 60 раз.

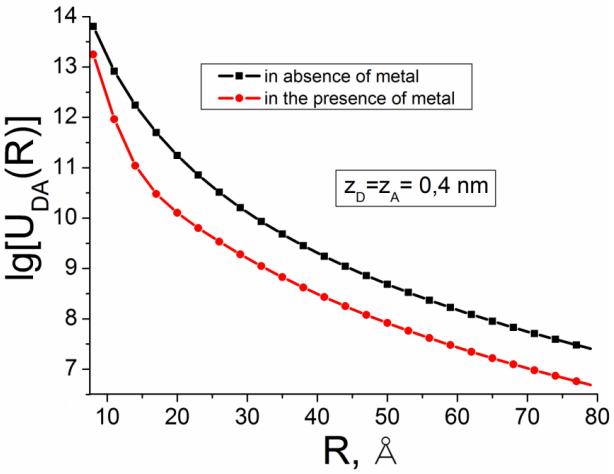


Рис. 2. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии между **акридиновым желтым** и **родамином 6G** в присутствии металла и без него для **золота** при $\varepsilon_1 = 1$ [5].

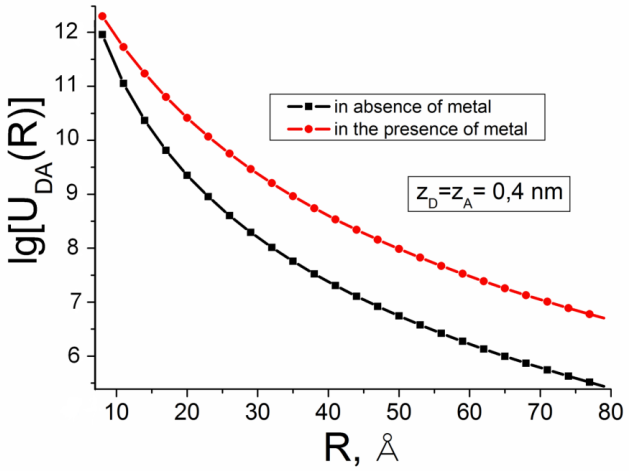


Рис. 3. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии между **нафталином** и **антраценом** в присутствии металла и без него для **серебра** при $\varepsilon_1 = 1$ [5].

Рассчитанная скорость безызлучательного переноса энергии в системе с металлической плоской поверхностью является ключевой характеристикой при описании данного процесса. Однако она не является экспериментально наблюдаемой величиной. Поэтому для удобства сравнения теоретической модели с экспериментальными данными были проведены дополнительные расчеты времяразрешенных сигналов свечения молекул донора и молекул акцептора, а также стационарных спектров флуоресценции донорно-акцепторных пар. Предположим для упрощения расчетов, что все донорно-акцепторные пары молекул, в которых происходит безызлучательная передача энергии, расположены над плоской металлической поверхностью в тонком приповерхностном слое толщиной в одну молекулу.

Пусть возбуждение производится очень коротким импульсом (δ-возбуждение) и передача энергии молекулам акцептора происходит только путем безызлучательного переноса энергии. Тогда кинетические уравнения для числа возбужденных молекул донора $n_D(t)$ и молекул акцептора $n_A(t)$ имеют вид [6, 7]:

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = -\frac{n_D(t)}{\tau_D} - \frac{dH(t)}{dt} \cdot n_D(t) \qquad (1)$$

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = -\frac{n_A(t)}{\tau_A} + \frac{dH(t)}{dt} \cdot n_D(t) \qquad (2)$$

при начальных условиях $n_D(0) = 1$ и $n_A(0) = 0$.

Где

$$\frac{dH(t)}{dt} = c_A \int_{r_0}^{\infty} \left[U_{DA}(R) \cdot e^{-U_{DA}(R)t} \right] 2\pi R dR . \qquad (3)$$

Отсюда закон затухания числа доноров выражается формулой:

$$n_D(t) = n_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_D} - c_A \int_{r_0}^{\infty} \left[1 - e^{-U_{DA}(R)t}\right] 2\pi R dR\right)}, \quad (4)$$

а кинетика люминесценции молекул акцептора выражается формулой:

$$n_A(t) = e^{-\frac{t}{\tau_A}} \cdot \left[\int_0^t e^{\frac{t}{\tau_A}} \cdot n_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_D} - H(t)\right)} \cdot \frac{dH}{dt} dt \right]. \quad (5)$$

Здесь $\tau_D = 4нс$ - время жизни молекулы донора в возбужденном состоянии; $\tau_A = 8нс$ - время жизни молекулы акцептора в возбужденном состоянии (причем $\tau_D < \tau_A$); c_A - поверхностная концентрация молекул акцептора (концентрация молекул в слое толщиной равной размеру молекулы);

Наряду с законом затухания числа доноров и кинетики люминесценции молекул акцептора были рассчитаны время жизни возбужденных состояний соответствующих молекул

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot n(t) dt}{\int_0^{\infty} n(t) dt}; \quad (6)$$

и квантовый выход люминесценции соответствующих молекул

$$\eta = \frac{1}{n_0 \cdot \tau_0} \int_0^{\infty} n(t) dt. \quad (7)$$

Здесь τ_0 - время жизни возбужденных состояний соответствующих изолированных молекул.

В качестве системы, для которой проводились расчеты, использовалась пара молекул *акридиновый желтый - родамин 6G* над плоской металлической поверхностью из золота или из серебра. При нахождении закона затухания числа доноров и акцепторов использовались результаты расчета скорости переноса энергии U_{DA} из предыдущих работ [1-5].

В работе [5] было показано, что при внесении в окрестность пары молекул акридиновый желтый – родамин 6G плоской поверхности сделанной из золота в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 1$ перенос энергии электронного возбуждения с донора на акцептор замедляется (см. рис.2). На экспериментально наблюдаемых сигналах этот эффект проявляется следующим образом. Так как физический смысл скорости передачи энергии это количество актов передачи энергии в единицу времени, то замедление процесса передачи энергии проявляется в уменьшении количества таких актов.

Таким образом, на стационарном спектре люминесценции при переносе энергии в присутствие золотой подложки флуоресценция донора интенсивнее по сравнению с флуоресценцией без металла. И, наоборот, в присутствие металла акцептор флуоресцирует хуже, чем без него (см. рис. 4). Если наблюдать за кинетикой флуоресценции донора, то можно увидеть, что в присутствие металла кинетическая кривая свечения молекул донора лежит

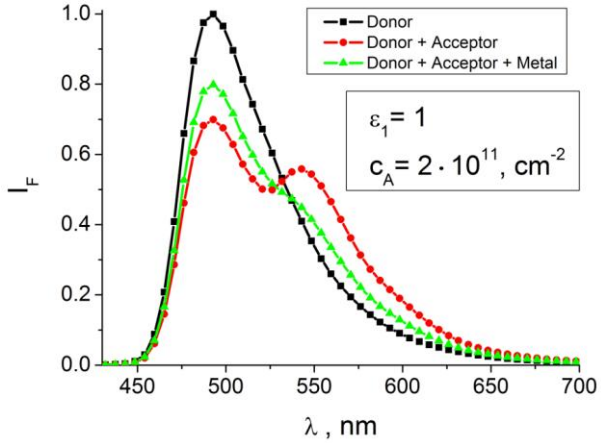


Рис. 4 Спектр флуоресценции донорно-акцепторных пар в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 1$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

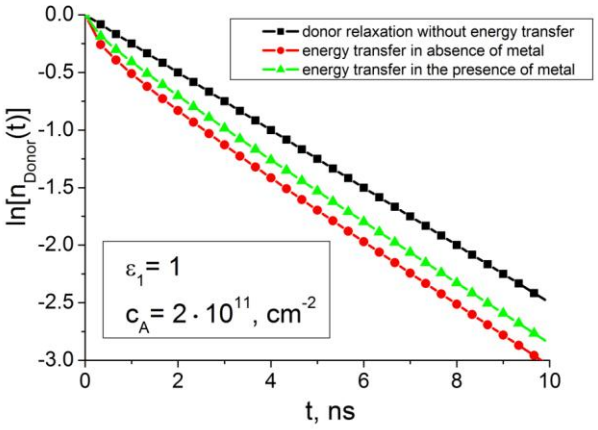


Рис. 5 Кинетика затухания числа донора в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 1$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

выше, чем кинетическая кривая при переносе без металла (см. рис. 5). Это означает, что наличие в системе металла несколько увеличивает время жизни донора по сравнению со временем жизни при переносе энергии без металла. На рисунке 6 и 7 показаны кинетические кривые высвечивания акцептора. Интенсивность флуоресценции акцептора с металлом в системе примерно в 2 раза ниже, чем без него.

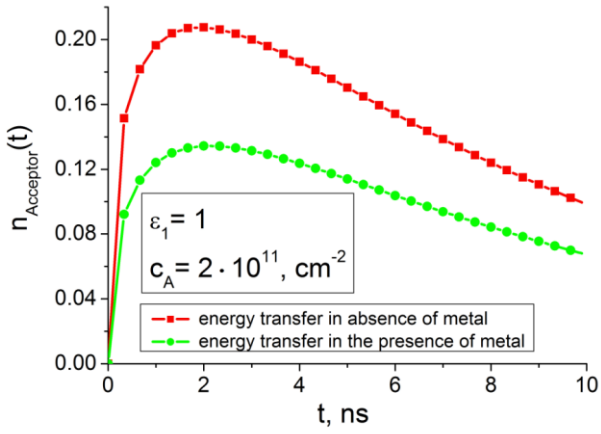


Рис. 6 Кинетика высвечивания акцепторов в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 1$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

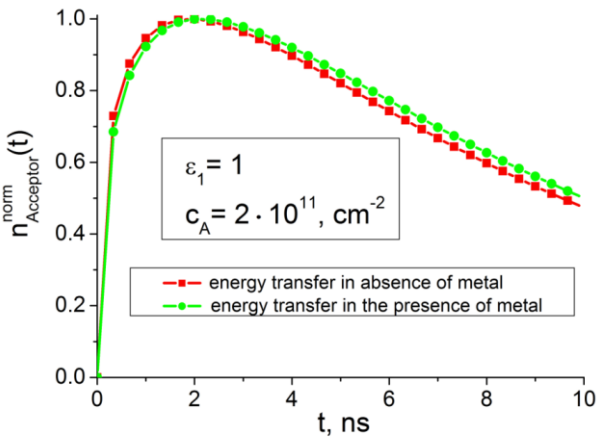


Рис. 7 Нормированная кинетика высвечивания акцепторов в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 1$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

Поменяем среду над золотой подложкой, в которой расположены рассматриваемые молекулы донора и акцептора. Выберем среду с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 10$. При таких параметрах процесс передачи энергии в системе с металлом значительно ускоряется [5].

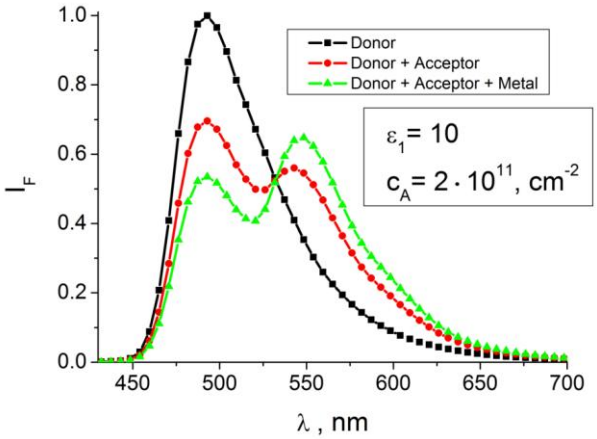


Рис. 8 Спектр флуоресценции донор-акцепторных пар в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

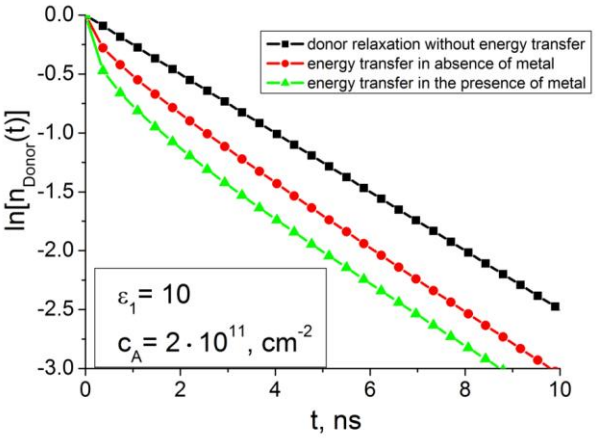


Рис. 9 Кинетика затухания числа донора в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

Из рисунка 8 видно, что по сравнению с обычным переносом пик флуоресценции донора в системе с металлом просел, а пик флуоресценции акцептора вырос. Что, несомненно, свидетельствует о более эффективном переносе энергии в присутствие металла. Ускорение переноса сказывается также на времени жизни донора, оно уменьшилось по сравнению со временем жизни донора при обычном Фёрстеровском переносе энергии (см. рис. 9). Большая эффективность процесса переноса в присутствие металла также увеличивает интенсивность свечения акцептора, что можно наблюдать на рисунке 10 и 11.

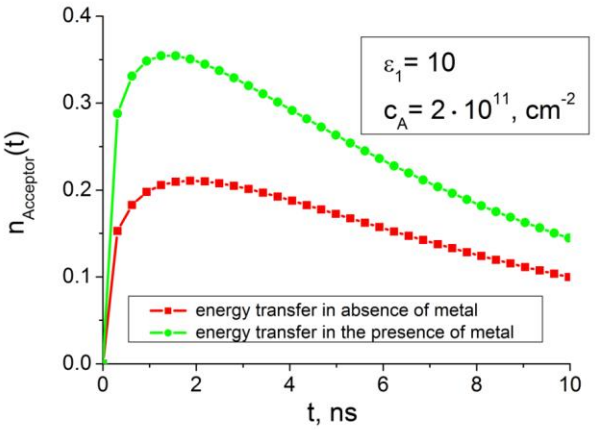


Рис. 10 Кинетика высвечивания акцепторов в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

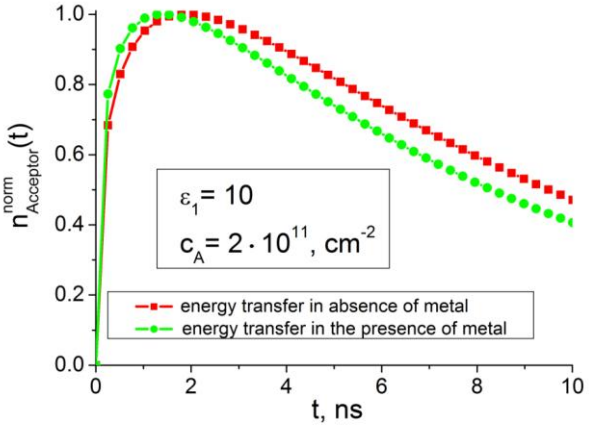


Рис. 11 Нормированная кинетика высвечивания акцепторов в приповерхностном слое при переносе энергии в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11}\ см^{-2}$

Расчеты также показывают, что с увеличением в системе концентрации акцептора процесс передачи энергии идет более эффективно как в случае без металла, так и на золотой подложке.

Для процесса переноса энергии электронного возбуждения вблизи серебряной плоской поверхности наблюдаемые эффекты аналогичные описанным выше.

Данные эффекты имеют экспериментальное подтверждение. В работе [8] исследован перенос энергии в паре молекул родамин 110 – иодид диэтилтиацианида на серебряной подложке с участием поверхностных плазмонов. Авторы сообщают об усилении скорости передачи энергии.

Наряду с теоретическими исследованиями нами был впервые проведен ряд экспериментов по наблюдению безызлучательного триплет-синглетного переноса энергии электронного возбуждения в твердой полимерной матрице вблизи серебряной пленки нанометровой толщины. Данный процесс, так же как и синглет-синглетный перенос протекает по индуктивно-резонансному механизму, а значит, все рассуждения о влиянии металла на перенос энергии приведенные выше остаются справедливыми.

В качестве донор-акцепторной пары была использована пара молекул эритрозин-метиленовый голубой (см. рис 12). На тщательно очищенную стеклянную подложку химическим способом осаждалась островковая пленка

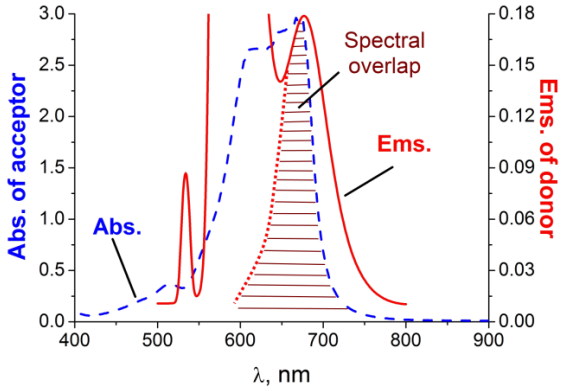


Рис. 12 Перекрывание спектра фосфоресценции ***эритрозина*** и спектра поглощения ***метиленового голубого.*** Штриховкой показана зона спектрального перекрытия.

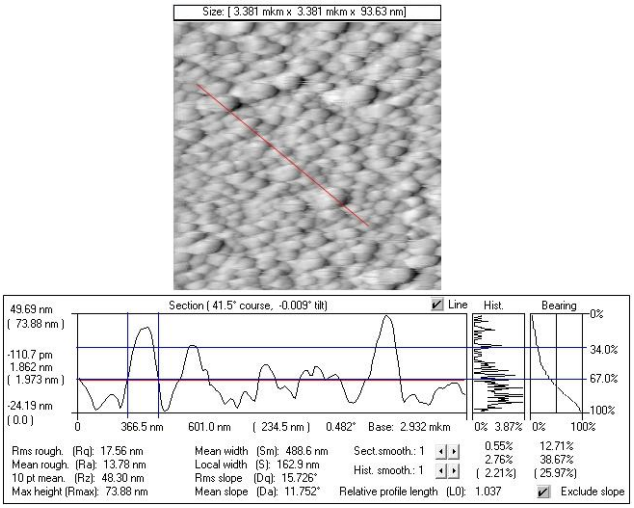


Рис. 13 АСМ-изображения поверхности серебряной пленки на стекле при различных режимах осаждения толщиной ~50 нм.

серебра нанометровой толщины (см. рис. 13). Далее, поверх серебра заливалась полимерная пленка (~10 мкм) с внедренными молекулами красителя. В эксперименте при приготовлении образцов использовались следующие концентрации молекул донора и акцептора: концентрация донора оставалась неизменной $c_D = 5 \cdot 10^{-5}$ *моль / л*, а концентрация акцептора изменялась $c_{A1} = 10^{-4}$ *моль / л*, $c_{A2} = 2 \cdot 10^{-4}$ *моль / л*.

Молекулы донора (эритрозина) активировались наносекундными импульсами второй гармоники неодимового лазера с длиной волны $\lambda_{ex} = 532 нм$. Так как получаемая на стекле пленка серебра была частично прозрачна, то имелась возможность производить возбуждение молекул

красителя с двух сторон: непосредственно со стороны полимерной пленки (см. рис. 14) или через слой осажденного серебра (см. рис. 15).

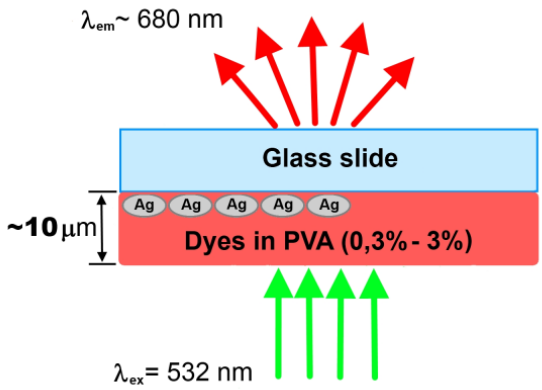


Схема 1

Рис. 14 Схема возбуждения экспериментального образца со стороны полимерной пленки.

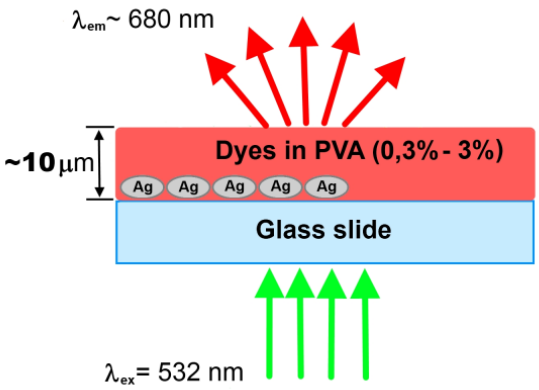


Схема 2

Рис. 15 Схема возбуждения экспериментального образца, через слой осажденного на стекле серебра.

Наблюдаемое изменение кинетики фосфоресценции молекул донора (см. рис. 16) в системе с металлической пленкой обусловлено двумя процессами:

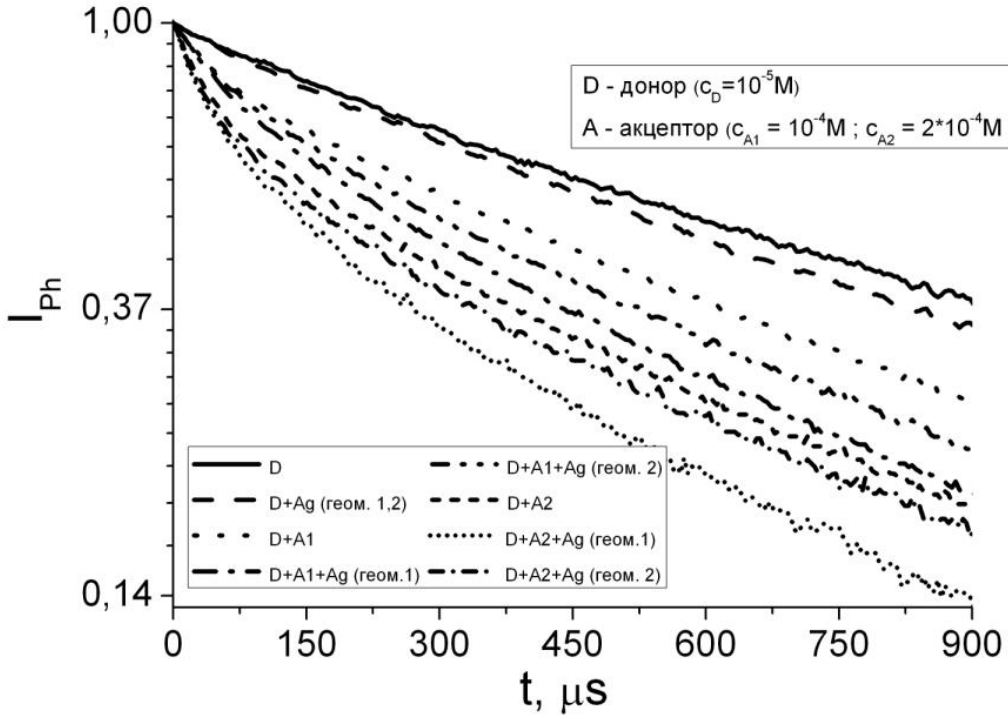


Рис. 16. Кинетика фосфоресценции эритрозина при различных концентрациях метиленового голубого и различной геометрии эксперимента в присутствии серебряной пленки и без нее.

тушением возбужденных состояний молекул металлом и плазмонным уменьшением эффективности процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Обнаружено, что эти процессы дают разный по величине вклад при использовании разных схем возбуждения образцов.

Уменьшение эффективности процесса переноса энергии связано с интерференцией двух каналов, по которым происходит перенос: прямого диполь-дипольного и плазмонного, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием с металлом. Проведенный эксперимент качественно согласуется с математической моделью, представленной в работах [1-5].

Список литературы

1. ***Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Кислов Д.А.*** *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи металлических тел и наночастиц // Материалы международной конференции «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ. - 2009. С. 57-59.*
2. ***Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Kislov D.A.*** *Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // High Energy Chemistry, - 2009, - Vol. 43, - № 7, - P. 587–591.*
3. ***Kislov D.A.*** *Enhancement FRET Between Dye Molecules Near Metal Flat Surface // Proc. V Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience", Orenburg: OSU, 2010. – P.24-26.*
4. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А.*** *Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 120, -№ 1, - С. 170 – 181.*
5. ***Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.*
6. ***Ермолаев В.Л. и др****. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // Л.: Наука, - 1977, - 311 с.*
7. ***Агранович В.М., Галанин М.Д****. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // М.:Наука, 1978, 383с.*
8. ***Dawid Jankowski et al.*** *Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // Chemical Physics, - 2010, - Vol. 373, - P. 238–242.*

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ГЛИНИСТЫХ СИСТЕМ

Кравцова О. С., Четверикова А.Г., Каныгина О. Н.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Общий объем технического применения материалов чаще всего определяется ресурсным обеспечением исходным сырьем. Доля керамических материалов составляет около 45% по объему и 62% по весу в общем количестве потребляемых мировым сообществом материалов [1]. Основным сырьем для производства керамики являются глины. Несмотря на их широкое распространение и относительную дешевизну, необходимо рационально подходить к использованию природных ресурсов. Из одной и той же глины можно получить керамические материалы с различными характеристиками. В связи с этим возникает необходимость разработки технологий для оптимизации состава керамической шихты. Фракционный состав порошков существенно влияет на формирование мезоструктуры будущей керамики.

Для оценки фракционного состава порошков различной природы, дисперсности и области применения существуют разнообразные методы анализа дисперсных материалов. По мнению основоположника метода Ходакова Г. С. [2], не существует такого одного метода дисперсионного анализа, который даже с ограниченной надежностью может быть приложен ко всему многообразию дисперсных материалов и ко всем условиям их практического использования. Таким образом, исходя из физико-химических свойств порошка, области его применения, необходим выбор правильного метода дисперсионного анализа данного материала.

Задачами настоящей работы являлись: проведение дисперсионного анализа типичных монтмориллонит содержащей и кирпичной глин Оренбуржья; изучение эволюции дисперсного состава в процессе высокотемпературных обжигов (на примере монтмориллонит содержащей глины). Дисперсионный анализ включал оценку долевого распределения объема, площади поверхности и эффективных диаметров частиц минералогического сырья. Актуальность исследований обусловлена необходимостью усовершенствования имеющихся и созданием новых технологий получения керамики с заданными свойствами.

В работе для оценки фракционного состава глины, обожженной при разных температурах и кирпичной глины, использованы ситовый, электрофотоседиментационный методы и метод оптической микроскопии. Экспериментальные исследования проводили с помощью вибросита, фотоколориметра типа КФК-2 и микроскопа МИМ-8.

К сожалению, ситовый анализ (табл.1) не дает достаточно надежных данных о размерах частиц глинистых минералов вследствие агломерации частиц, неизбежной при сухом рассеве, однако, очевидно, что в обеих глинах преобладают две фракции: (0,63-0,16) мм и (0,16-0,04) мм. Распределение частиц по размерам внутри каждой из фракций неизвестно. Для уточнения дисперсного состава частиц в каждой глине использован метод

электрофотоседиментации.

Таблица 1. Гранулометрический состав глин

Размеры частиц, мм	1- 0.63	0.63-0.16	0.16-0.04	< 0.04
Содержание (% масс.) в монтмориллонит содержащей глине	1	68	30	1
Содержание (% масс.) в кирпичной глине	16	60	21	3

Метод седиментации основан на законах движения твердых частиц сферической формы в вязкой среде при условии независимости их движения. Если размеры частиц велики по сравнению с молекулами среды и длинами их свободного пробега, а расстояния между частицами и удаление от стенок сосуда значительно больше их размеров, то скорость частицы υ определяется действием силы тяжести и сопротивлением среды, а в итоге, числом Рейнольдса [4]. Наибольшее практическое значение имеет область применимости закона Стокса: Re<0,2, в нашей работе Re~0.06. Поэтому, в первом приближении можно использовать формулу Стокса:

$$\upsilon=2R^2g(\rho_1-\rho)/9\eta,$$

здесь g – ускорение свободного падения, R – размер частицы, η - динамическая вязкость среды, ρ_1, ρ - плотность частиц и среды.

Скорость падения в жидкости частиц неправильной формы может существенно отличаться от скорости сферических, поэтому порошки с резко анизометрическими формами частиц методами седиментации изучать не рекомендуется. Частицы минералов природных глин, имеют, как правило, изометрические формы, и за размер частицы можно принять диаметр эквивалентной по скорости падения сферической частицы (стоксовские размеры).

Для отработки седиментационного метода выбрана оптимальная длины волны при максимальных значениях коэффициентов λ_{max}=420нм. Изучаемая суспензия имела концентрацию 320 г/л.

Определение размеров частиц проводили с помощью измерения коэффициентов оптической плотности D с течением времени t для суспензии определенной концентрации. Изучаемые суспензии имели концентрацию 320 г/л. Анализ зависимостей D(t) позволяет получить информацию о размерах и количественных соотношениях частиц [3, 4]. Оптическая плотность раствора определяется по формуле $D=\lg(I_o/I)=\xi Cl$, где $\xi=qn$; n – концентрация частиц, q – эффективное сечение поглощения (площадь частицы), пропорциональное вероятности поглощения кванта света; C - концентрация суспензии, l – толщина слоя.

По отношению скоростей уменьшения оптической плотности $V_i=-dD_i/dt_i$ для различных участков спектральных кривых D(t) можно определить относительные размеры осевших частиц s_i. По отношению значений времени на каждом участке t_i – оценить «весовой коэффициент» каждой группы частиц.

Для выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера и получения адекватных

результатов необходимы следующие условия: использование монохроматического света; равномерное распределение частиц и одинаковый характер взаимодействия между ними в растворе [5,6]. Выполнение последнего условия труднодостижимо из-за неоднородности частиц по размерам, форме, плотности и цвету. Полуколичественные оценки соотношений размеров и содержания частиц сделаны после отработки методик эксперимента при большой выборке измерений с учетом полидисперсности и полифазности частиц. Считали, что частицы имеют сферическую форму, размеры частиц оценивали по среднему эффективному диаметру. При одинаковых фазовых и химических составах частиц, концентрациях раствора С и толщинах слоев l изменение оптической плотности dD определяется количеством частиц и их размерами.

Кривые седиментации для трех фракций кирпичной глины аппроксимируются логарифмическими зависимостями с достоверностью выше 0.97 (рис.1).

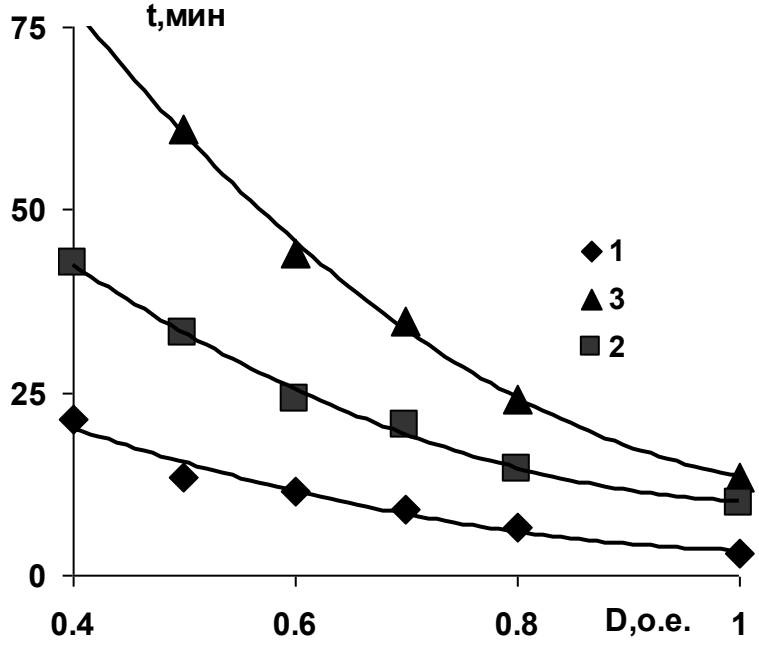


Рисунок 1 - Временные зависимости коэффициентов поглощения D для фракций 1, 2 и 3 кирпичной глины.

Средние значения скоростей оседания для частиц фракций 1(1-0.63 мм), 2 (0.64-0.16 мм) и 3 (0.160-0.04 мм) относятся как 1:0.5:0.35.

Внутри каждой фракции выделено по три группы частиц, относительные размеры и содержание, которых в первой фракции в относительных единицах: 1 (40%); 0,65 (30%) и 0,4 (30%). Во второй фракции: 0,25 (50%); 0,2 (25%) и 0,1 (25%) соответственно. Третья фракция состоит из следующих групп частиц: 0,3 (55%); 0,25 (25%) и 0,2 (20%). Частицы четвертой фракции (менее 40 мкм) образуют взвеси, плотность которых снижается крайне медленно, и метод седиментации неприменим. Относительные размеры частиц для фракций 2 и 3 близки, эти фракции составляют около 80% и могут быть использованы для формирования пористых керамических материалов без специального рассева. Методом количественной оптической микроскопии установлено, что средние эффективные диаметры группы частиц максимального размера в 1-й фракции составляют 900±50 мкм, а для группы самых мелких частиц -300±50 мкм. Для второй и третьей фракций размеры эффективных диаметров варьируют от 450 до 100 мкм. Расчет показывает, что удельная поверхностная энергия $S_{уд}$ частиц фракций 2 и 3

примерно в 1.5 раз выше, чем для частиц 1-й фракции. Такая разница может сказаться на кинетике фазовых превращений при высокотемпературном синтезе керамики и поэтому представляет интерес проследить эволюцию дисперсности частиц при высокотемпературных обжигах.

Такая работа была проведена для дисперсных систем из монтмориллонит содержащей глины, имеющей более высокий потенциал с точки зрения формирования структур широкого спектра. Порошки из частиц обеих фракций были обожженный при 500, 700 и 900^{o}C,2 ч. По результатам анализа кривых внутри каждой фракции выделено три группы частиц, относительные размеры и содержание которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Дисперсный состав монтмориллонит содержащей глины

T, ^{o}C	20	500	700	900
	Фракция 1 (0.63 – 0.14 мм)			
Диаметры частиц, мкм	600:260:150	340:260:220	260:200:150	320:280:200
Содержание частиц (%)	50:30:20	50:30:20	35:35:30	60:30:10
$S_{уд}$, см^2/г	130	200	300	200
	Фракция 2 (160 - 40 мкм)			
Диаметры частиц, мкм	160 - 90	130 - 90	140 - 80	150
Содержание частиц, (%)	60 - 40	40 - 60	70-30	100
$S_{уд}$, о.е.	400	550	520	400

Кривые седиментации для обеих фракций монтмориллонит содержащей глины описываются логарифмическими зависимостями с достоверностью выше 0.95. Для фракции 1 можно выделить три группы частиц с погрешностью ± 20%. Видно, что с увеличением температуры обжига размеры частиц нивелируются: при комнатной температуре они различаются в 4 раза, а после обжига при 900^{o}C – в 1.5 раза. Расчет значений удельной поверхностной энергии показывает, что максимальные значения $S_{уд}$ наблюдаются после обжига при 700^{o}C, где средний размер зерна минимален (около 200мкм). Очевидно, в результате полиморфных превращений в кристаллах кварца происходит фрагментация последних.

Размеры частиц во второй фракции с увеличением температуры обжига выравниваются. После обжига при 900^{o}C размеры частиц во второй фракции в 2 раза меньше, чем в первой, а $S_{уд}$, соответственно, в 2 раза выше (рис. 2.). Видно, что удельная поверхность второй фракции остается все время выше, и это положение сохраняется вплоть до 900^{o}C - рабочей температуре синтеза керамики.

Выводы: дисперсионный анализ порошков глин различной природы показывает, что путем рассева можно формировать керамические массы, различающиеся дисперсным составом. Различия в размерах частиц исходных

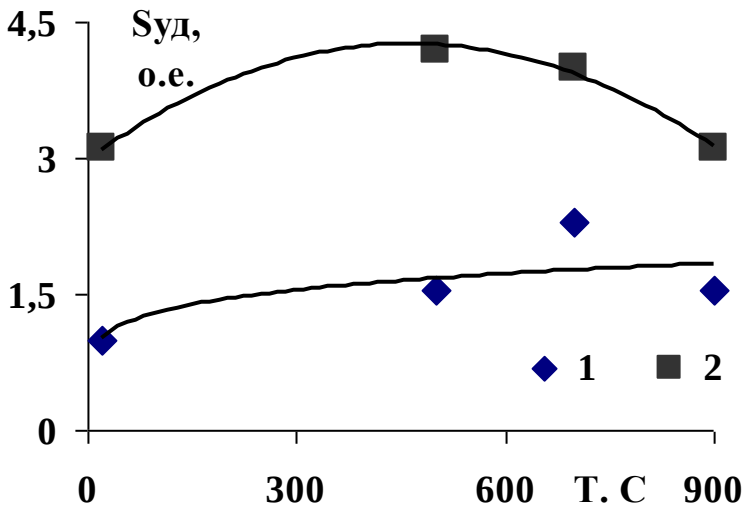


Рисунок 2 – Температурные зависимости значений удельных поверхностных энергий для фракций 1 и 2.

фракций могут наследоваться при высоких температурах и влиять на кинетику фазовых превращений при спекании керамики.

Список литературы:

1. ***Волков Г.М.*** *Объемные наноматериалы.- М.: КНОРУС.- 2011. – 168 с.*
2. ***Ходаков Г.С.*** *Тонкое измельчение строительных материалов.- М.: Изд-во литературы по строительству.-1972 г.- 240 с.*
3. ***Ходаков Г.С.*** *Физика измельчения.- М.: Наука.- 1972.- 308 с*
4. ***Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П.*** *Седиментационный анализ высокодисперсных систем.-М.: Наука.- 1980.-344 с.*
5. ***Коузов П.А.*** *Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. - М.: Химия.- 1971- 180с.*
6. ***Ремизов А.Н., Потапенко А.Я.*** *Курс физики. - М.: Дрофа.- 2004.- 720 с.*

Авторы выражают благодарность зав. кафедрой Сальниковой Е.В. и коллективу кафедры химии химико-биологического факультета за методическую помощь в эксперименте.

ВЛИЯНИЕ ШАРОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ НА СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Кучеренко М.Г.
ОГУ, Центр лазерной и информационной биофизики, г. Оренбург

Ключевые слова: *безызлучательный перенос энергии, спектр поверхностных плазмонов, плазмонный резонанс, диполь-дипольное взаимодействие*

Введение

Скорость U безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, составляющими донор-акцепторную пару, существенно изменяется при их размещении вблизи проводящего нанотела. Металлическая наночастица с числом атомов N выполняет, при этом, функцию эффективной *наноантенны*. В ряде работ было показано [1-3], что величина скорости U может быть увеличена или уменьшена в зависимости от расположения наноантенны по отношению к участвующим в переносе молекулам, а также от ее размеров и формы. Кроме того, наличие проводящей частицы в системе изменяет ее резонансные частоты, скорость распада возбужденных состояний, включая радиационные и безызлучательные каналы.

Для шара радиуса R, в однородном поле важна только дипольная поляризуемость α, которая в отсутствие вырожденности электронного газа может быть представлена в виде

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R^3. \qquad (1)$$

Здесь $\varepsilon(\omega)$ – частотнозависимая диэлектрическая проницаемость металла, образующего частицу. Предполагается, что пространство вне шара заполнено средой с диэлектрический проницаемостью ε_m.

В случае вырожденного электронного газа для поляризуемости $\alpha(\omega)$ металлического шара известен результат (*Крайнов В.П., Смирнов М. Б.* // Успехи физ. наук. 2000. -Т. 170. -№ 9. –С. 969-990)

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3\varepsilon_m [k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1]}{2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1] + \varepsilon(\omega)[k(\omega)R]^2} \right], \qquad (2)$$

где

$$k^2 = -\frac{4m_e^{3/2} e^{5/2}}{\pi \hbar^3 \varepsilon(\omega)} \sqrt{2\varphi_0} > 0, \qquad (3)$$

а потенциал φ_0 поля внутри шара постоянен и определяется числом атомов (ионов) N и радиусом R кластера

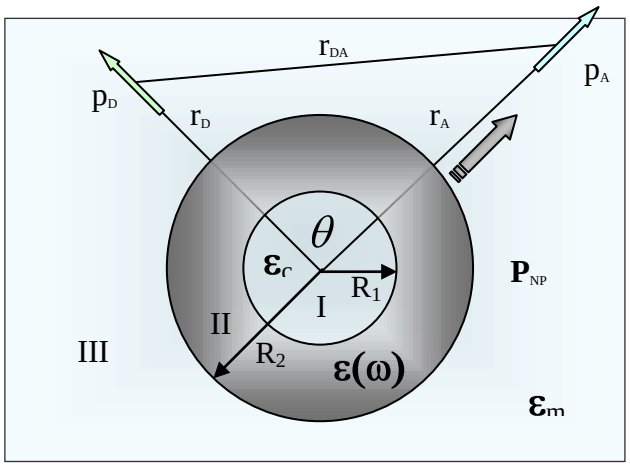
$$\varphi_0 = \frac{(9\pi N)^{2/3}\hbar^2}{2^{7/3} e m_e R^2}.$$

Дипольная динамическая поляризуемость α определяет многие характеристики взаимодействия света с наночастицами: сечение рассеяния, поглощения и, как было показано ранее [1-2], эффективную скорость безызлучательного межмолекулярного переноса энергии в окрестности наночастицы.

Композитная частица: шар-оболочка

Рассмотрим, теперь, композитную шаровую систему, состоящую из концентрических, вложенных друг в друга сфер. В простейшем варианте сердцевина нанокомпозита может представлять собой диэлектрический шар, а шаровая оболочка – металлический или полупроводниковый слой. В зависимости от типа материала оболочки и температуры электронный газ, по-прежнему, может рассматриваться либо как вырожденный, либо как классический.

Если донорный диполь расположен достаточно далеко от шарового композита, его поле в области шара может рассматриваться как однородное и тогда в нанокомпозите наводится поляризация лишь дипольного типа.



Динамическая поляризуемость шарового нанокомпозита в случае невырожденного электронного газа

В классическом случае (невырожденный электронный газ) в приближении однородного поля решение уравнения Лапласа для потнциала $\varphi_M(r,\theta)$ можно записать в виде (*Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М.* Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФМЛИТ. 2003.– 656 с.)

$$\begin{cases} \varphi_I(r,\theta) = -BE_0 r\cos\theta, & r < R_1 \\ \varphi_{II}(r,\theta) = -CE_0\cos\theta\left(r - \dfrac{D}{r^2}\right), & R_1 < r < R_2 \\ \varphi_{III}(r,\theta) = -E_0\cos\theta\left(r - \dfrac{A}{r^2}\right), & r > R_2 \end{cases} \quad (4)$$

Напряженность поля вне шара

$$E_r(r,\theta) = -\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{III}(r,\theta) = E_0\cos\theta\left(1 + 2\frac{A}{r^3}\right). \quad (5).$$

$$E_\theta(r,\theta) = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\varphi_{III}(r,\theta) = E_0 \sin\theta\left(1 - \frac{A}{r^3}\right) .$$

В векторном виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{E}_0 - A\dfrac{r^2\mathbf{E}_0 - 3\mathbf{r}(\mathbf{E}_0\mathbf{r})}{r^5}, & r > R_2 \\ u\mathbf{E}_0 - v\dfrac{r^2\mathbf{E}_0 - 3\mathbf{r}(\mathbf{E}_0\mathbf{r})}{r^5}, & R_1 < r < R_2 \\ w\mathbf{E}_0, & r < R_1 \end{cases} \qquad (6)$$

Постоянные коэффициенты в (6)

$$A = \frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)(R_2^3 - R_1^3)}{(\varepsilon+2)(2\varepsilon+1) - 2(\varepsilon-1)^2\xi^3}, \quad u = \frac{3(2\varepsilon+1)}{\Delta}, \quad v = \frac{3(1-\varepsilon)}{\Delta}R_1^3, \quad w = \frac{9\varepsilon}{\Delta}. \qquad (7)$$

$$\Delta = (\varepsilon+2)(2\varepsilon+1) - 2(\varepsilon-1)^2\xi^3, \quad \xi = \frac{R_1}{R_2} \le 1.$$

Константа A в (7) представляет собой дипольную поляризуемость шаровой оболочки $A \equiv \alpha(\omega)$. При трансформации композита в сплошной шар $R_1 \to 0,\ \xi \to 0$ и из (7) получаем стандартное выражение для поляризуемости однородного шара в вакууме

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}R^3.$$

Резонансы поляризуемости $\alpha(\omega)$ полой сферической оболочки определяются нулями знаменателя $\Delta = (\varepsilon+2)(2\varepsilon+1) - 2(\varepsilon-1)^2\xi^3$. Для модели Друде-Лоренца $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ получаем

$$\omega_{1,2}^2 = \omega_p^2\left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{6}\sqrt{1+8\xi^3}\right), \qquad (8)$$

или

$$\omega_1^2 = \omega_p^2(3-p)/6, \quad \omega_2^2 = \omega_p^2(3+p)/6, \quad p = \sqrt{1+8\xi^3}.$$

$$\Delta(\omega) = (\varepsilon+2)(2\varepsilon+1) - 2(\varepsilon-1)^2\xi^3 = \frac{9}{\omega^4}\ \omega^2 - \omega_1^2 \quad \omega^2 - \omega_2^2 \ .$$

При уменьшении толщины оболочки $R_1 \to R_2,\ \xi \to 1$ получаем

$$\omega_1^2 \to 0, \quad \omega_2^2 \to \omega_p^2, \quad p \to 3.$$

Заполнение полости до сплошного шара $R_1 \to 0,\ \xi \to 0$ дает для резонансных частот два значения

$$\omega_1^2 = \omega_p^2 / 3, \quad \omega_2^2 = 2\omega_p^2 / 3, \quad p = 1.$$

В общем случае в рамках модели невырожденного электронного газа формула для поляризуемости $\alpha(\omega)$ шаровой оболочки

$$\boxed{\alpha(\omega) = \frac{[\varepsilon(\omega)-1][2\varepsilon(\omega)+1](R_2^3 - R_1^3)}{[\varepsilon(\omega)+2][2\varepsilon(\omega)+1] - 2[\varepsilon(\omega)-1]^2 \xi^3}}, \tag{9}$$

содержит комплекснозначную функцию $\varepsilon(\omega)$ диэлектрической проницаемости.

Если сердцевина нанокомпозита представляет собой диэлектрический шар с проницаемостью ε_c, а пространство вне шара заполнено средой с проницаемостью ε_m вместо (4) справедливы иные выражения для потенциала поля

$$\begin{cases} \varphi_I(r,\theta) = -E_0 \dfrac{9\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \quad -2\ \varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3} r\cos\theta, & r < R_1 \\ \varphi_{II}(r,\theta) = -E_0 \dfrac{3\ 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \ +\ \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad (R_1/r)^3}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \quad -2\ \varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3} r\cos\theta, & R_1 < r < R_2 \\ \varphi_{III}(r,\theta) = -E_0 \left\{ 1 - \dfrac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \ -\ 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \quad -2\ \varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3} \left(\frac{R_2}{r}\right)^3 \right\} r\cos\theta\ , & r > R_2 \end{cases} \tag{10}$$

а для дипольной поляризуемости нанокомпозита «шар-оболочка» в такой среде получаем

$$\boxed{\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \ -\ 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m \quad 2\varepsilon(\omega)+\varepsilon_c \quad -2\ \varepsilon(\omega)-\varepsilon_m \quad \varepsilon(\omega)-\varepsilon_c \quad \xi^3} R_2^3}\ . \tag{11}$$

Динамическая поляризуемость шарового нанокомпозита с учетом вырожденности электронного газа

Для вырожденного электронного газа металлической оболочки в квазистатическом приближении уравнение Лапласа заменяется уравнением Гельмгольца. В сферических координатах при $R_1 < r < R_2$ оно принимает вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\delta\varphi}{\partial\theta}\right) = -k^2\delta\varphi\,. \tag{12}$$

Здесь, как и в (2) $k^2 = -\dfrac{4m_e^{3/2}e^{5/2}}{\pi\hbar^3\varepsilon}\sqrt{2\varphi_0} > 0$.

Внутри шарового слоя решение уравнения (12) можно представить в виде суперпозиции функций Бесселя (шаровых) первого $J_{3/2}(kr)$ и второго $Y_{3/2}(kr)$ рода

$$\delta\varphi_{II}(r,\theta) = \left[C_1 \frac{J_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}} \right] P_1(\cos\theta). \tag{13}$$

$$J_{3/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right), \quad Y_{3/2}(z) = -\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left(\frac{\cos z}{z} + \sin z \right).$$

В то время как внутри шара по-прежнему

$$\delta\varphi_I(r,\theta) = -BE_0 r P_1(\cos\theta), \qquad r < R_1, \tag{14}$$

а вне композита

$$\delta\varphi_{III}(r,\theta) = -E_0\left(1 - \frac{\alpha(\omega)}{r^3}\right) r P_1(\cos\theta), \qquad r > R_2 \tag{15}$$

Граничные условия для потенциала

$$\delta\varphi_{II}(R_2,\theta) = \delta\varphi_{III}(R_2,\theta),$$
$$\delta\varphi_I(R_1,\theta) = \delta\varphi_{II}(R_1,\theta)$$

дают следующие соотношения между коэффициентами

$$-E_0 R_2\left(1 - \frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right) = C_1 \frac{J_{3/2}(kR_2)}{\sqrt{R_2}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(kR_2)}{\sqrt{R_2}}\ , \tag{16}$$

$$-BE_0 R_1 = C_1 \frac{J_{3/2}(kR_1)}{\sqrt{R_1}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(kR_1)}{\sqrt{R_1}}\ , \tag{17}$$

а равенства нормальных компонент вектора индукции

$$\varepsilon(\omega)\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{II}(r,\theta)\right)_{R_2} = \varepsilon_m\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{III}(r,\theta)\right)_{R_2},$$
$$\varepsilon(\omega)\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{II}(r,\theta)\right)_{R_1} = \varepsilon_c\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_I(r,\theta)\right)_{R_1}$$

обеспечивают дополнительные уравнения для них

$$\varepsilon(\omega)\frac{d}{dr}\left(C_1 \frac{J_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}} \right)_{R_2} = -\varepsilon_m E_0\left(1 + 2\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right), \tag{18}$$

$$\varepsilon(\omega)\frac{d}{dr}\left(C_1\frac{J_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}+C_2\frac{Y_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1}=-\varepsilon_c BE_0\,. \qquad (19)$$

Разделив (18) на (16), а (19) на (17) получаем

$$\frac{\varepsilon(\omega)\frac{d}{dr}\left(C\frac{J_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}+\frac{Y_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}\right)_{R_2}}{C\frac{J_{3/2}(kR_2)}{\sqrt{R_2}}+\frac{Y_{3/2}(kR_2)}{\sqrt{R_2}}}=\frac{\varepsilon_m\left(1+2\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right)}{R_2\left(1-\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right)},\qquad \frac{\varepsilon(\omega)\frac{d}{dr}\left(C\frac{J_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}+\frac{Y_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1}}{C\frac{J_{3/2}(kR_1)}{\sqrt{R_1}}+\frac{Y_{3/2}(kR_1)}{\sqrt{R_1}}}=\frac{\varepsilon_c}{R_1}$$

Замечаем, что все функции вида $\frac{Z_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}$ в последних выражениях могут быть заменены на сферические функции Бесселя

$$j_1(z)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{J_{3/2}(z)}{\sqrt{z}}\ \text{ и }\ y_1(z)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{Y_{3/2}(z)}{\sqrt{z}}.$$

Исключая константу $C=C_1/C_2$ из двух последних уравнений получаем

$$\boxed{\alpha(\omega)=\frac{\varepsilon(\omega)k\ \ j_1'(kR_2)-\beta y_1'(kR_2)\ \ -\varepsilon_m(1/R_2)\ \ j_1(kR_2)-\beta y_1(kR_2)}{\varepsilon(\omega)k\ \ j_1'(kR_2)-\beta y_1'(kR_2)\ \ +2\varepsilon_m(1/R_2)\ \ j_1(kR_2)-\beta y_1(kR_2)}R_2^3}\ . \qquad (20)$$

Здесь функция $\beta=\beta(\omega,kR_1)$ зависит от диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ металлической оболочки, диэлектрической проницаемости шаровой сердцевины ε_c и ее радиуса R_1

$$\beta(\omega,kR_1)=\frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1)-\varepsilon_c j_1(kR_1)/R_1}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1)-\varepsilon_c y_1(kR_1)/R_1}\ . \qquad (21)$$

Заметим, что выражение (20) для дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ напоминает по структуре дипольную поляризуемость шара

$$\alpha(\omega)=\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m\mu(\omega\,|\,R_1,R_2)}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m\mu(\omega\,|\,R_1,R_2)}R_2^3\ , \qquad (22)$$

где функция $\mu(\omega\,|\,R_1,R_2)$ определяется выражением

$$\mu(\omega\,|\,R_1,R_2)=\frac{j_1(kR_2)-\beta y_1(kR_2)}{j_1'(kR_2)-\beta y_1'(kR_2)}\cdot\frac{1}{kR_2}. \qquad (23)$$

В случае комплексного *k* на основе (20)-(22) может быть вычислена скорость необратимого переноса энергии возбуждения к нанокомпозиту.

При $R_1 \to 0$ функция Неймана и ее производная неограниченно возрастают $y_1(kR_1) \to \infty,\ y_1'(kR_1) \to \infty$. Тогда $\beta(\omega, kR_1) \to 0$ и для поляризуемости $\alpha(\omega)$ получаем известный результат (2) для однородного шара

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3\varepsilon_m [k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1]}{2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1] + \varepsilon(\omega)[k(\omega)R]^2} \right].$$

В условиях $R_1 \to 0,\ \beta(\omega, kR_1) \to 0$ для функции $\mu(\omega \mid R_1, R_2)$ из (23) получаем

$$\mu(\omega \mid R_1 \to 0, R_2) = \frac{k(\omega)R_2 \operatorname{ctg} k(\omega)R_2 - 1}{2[k(\omega)R_2 \operatorname{ctg} k(\omega)R_2 - 1] + [k(\omega)R_2]^2} \ . \qquad (24)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m \mu(\omega \mid R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(\omega \mid R_2)} R_2^3,\ \alpha(\omega) = \left[1 - \frac{3\varepsilon_m \mu(\omega \mid R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(\omega \mid R_2)} \right] R_2^3.$$

Отдельный интерес вызывает случай отсутствия вырождения, реализующийся при $k \to 0$ для оболочечной наноструктуры $R_1 \neq 0,\ R_2 > R_1$. В этих условиях $\beta(\omega, kR_1) \to 0$, а функции $y_1(kR_1) \to \infty,\ y_1'(kR_1) \to \infty$. По этой причине, при $k \to 0$ необходимо рассматривать произведения $\beta(kR_1)y(kR_2),\ \beta(kR_1)y'(kR_2)$.
Для $\beta(kR_1)$ при $k \to 0$ получаем

$$\beta(kR_1) \xrightarrow[k \to 0]{} \frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} k^3 R_1^3$$

Соответственно из (23) следует, что для функции $\mu(\omega \mid R_1, R_2)$ в этих условиях выполняется

$$\alpha(\omega) = \left[1 - \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) / \mu(R_1, R_2) + 2\varepsilon_m} \right] R_2^3,\ \mu(\omega \mid R_1, R_2) = \frac{\left[1 + \dfrac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} \left(\dfrac{R_1}{R_2} \right)^3 \right]}{\left[1 - 2\dfrac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} \left(\dfrac{R_1}{R_2} \right)^3 \right]} \ . \qquad (25)$$

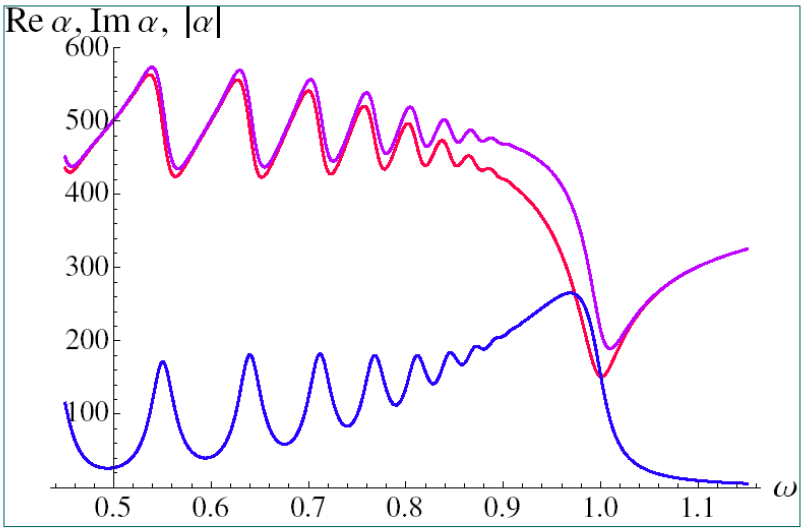
В выражениях (25) присутствуют лишь диэлектрические проницаемости фаз системы и радиусы R_1, R_2 наноструктуры. Элементарные преобразования (25) обеспечивают получение «классического» выражения (11).

При $R_1 \to 0$ из (25) получаем $\mu(\omega \mid R_1 \to 0, R_2) = 1$ и $\alpha(\omega) = \dfrac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R_2^3.$

При $R_1 \to R_2$ получаем $\mu = \varepsilon(\omega) / \varepsilon_c$. Тогда металлическая оболочка наноструктуры исчезает и для $\alpha(\omega)$ приходим к формуле поляризуемости

безоболочечного диэлектрического шара без частотной дисперсии (вдали от линии поглощения): $\alpha(\omega) = \dfrac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} R_2^3$.

Исследования частотной зависимости комплекснозначной дипольной динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ шарового нанокомпозита «кор-оболочка» в случае вырожденности электронного газа металлической оболочки позволили получить сложный по структуре спектр плазмонного резонанса. На рисунке представлены графики частотных зависимостей (в ед. плазменной частоты) действительной (красный), мнимой (синий) частей, а также модуля (фиолетовый) дипольной поляризуемости сферического нанокомпозита «диэлектрический кор – оболочка» для значений радиусов R_1=1.1, R_2=8.0 нм, длины томас-фермиевского экранирования l=0.5 нм, диэлектрических проницаемостей и постоянной затухания $\varepsilon_m = 1.4$, $\varepsilon_c = 1.2$, $\gamma = 0.03$.



Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы:

1. ***Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.*** *Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 351-356.*

2. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.*

3. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А.*** *Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. №1. С. 170-181. http://vestnik.osu.ru/2011_1/30.pdf*

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ ДИАМАГНИТНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Процессы, происходящие с участием электронно-возбужденных молекул, существенным образом зависят от наличия других, чаще всего – проводящих, нанотел в ближней зоне излучателей [1-3]. В задаче безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора квазизистатическое поле $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0$ создается колеблющимся диполем донора в месте расположения металлической наночастицы, а напряженность поля **E** вычисляется в точке $\mathbf{r}_A$ расположения акцепторной молекулы. Поле $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0$, создаваемое колеблющимся диполем $\mathbf{p}_D$ донора в месте расположения металлической наночастицы определяется выражением

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_0 = r_D^{-3}\left[3(\mathbf{p}_D \cdot \mathbf{r}_D)\cdot \mathbf{r}_D / r_D^2 - \mathbf{p}_D\right]. \qquad (1)$$

В поле $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0$ наночастица преобретает дипольный момент $\boldsymbol{\mathcal{P}}$, величина которого пропорциональна $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0$, а значит и дипольному моменту $\mathbf{p}_D$

$$\boldsymbol{\mathcal{P}} = \boldsymbol{\alpha}(\omega)\mathbf{T}(r_D)\mathbf{p}_D \qquad (2)$$

В (2) введены два тензора: $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$- тензор поляризуемости анизотропной сферической частицы, и вспомогательный тензор

$$\mathbf{T}(r) = r^{-3}\ \ 3\mathbf{n}\otimes\mathbf{n} - \mathbf{1} \quad , \quad T_{ij}(\mathbf{r}) = \nabla_i\nabla_j\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{3n_in_j - \delta_{ij}}{r^3}, \qquad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}, \qquad (3)$$

определяющий конфигурацию статического электрического поля диполя $\mathbf{p}_D$.

Напряженность поля **E**, создаваемого диполем $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ в произвольной точке вне наношара записывается аналогично (1)

$$\mathbf{E} = r^{-3}\left[3(\boldsymbol{\mathcal{P}}\cdot\mathbf{r})\cdot\mathbf{r}/r^2 - \boldsymbol{\mathcal{P}}\right].$$

.

Энергия взаимодействия акцепторного диполя $\mathbf{p}_A$ с диполем $\boldsymbol{\mathcal{P}}$

$$V_{D-MNP-A} = r_A^{-3}\left[(\mathbf{p}_A\cdot\boldsymbol{\mathcal{P}}) - 3(\boldsymbol{\mathcal{P}}\cdot\mathbf{r}_A)\cdot(\mathbf{p}_A\cdot\mathbf{r}_A)/r_A^2\right]. \qquad (4)$$

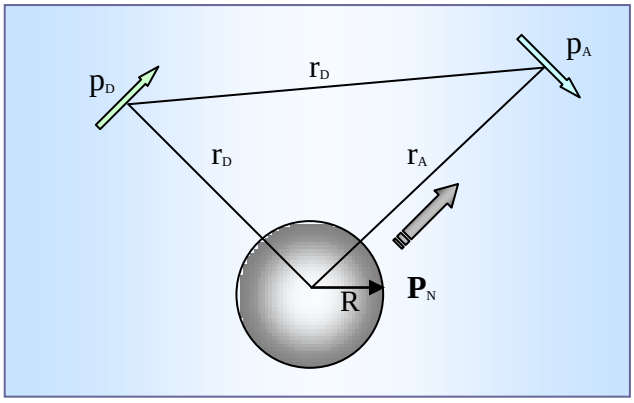
или

$$V_{D-MNP-A} = \mathbf{p}_D \mathbf{T}(r_D)\boldsymbol{\alpha}(\omega)\mathbf{T}(r_A)\mathbf{p}_A . \qquad (5)$$

В изотропном случае тензор $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ поляризуемости вырождается в скаляр $\alpha(\omega)$, и из (4) и (5) получаем

$$V_{D-MNP-A} = \alpha(\omega)\left(\frac{1}{r_D r_A}\right)^3 \left[\left(3\frac{\mathbf{p}_D\mathbf{r}_D \;\; \mathbf{p}_A\mathbf{r}_D}{r_D^2} - \mathbf{p}_D\mathbf{p}_A \right) - 3\left(3\frac{\mathbf{p}_D\mathbf{r}_D \;\; \mathbf{r}_D\mathbf{r}_A}{r_D^2 r_A^2} - \frac{\mathbf{p}_D\mathbf{r}_A}{r_A^2} \right) \mathbf{p}_A\mathbf{r}_A \right].$$

Данное выражение использовалось нами ранее [1-2] для построения обобщенной теории межмолекулярного переноса энергии вблизи изотропных металлических наночастиц. При наложении внешнего магнитного поля плазма твердой наночастицы утрачивает свои изотропные свойства. Диэлектрическая проницаемость плазмы определяется тензором второго ранга ε_{ij}, а вместе с ней тензорный вид принимает и поляризуемость $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$. Целью данной работы является нахождение явного вида тензора $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ и определение степени влияния внешнего магнитного поля на скорость безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи шаровой диамагнитной металлической наночастицы.



$$V_{D-MNP-A} = \boldsymbol{\mathcal{P}} \frac{1}{r_A^3}\left(3\frac{\mathbf{r}_A \otimes \mathbf{r}_A}{r_A^2} - \vec{\vec{\mathbf{I}}} \right)\mathbf{p}_A$$

$$\boldsymbol{\mathcal{P}} = \boldsymbol{\alpha}(\omega)\frac{1}{r_D^3}\left(3\frac{\mathbf{r}_D \otimes \mathbf{r}_D}{r_D^2} - \vec{\vec{\mathbf{I}}} \right)\mathbf{p}_D$$

$$V_{DA} = \frac{1}{r_{DA}^3}\mathbf{p}_D\left(3\frac{\mathbf{r}_{DA} \otimes \mathbf{r}_{DA}}{r_{DA}^2} - \vec{\vec{\mathbf{I}}} \right)\mathbf{p}_A$$

$$V_{D-MNP-A}(r_D, r_A) = \mathbf{p}_D \frac{1}{r_D^3}\left(3\frac{\mathbf{r}_D \otimes \mathbf{r}_D}{r_D^2} - \vec{\vec{\mathbf{I}}} \right)\frac{\boldsymbol{\alpha}(\omega)}{r_A^3}\left(3\frac{\mathbf{r}_A \otimes \mathbf{r}_A}{r_A^2} - \vec{\vec{\mathbf{I}}} \right)\mathbf{p}_A \; . \qquad (5')$$

Тензор поляризуемости анизотропной сферической частицы

Вектор дипольного момента $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ анизотропно поляризованной наночастицы можно записать с помощью тензора $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(i)}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) / \varepsilon^{(e)}$ относительной диэлектрической проницаемости в виде

$$\boldsymbol{\mathcal{P}} = \frac{1}{4\pi}\; \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(i)}(\omega) - \mathbf{1}\; V\mathbf{E}^{(i)}. \qquad (6)$$

Кроме того, для сферической частицы в однородном электрическом поле $\mathbf{E}_0$ выполняется [4] векторное равенство

$$\mathbf{D}^{(i)} + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{E}^{(i)} = 3\varepsilon^{(e)}\mathbf{E}_0 . \qquad (7)$$

Заменяя вектор индукции в последнем равенстве соотношением $\mathbf{D}^{(i)} = \boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega)\mathbf{E}^{(i)}$ получаем

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\ \mathbf{E}^{(i)} = 3\varepsilon^{(e)}\mathbf{E}_0 . \qquad (8)$$

Тензор второго ранга $\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}$ имеет обратный себе тензор $\mathbf{A}(\omega) = \left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1}$, так что $\mathbf{A}(\omega)\left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right] = \mathbf{1}$. Умножая равенство (8) слева на этот тензор получаем

$$\mathbf{E}^{(i)} = 3\varepsilon^{(e)}\left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1}\mathbf{E}_0 . \qquad (9)$$

Далее, подставляя (9) в (6) получаем

$$\boldsymbol{\mathcal{P}} = \frac{3\varepsilon^{(e)}V}{4\pi}\left[\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(i)}(\omega) - \mathbf{1}\right]\left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1}\mathbf{E}_0 . \qquad (10)$$

Для шара $V = (4/3)\pi R^3$ и тогда для тензора $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ поляризуемости анизотропной сферической частицы можем записать

$$\boxed{\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]\left[\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1}}. \qquad (11)$$

Зависимость диэлектрической проницаемости плазмоподобной среды от внешнего магнитного поля

В предельном случае холодной замагниченной плазмы тензор ε_{ij} диэлектрической проницаемости записывается в виде

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_\perp & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\parallel \end{pmatrix}, \qquad (12)$$

где

$$\varepsilon_\perp = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega_L^2}, \quad \varepsilon_\parallel = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad g = \frac{\omega_p^2\Omega_L}{\omega(\omega^2 - \Omega_L^2)}, \qquad (13)$$

$\omega_p = \sqrt{\dfrac{4\pi e^2 n_e}{m}}$ – ленгмюровская (плазменная) частота,

$\Omega_L = \dfrac{eB}{mc}$ – ларморовская (одночастичная, циклотронная) частота электрона в магнитном поле индукции *B*.

Характерные частоты ω_p, Ω_L существенно разнятся по порядку величины. Так, типичное значение плазменной частоты $\omega_p \sim 10^{15} \div 10^{16}\,\text{с}^{-1}$, в то время как для циклотронной частоты Ω_L в магнитном поле с индукцией ~ 1 Тл получаем $\Omega_L \sim 10^{11}\,\text{с}^{-1}$. На первый взгляд столь большое различие величин характерных частот не должно приводить к заметному влиянию магнитного поля на процессы в оптических спектральных диапазонах. Однако, вблизи плазмонных резонансов ситуация существенно меняется.

В изотропном случае в модели Друде –Зоммерфельда диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ представляет собой комплекснозначную функцию частоты

$$\varepsilon'(\omega) = \operatorname{Re}\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \operatorname{Im}\varepsilon(\omega) = -\frac{\gamma}{\omega}\frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)}.$$

Тогда дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ сферической металлической частицы в отсутствие вырождения электронного газа металла тоже комплексна

$$\alpha(\omega) \to R^3\left[\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2}\right], \text{ или } \alpha(\omega) = R^3\frac{\varepsilon(\omega)-1\left[\varepsilon^*(\omega)+2\right]}{\left[(\varepsilon'(\omega)+2)^2+\varepsilon''^2(\omega)\right]}.$$

В то же время можно записать

$$\alpha(\omega) = R^3\left[1 - \frac{3}{\varepsilon(\omega)+2}\right] = R^3\left[1 - \frac{1}{1-(\omega_p^2/3)/(\omega^2 - i\gamma\omega)}\right].$$

Вводя частоту Ω_M Ми соотношением $\Omega_M^2 = \omega_p^2/3$ для поляризуемости $\alpha(\omega)$ получаем

$$\alpha(\omega) = R^3\left\{1 - \frac{\left[(\omega^2 - \Omega_M^2 + \gamma^2) + i(\gamma/\omega)\Omega_M^2\right]\omega^2}{(\omega^2 - \Omega_M^2)^2 + \omega^2\gamma^2}\right\}.$$

Для определения частоты ω_{res} плазмонного резонанса на максимум следует исследовать функцию $|\alpha(\omega)|^2$. Тогда для ω_{res} получаем $\omega_{res}^2 = \Omega_M^2 - \gamma^2/2$.

В точке резонанса $\left|\alpha(\omega_{res})\right|^2 = R^6\dfrac{\Omega_M^4}{\gamma^2\left[\Omega_M^2 - (\gamma/2)^2\right]}$, или $\left|\alpha(\omega_{res})\right| \sim R^3 \cdot \Omega_M/\gamma$.

Для реальной части $\alpha(\omega)$ получаем

$$\mathrm{Re}\,\alpha(\omega) = R^3\left\{1 - \frac{(\omega^2 - \Omega_M^2 + \gamma^2)\omega^2}{(\omega^2 - \Omega_M^2)^2 + \omega^2\gamma^2}\right\}.$$

Таким образом, при $\omega = \Omega_M$ выполняется $\mathrm{Re}\,\alpha(\Omega_M) = 0$.

Наложение магнитного поля и появление ларморовской частоты $\Omega_L \sim 10^{11}\mathrm{c}^{-1}$ в выражении для ε_α, а вместе с ним и для $\alpha(\omega)$ приводит к отстройке от резонанса на величину $\Omega_L \sim 10^{11}\mathrm{c}^{-1}$. При $\gamma \to 0$ плазмонный резонанс узкий и высокий, поэтому даже малые отстройки становятся заметными, будучи многократно усиленными.

Заметим, что аналогичное резонансное усиление наблюдалось Macaluso and Corbino (1898) как резонансное фарадеевское вращение плоскости поляризации света (Faraday, 1855). При $\mathbf{B} \perp z$, $z \parallel \mathbf{k}$ зеемановские подуровни атома в магнитном поле $\Delta E = g\mu_B B_z$. Тогда в отсутствие магнитного поля

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi_0 \frac{\gamma}{2(\omega - \omega_0) + i\gamma},$$

где χ_0 – амплитуда линейной восприимчивости

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha(\omega).$$

В магнитном поле резонансные частоты сдвигаются из-за эффекта Зеемана

$$\varepsilon_\pm(\omega) = 1 + 4\pi\chi_0 \frac{\gamma}{2(\omega - \omega_0 \mp g\mu_B B_z) + i\gamma}.$$

Тогда показатели преломления для волн правой и левой циркулярной поляризации принимают вид

$$n_\pm(\omega) = 1 + 2\pi\chi_0 \frac{\gamma}{2(\omega - \omega_0 \mp g\mu_B B_z) + i\gamma}.$$

Разность величин этих показателей определяет набег фазы волны

$$n_+(\omega) - n_-(\omega) = -2\pi\chi_0 \frac{4g\mu_B B_z / \gamma}{(2g\mu_B B_z / \gamma)^2 + 1 - 2i(\omega - \omega_0)/\gamma^2}.$$

Величина набега фазы $\varphi = \frac{\omega l}{c} \cdot \mathrm{Re}\ n_+(\omega) - n_-(\omega)$ или

$$\varphi = \frac{2\pi\chi_0\omega l}{c} \cdot \frac{b[1 + b^2 - (2\Delta/\gamma)^2]}{(2\Delta/\gamma)^2 + [1 + b^2 - (2\Delta/\gamma)^2]^2},$$

где $\Delta = \omega - \omega_0$, $b = 2g\mu_B B_z / \gamma$.

Таким образом, обнаруживается некоторое сходство резонансного эффекта Фарадея и *магнитной модуляции отстройки плазмонного резонанса*. В то же время, не следует забывать, что вклад в электронную поляризацию дают внутренние оболочки атомов металла, для которых эффект Зеемана будет иметь место в «чистом виде». Другими словами, при наложении магнитного поля диэлектрическая пронцаемость металлических тел будет испытывать трансформацию как за счет появления циклотронной частоты, так и за счет зеемановской частоты. Необходимо сравнивать между собой величины этих эффектов.

Учет поляризуемости внутренних электронных оболочек атомов металла приводит к следующему обобщению формулы Друде-Зоммерфельда

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{Ne^2}{m_e(-\omega^2 + i\omega\gamma)} + 4\pi \frac{N_b e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_b)}.$$

Включение магнитного поля приводит к появлению циклотронной частоты Ω_L в (12-13)

$$\varepsilon_\perp = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega_L^2}, \quad \varepsilon_\parallel = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad g = \frac{\omega_p^2 \Omega_L}{\omega(\omega^2 - \Omega_L^2)},$$

а для связанных электронов внутренних оболочек зеемановское расщепление уровней дает вклад

$$\varepsilon_b(\omega) - 1 = \frac{4\pi N_b e^2 / m_e}{\omega_0\ 2(\omega - \omega_0 \mp g\mu_B B_z) + i\gamma_b}.$$

Следует отметить, что тензор ε_{ij} (12) - эрмитов, поэтому он не может быть диагонализован простым поворотом с переходом в систему главных осей тензора. Указанным способом диагонализуется лишь тензор $\mathrm{Re}\,\varepsilon_{ij}$.

При $\omega \approx \omega_p$ величина $g = \frac{\omega_p^2 \Omega_L}{\omega(\omega^2 - \Omega_L^2)}$ существенно меньше 1 даже в относительно сильных полях ~ 1 Тл. Тогда, в нулевом приближении, пренебрегая $g << 1$ в (12), получаем, что направление вектора индукции **B** магнитного поля, автоматически определяет систему главных осей тензора ε_{ij}. В данном приближении

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\parallel \end{pmatrix}. \qquad \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_\perp = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega_L^2}, \quad \varepsilon_z = \varepsilon_\parallel = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad (14)$$

Компоненты $\mathcal{P}_\alpha$ дипольного момента $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ шара радиуса R

$$\mathcal{P}_\alpha = \frac{4\pi}{3} R^3 P_\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha - 1}{\varepsilon_\alpha + 2} R^3 \mathcal{E}_{0\alpha}.$$

Для упрощения геометрии задачи вектор индукции $\mathbf{B}$ магнитного поля может быть направлен вдоль вектора $\mathbf{r}_D$.

Пусть $\mathbf{p}_D \parallel \mathbf{r}_D$. Тогда $\mathcal{E}_0 = 2 p_D \mathbf{r}_D r_D^{-4}$, $\mathbf{p}_D \parallel \mathbf{B}$ и в шаре наводится лишь диполь

$$\mathcal{P}_z = \frac{\varepsilon_z - 1}{\varepsilon_z + 2} R^3 \mathcal{E}_{0z} = 2 p_D \frac{\varepsilon_z - 1}{\varepsilon_z + 2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3.$$

Поскольку $\varepsilon_z = \varepsilon_\parallel = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2}$, то есть зависимость от магнитного поля отсутствует, в такой конфигурации эффекта магнитной модуляции нет.

Пусть, теперь, $\mathbf{p}_D \perp \mathbf{r}_D$. Тогда $\mathcal{E}_0 = -\mathbf{p}_D r_D^{-3}$, $\mathbf{p}_D \perp \mathbf{B}$ и в шаре наводится лишь диполь

$$\mathcal{P}_x = -p_D \frac{\varepsilon_x - 1}{\varepsilon_x + 2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \quad \text{и} \quad \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_\perp = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega_L^2 + i\omega\gamma}.$$

$$\mathcal{P}_x = p_D \frac{\omega_p^2}{3(\omega^2 - \Omega_L^2 + i\omega\gamma) - \omega_p^2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3.$$

$$\alpha_x(\omega) = \frac{\varepsilon_x(\omega) - 1}{\varepsilon_x(\omega) + 2} R^3 = \frac{\omega_p^2 R^3}{\left[\omega_p^2 - 3(\omega^2 - \Omega_L^2) \right] - 3i\omega\gamma}.$$

Квадрат модуля поляризуемости принимает вид

$$\left| \alpha_x(\omega) \right|^2 = \frac{\omega_p^2}{\left[\omega_p^2 - 3(\omega^2 - \Omega_L^2) \right]^2 + 9\omega^2\gamma^2} R^6,$$

а для реальной части получаем

$$\mathrm{Re}\,\alpha_x(\omega) = \mathrm{Re}\,\frac{\varepsilon_x(\omega) - 1}{\varepsilon_x(\omega) + 2} R^3 = \frac{\omega_p^2 \left[(\omega_p^2 - 3\omega^2) + 3\Omega_L^2 \right] R^3}{\left[(\omega_p^2 - 3\omega^2) + 3\Omega_L^2 \right]^2 + 9\omega^2\gamma^2}.$$

Квадрат модуля суммарного матричного элемента $V = V_{DA} + V_{D-MNP-A}$ прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного взаимодействия определяет эффективную скорость безызлучательного переноса энергии между молекулами в присутствии сферических металлических наночастиц [1-2]

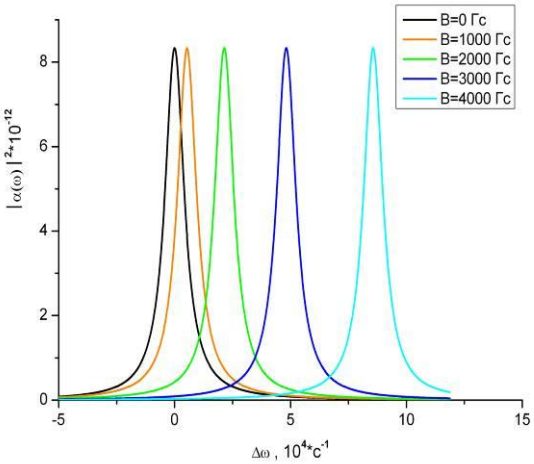
$$U(r_D, r_A, r_{DA}, \Omega_{DA}, \theta) = U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) + \frac{9c^4}{2\pi\tau_D n_A} \frac{\cos\theta}{(r_D r_A r_{DA})^3} \int \beta(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4},$$

где функция отклика для скорости переноса

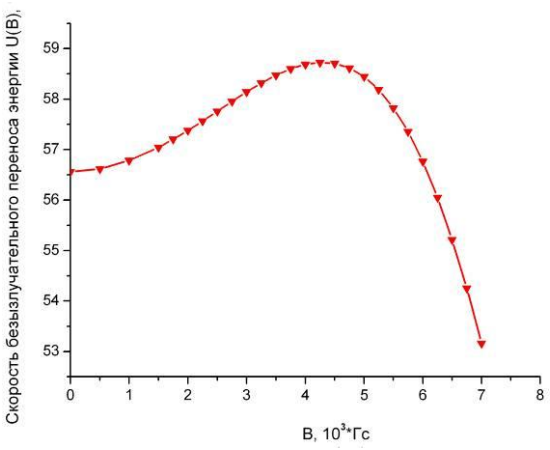
$$\beta(\omega) = 4\cos\theta\left|\alpha(\omega)\right|^2\left(\frac{r_{DA}}{r_D r_A}\right)^3 + \chi(\Omega_{DA})\,2\mathrm{Re}\;\alpha(\omega)\;,$$

а функция $U_F(r_{DA},\Omega_{DA}) = \dfrac{9c^4\chi^2(\Omega_{DA})}{8\pi\tau_D\, n_A}\dfrac{1}{r_{DA}^6}\int F_D(\omega)\mu_A(\omega)\dfrac{d\omega}{\omega^4}$ представляет собой скорость переноса по Ферстеру. $\chi(\Omega_{DA})$ - угловой фактор.

Результаты реализации приведенной модели представлены на рисунках



Зависимости квадрата модуля динамической поляризуемости от частотного сдвига $\Delta\omega$, при изменении индукции B магнитного поля



Зависимость скорости U(B) безызлучательного переноса энергии от индукции B магнитного поля. Параметр затухания $\gamma = 10^6$ с$^{-1}$

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Литература

1. ***Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.*** *Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 351-356.*

2. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.*

3. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. *Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного*

возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. №1. С. 170-181. http://vestnik.osu.ru/2011_1/30.pdf
4. ***Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М.*** *Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. – 656 с.*

ЭФФЕКТ «КИНЕТИЧЕСКОЙ ЛИНЗЫ» ДЛЯ ПРОЦЕССА FRET ВБЛИЗИ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Кучеренко М.Г., Измоденова С.В.
ОГУ, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург

Регулирование скорости радиационных и безызлучательных переходов в молекулах посредством внедрения в систему наночастиц определенных размеров и формы стало широко использоваться в последнее время, и может послужить основой для создания новых методов управления кинетикой фотопроцессов в устройствах нанофотоники [1-3]. В данной работе предложена математическая модель кинетики безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (Forster Resonace Energy Transfer - FRET) между молекулами, размещенными (посредством макромолекулярных линкеров) в окрестности сферической металлической наночастицы, эффективно изменяющей скорость индуктивно-резонансного перехода для донор-акцепторных пар определенной конфигурации.

Рассмотрим сферическую металлическую наночастицу радиуса R, покрытую макромолекулярным опушечным слоем адсорбированных на поверхности сферы полимерных цепей. Будем полагать, что молекулярные донорные и акцепторные центры захвачены звеньями макроцепей и повторяют радиальное распределение $f(r)$ плотности в опушечном слое [4]. В другом возможном варианте – молекулы донора могут быть адсорбированы на поверхности частицы, а молекулы акцепора – на полимерном линкере. Первый случай является более общим, поэтому ограничимся его рассмотрением. Переход к поверхностной локализации доноров может быть выполнен без затруднений проведением очевидной замены $f(r) \to \delta(r-R)/(4\pi r^2)$.

Для описания кинетики распада донорных центров выделим, вначале, тонкий сферический слой радиуса $r_D \geq R$. Все возбужденные донорные центры, находящиеся в нем, характеризуются идентичными кинетическими режимами $n_D(r_D,t)$. Наблюдаемый кинетический закон $n_D(t)$ дезактивации доноров опушечного слоя будет определяться усреднением по параметру r_D локальных кинетических режимов в отдельных сферических слоях

$$n_D(t) = \frac{\int_R^\infty n_D(r_D,t) r_D^2 dr_D}{N_0 \int_R^\infty f(r_D) r_D^2 dr_D}, \; n_D(r_D,0) = N_0 f(r_D). \qquad (1)$$

Будем производить описание кинетики FRET в статическом варианте, полагая опушечный полимерный слой «замороженным». Выделим отдельный

донорный молекулярный центр, расположенный на расстоянии $r_D \geq R$ от геометрического центра наночастицы. Кинетика распада $n_D(r_D,t)$ такого донора будет определяться следующим выражением [5-6]

$$n_D(r_D,t) = n_0(r_D)\exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_R^\infty \int_0^\pi 1-\exp\ -U(r_D,r_A,\theta)t \quad f(r_A) r_A^2 dr_A \sin\theta d\theta\right]. \tag{2}$$

В выражении (2) $U(r_D,r_A,\theta)$ - скорость дистанционного переноса; $f(r_A)$ - радиальная функция распределения центров тушения. Существенным в формуле (2) является то обстоятельство, что скорость FRET зависит от конфигурационных параметров DA-пары и наночастицы, что не имело места в прежних классических теориях кинетики FRET.

Достаточно простое выражение получается для взаимодействия $V_{D-MNP-A}$ в случае радиально выстроенных диполей D и A [1]

$$V_{D-MNP-A} = -4\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega)+2\varepsilon_2}\left(\frac{R}{r_D r_A}\right)^3 \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A .$$

Суммарный матричный элемент прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного взаимодействия $V = V_{DA} + V_{D-MNP-A}$ принимает вид

$$V\ \ \Omega,\theta\ = V_{DA} + V_{D-MNP-A} = \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A \left[\frac{1-3f(\theta,\vartheta_A)}{r_{DA}^3} - 4\alpha'(\omega)\left(\frac{R}{r_D r_A}\right)^3\right].$$

$$f(\theta,\vartheta_A) = \frac{\cos(\theta+\vartheta_A)\cos\vartheta_A}{\cos\theta}.$$

В общем случае произвольно оринтированных диполей

$$f(\theta,\vartheta_D,\vartheta_A) = \frac{\cos\vartheta_D \cos\vartheta_A}{\cos\theta}.$$

$$\left|V\ \ r_D,r_A,\theta\ \right|^2 = \frac{p_D^2 p_A^2 \cos^2\theta}{r_{DA}^6} \times$$

$$\times\left[\ 1-3f(\theta,\vartheta_A)\ ^2 + 16\left|\alpha(\omega)\right|^2\left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^6 - 8\ 1-3f(\theta,\vartheta_A)\ \mathrm{Re}\ \alpha(\omega)\left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3\right]$$

где $\alpha'(\omega)=\dfrac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m}$ – удельная дипольная динамическая поляризуемость шара. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ проводника в модели частотной дисперсии Друде-Лоренца

$$\varepsilon(\omega)=1+\frac{\omega_{pl}^2}{\omega_T^2-\omega^2-i\omega\gamma}. \qquad (3)$$

Здесь $\omega_{pl}=\sqrt{4\pi Ne^2/m}$ - объемная плазменная частота (m, e – масса и заряд электрона, N – концентрация свободных электронов); $\omega_T\neq 0$ - характерная частота колебаний связанных электронов, если рассматривается плохо проводящая среда (полупроводник). Для типичных металлов $\omega_T=0$. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_m(\omega)=\varepsilon_m$ среды в полосе ее прозрачности от частоты практически не зависит.

Скорость U межмолекулярного безызлучательного энергопереноса определяется квадратом модуля матричного элемента прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного диполь-дипольного (мультипольного) взаимодействия $V=V_{DA}+V_{D-MNP-A}$ [1-3]

(4)

$$U\sim\int\left|V\ r_D,r_A,\theta;\omega\ \right|^2 G_D(\omega)G_A(\omega)d\omega=\frac{2\pi}{\hbar^2}\frac{p_D^2p_A^2}{r_{DA}^6}\cos^2\theta\times$$

$$\times\int\left[(1-3f)^2+16\left|\alpha(\omega)\right|^2\left(\frac{r_{DA}R}{r_Dr_A}\right)^6-8(1-3f)\,\mathrm{Re}\ \alpha(\omega)\left(\frac{r_{DA}R}{r_Dr_A}\right)^3\right]G_D(\omega)G_A(\omega)d\omega$$

Здесь $G_D(\omega)$, $G_A(\omega)$ - нормированные на единицу спектры люминесценции донора и поглощения акцептора соответственно

$$\int G_D(\omega)d\omega=\int G_A(\omega)d\omega=1$$

Первое слагаемое в (4) представляет собой скорость $U_F(r_{DA},\theta)$ переноса по Ферстеру. Тогда полная скорость $U(r_D,r_A,\theta)$ безызлучательной передачи энергии на акцепторный центр

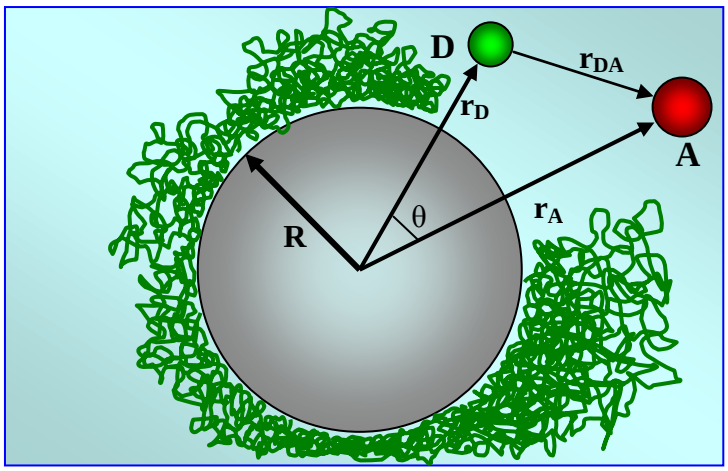


Рис. 1.
Пространственная конфигурация трехчастичной системы: донор-акцептор-металлическая наночастица

Знак $\mathrm{Re}\ \alpha'(\omega)$ может быть произвольным [2]. Величина $\mathrm{Re}\ \alpha'(\omega)$ представляет собой результат квантовомеханической интерференции амплитуд прямого DA- перехода и опосредованного перехода через наночастицу. Результирующее выражение для скорости FRET может быть записано в виде

$$\boxed{\begin{aligned} U(r_{DA},r_D,r_A,\theta) &= U_F(r_{DA},\theta) + \frac{32\pi}{\hbar^2}\frac{p_D^2 p_A^2}{r_{DA}^6}\cos^2\theta\left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3 \times \\ \times \int\left[\left|\alpha'(\omega)\right|^2\left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3 - \frac{(1-3f)}{2}\mathrm{Re}\ \alpha'(\omega)\right] & G_D(\omega)G_A(\omega)d\omega \end{aligned}}. \qquad (5)$$

$$U_F(r,\theta) = \frac{2\pi}{\hbar^2}\frac{p_D^2 p_A^2}{r^6}\cos^2\theta\ \left|1-3f(\theta,\vartheta_A)\right|^2 \int G_D(\omega)G_A(\omega)d\omega .$$

В случае, когда

$$\left|\alpha'(\omega)\right|^2\left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3 < \frac{(1-3f)}{2}\mathrm{Re}\ \alpha'(\omega) \qquad (6)$$

интеграл в (5) становится отрицательным и суммарная скорость межмолекулярного переноса энергии в присутствии наночастицы становится меньше скорости переноса без нее. Если неравенство в (6) изменяет знак, общая скорость безызлучательного переноса возрастает по сравнению с невозмущенным случаем. Две эти ситуации могут быть условно названы эффектами рассеивающей и собирающей «кинетической линзы». Действительно, повышение скорости переноса может иметь место даже в условиях некоторого увеличения донор-акцепторного расстояния, если, при этом, одна из молекул, или сразу обе, приближаются к наночастице – собирающей линзе, и наоборот, – в случае линзы рассеивающей. Таким образом, локальная кинетика $n_D(r_D,t)$ статического донорного распада в сферическом слое радиуса $r_D \geq R$ носит специфический характер, становясь чувствительной не только к межмолекулярному расстоянию $r_{DA} = \sqrt{r_D^2 + r_A^2 - 2r_D r_A\cos\theta}$, но и к удаленности молекул от наночастицы – «линзы». Скорость $U_F(r_{DA},\theta)$ прямого межмолекулярного переноса по Ферстеру зависит лишь только от межмолекулярного расстояния r_{DA} и угла θ.

Радиальное распределение $f(r)$ плотности звеньев в опушечном слое адсорбированных макроцепей для сферической наночастицы и потенциала притяжения $V(r) = -\alpha\delta(r-r_0)$ имеет вид ($A=\mathrm{const}$) [2,4]

$$f(r)=\psi^2(r),\quad \begin{cases}\psi_I = A\dfrac{e^{-qr}(e^{2qr}-e^{2qR})}{2qr}, & R<r<r_0\\ \psi_{II} = A\dfrac{e^{-qr}(e^{2qr_0}-e^{2qR})}{2qr} & r_0<r<\infty\end{cases}, \tag{7}$$

где параметр q является корнем уравнения (R - радиус сферы, a – размер звена цепи)

$$q=\frac{3\alpha}{a^2k_BT}\left[1-\exp\ 2q(R-r_0)\ \right]. \tag{8}$$

Адсорбированный акцептор на подвижной цепи

Макромолекулярный опушечный слой в растворе не представляет собой жесткого образования, поскольку звенья макроцепи способны перемещаться в малой пространственной области, с размерами от одного до нескольких ангстрем в окрестности наночастицы. В более редких случаях возможны даже высокоамплитудные сдвиги сегментов при существенных конформационных перестройках макромолекулы. Такие смещения сегментов подтверждаются независимыми молекулярно-динамическими расчетами [5]. С повышением температуры малоамплитудные колебания звеньев увеличивают свой размах, а крупномасштабные конформационные сдвиги становятся более частыми. Случайные изменения конформации макромолекулы приводят к модуляции радиуса донор-акцепторного распределения. В простейшей модели [2, 5-6] конформационная динамика фрагментов цепи может быть представлена диффузионным блужданием выделенного звена в окрестности минимума некоторого потенциального поля простой симметрии (сферическая прямоугольная яма, двумерная миграция на сфере, параболическая яма). Посредством введения представления о времязависящей эффективной скорости квазистатического переноса энергии в [5-6] получено выражение для кинетики распада возбужденного донора, совершающего стохастические колебания вместе со звеньями «дрожащей» полимерной цепи, в окружении системы акцепторных молекул

$$U_{eff}(\rho,r,\theta;t)=\int_0^{r_m}\int_0^{\pi}U(|\boldsymbol{\rho}+\delta\mathbf{r}|,|\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|)g_0(\delta r,t)2\pi\delta r^2\sin\vartheta d\,\delta r d\,\vartheta\,. \tag{9}$$

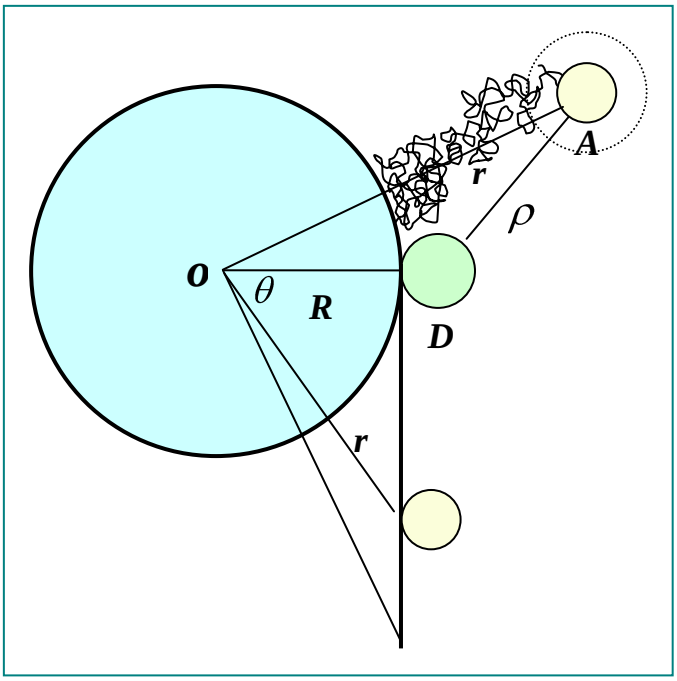
$$n_D(t)=n_0\exp\left[-\frac{t}{\tau_D}-n_A\int_R^{\infty}\int_0^{\theta(r)}f(r)\left[1-\exp\left(-\int_0^t U_{eff}(\rho,r,\theta;t')dt'\right)\right]2\pi r^2\sin\theta dr\,d\theta\right], \tag{10}$$

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta} \quad .$$

Угол $\theta(r)$ как верхний предел интегрирования внутреннего интеграла (для ферстеровской части скорости) определяется линией, проведенной из центра сферы в точку касательной плоскости, проходящей через донор: $\cos\theta(r) = R/r$.

Для прямого ферстеровского переноса все акцепторы, расположенные левее касательной плоскости (рис. 2, сторона шара) могут рассматриваться как неэффективные тушители донорного возбуждения, поскольку находятся вне «зоны прямой видимости». Для опосредованного переноса через наночастицу это обстоятельство не имеет места.

Рис. 2. Пространственная конфигурация трехчастичной системы: донор-акцептор-металлическая наночастица в случае адсорбции донорного центра на поверхности и флуктуационных колебаний акцептора, связанных с конформационной подвижностью макроцепи



В случае выбора конформационного потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы решение для плотности вероятности $g_0(\delta r, t)$ принимает следующий вид [5-6]

$$g_0(\delta r,t) = \frac{3}{4\pi r_m^3}\left[1 + \frac{2}{3}\sum_{k=1}^{\infty}(1+\lambda_k^2 r_m^2)\frac{\sin(\lambda_k \delta r)}{\lambda_k \delta r}\exp\right.$$

, (11)

где λ_k - положительные корни уравнения $\mathrm{tg}\ \lambda_k r_m = \lambda_k r_m$, r_m - амплитуда смещения акцептора.

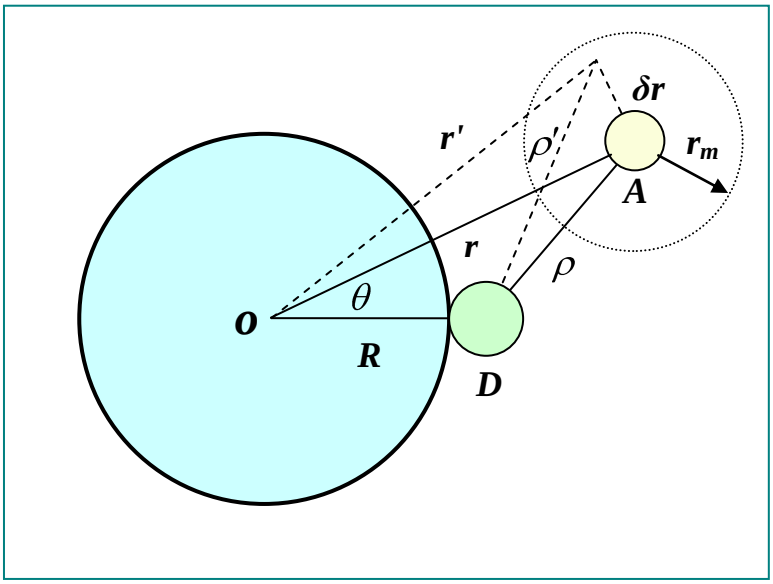


Рис. 3. Пространственная конфигурация трехчастичной системы: донор-акцептор-металлическая наночастица в случае адсорбции донорного центра на поверхности и флуктуационных колебаний акцептора, связанных с конформационной подвижностью макроцепи

Функция $U(|\boldsymbol{\rho}+\delta\mathbf{r}|,|\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|)$ в (8) с учетом (5) записывается в виде

$$U(r',\rho',\theta)=U_F(\rho',\theta)+\frac{32\pi}{\hbar^2}\frac{p_D^2p_A^2}{\rho'^6}\cos^2\theta\left(\frac{\rho'R}{r'r_D}\right)^3\times$$
$$\times\int\left[|\alpha'(\omega)|^2\left(\frac{\rho'R}{r'r_D}\right)^3-\frac{(1-3f)}{2}\mathrm{Re}\ \alpha'(\omega)\right]G_D(\omega)G_A(\omega)d\omega \qquad (12)$$

$$|\boldsymbol{\rho}+\delta\mathbf{r}|=\rho'=\sqrt{\rho^2+\delta r^2-2\rho\delta r\cos\vartheta},\quad |\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|=r'=\sqrt{r^2+\delta r^2-2r\delta r\cos(\vartheta-\theta_A)}.$$

Несмотря на то, что функция $g_0(\delta r,t)$ плотности не зависит от угла ϑ, выполнить интегрирование в (8) по этому углу достаточно сложно.

Кинетика статического триплет-синглетного переноса энергии

Экспериментальному исследованию безызлучательного межмолекулярного триплет-синглетного переноса энергии электронного возбуждения вновь уделяется много внимания [7], поскольку, принадлежа к классу процессов с индуктивным механизмом управления, триплет-синглетный FRET допускает простую и удобную процедуру экспериментальной регистрации времяразрешенных сигналов люминесценции. В [7], например, в качестве донор- акцепторной пары использовалась пара молекул эритрозин-метиленовый голубой.

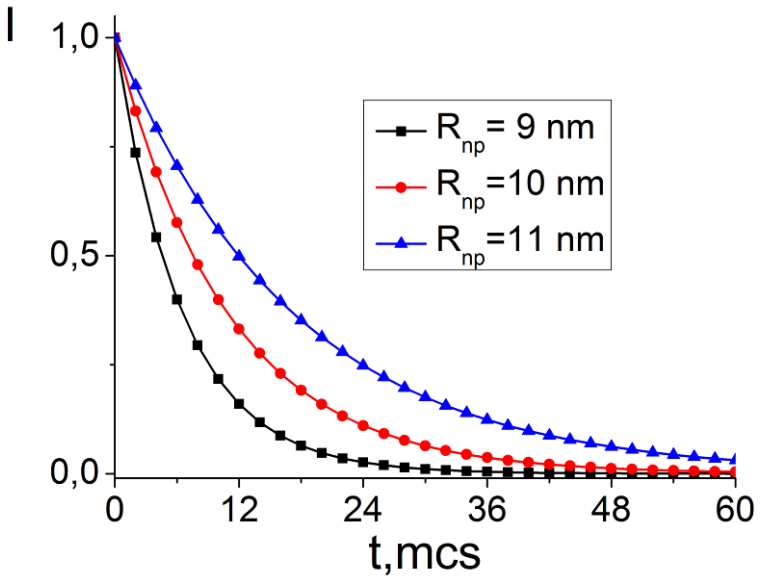


Рис. 4. Кинетика тушения возбужденных триплетных состояний донора в результате индуктивного триплет-синглетного переноса энергии на

акцептирующие центры на поверхности сферических металлических наночастиц различного радиуса. Значения радиусов наночастиц – на врезке.

Так, на рис. 4, представлены кривые затухания одноцентровой люминесценции (фосфоресценции) триплетных донорных центров в условиях их индуктивного (диполь-дипольного) статического тушения акцепторами с резонансным синглетным уровнем для сферических металлических наночастиц различного радиуса $R_{пр}$. Расчеты производились при неизменных конфигурационных параметрах и параметрах тушения. Для наночастиц малого радиуса (9 нм) отчетливо наблюдается ускоренный режим тушения, который может быть связан с эффектом «кинетической линзы».

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы

1. ***Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.*** *Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 351-356.*

2. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.*

3. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А.*** *Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. №1. С. 170-181.*

4. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В.,*** *Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С. Диффузионная кинетика реакций в макроцепных оболочках фуллереновых и тубуленовых ядер // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога».– Оренбург. ОГУ. 2010. -С. 1382-1392.*

5. ***Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.*** *Кинетика квазистатического тушения возбужденных центров приповерхностного слоя сегментами макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц // Вестник ОГУ. 2010. -№5. -С. 124-135.*

6. ***Кучеренко М.Г.*** *Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами // Вестник Карагандинского университета. Серия физика. 2010. -№4. -С. 4-12.*

7. ***Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.*** *Безызлучательный межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии в присутствии тонкой серебряной*

пленки // Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур».- Черноголовка: ИПХФ РАН.- 2011.- С.77.

КИНЕТИКА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ ФЛУОРОФОРОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЯХ

Летута С.Н., Кувандыкова А.Ф., Пашкевич С.Н.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Введение

Бесконтактные оптические методы диагностики биотканей позволяют, не травмируя объект исследования, оперативно обнаружить патологию и получить о ней необходимую информацию. Из известных оптических методов обнаружения опухолей наиболее перспективным и высокочувствительным является лазерная флуоресцентная диагностика (ЛФД) [1-4]. Метод ЛФД основан на сравнении спектрально-люминесцентных свойств эндогенных или экзогенных флуорофоров в клетках патологических и здоровых биологических тканей.

В данной работе представлены результаты исследований особенностей кинетики замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции молекул органических красителей, внедренных в биологические ткани. На основании полученных данных обоснована возможность использования в качестве измеряемого параметра для ЛФД времени жизни возбужденных состояний флуорофоров [5, 6].

Методы и объекты исследования

Объектом исследования служили ткани молочной железы здоровых самок мышей линии BYRB и особей со спонтанными злокачественными опухолями той же линии [7]. После оперирования мышей вырезанные фрагменты тканей помещались в физиологический раствор на 5-10 минут.

В качестве экзогенных флуорофоров были выбраны красители ксантенового класса – эритрозин и эозин [8]. Выбор данного класса красителей обусловлен их спектрально-люминесцентными свойствами: высоким квантовым выходом в триплетное состояние, интенсивной замедленной флуоресценцией и фосфоресценцией, хорошей растворимостью в воде и способностью проникать внутрь клеток [9]. Фрагменты тканей выдерживали в водном растворе красителя с концентрацией 10^{-3} М в течение 3-4 минут.

Окрашенные ткани помещались в герметичную термостатируемую камеру. Одновременно в камере располагалось шесть различных образцов. Таким образом, для них обеспечивались одинаковые условия эксперимента, что повышало достоверность результатов при исследовании длительной люминесценции красителей в тканях.

Экспериментально измерялась кинетика затухания ЗФ (λ_{max} = 570 нм) или фосфоресценции (λ_{max} = 680 нм) молекул красителей после импульсного фотовозбуждения. Для заселения S_1 уровней молекул использовалось излучение второй гармоники лазера на YAG:Nd^{3+} с длиной волны λ = 532 нм,

работающего в импульсно-периодическом режиме. Параметры возбуждающего импульса: длительность импульса 10 нс, энергия до 20 мДж.

Кинетика затухания длительной люминесценции регистрировалась через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ-84 с управляющим электродом. В момент возбуждения образцов, осуществлялось “запирание” ФЭУ путем подачи на управляющий электрод импульса отрицательной полярности амплитудой ~ 100 В. Синхронизация запуска лазера, регистрирующей системы и запирания ФЭУ, а также, сбор, накопление и первичная обработка экспериментальных данных осуществлялись на автоматизированной установке, включающей предварительный усилитель, аналогово-цифровой преобразователь, крейт-КАМАК и ПК.

Результаты и их обсуждение

В клетках биотканей содержатся различные тушители триплетных состояний, с которыми эндогенные молекулы красителей могут взаимодействовать. Наиболее эффективным тушителем триплетных состояний флуорофоров является молекулярный кислород. Тушение сопровождается фотосенсибилизированной генерацией синглетного кислорода [10-12].

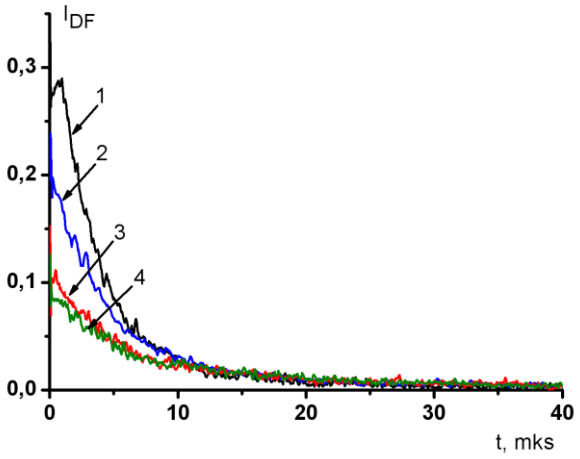


Рисунок 1 - Кинетика ЗФ эритрозина в ткани молочной железы мыши линии BYRB при различной концентрации кислорода в атмосфере над образцом:
1 – при атмосферном давлении;
2 – при продувании азотом в течение 1 сек.;
3 – при продувании азотом 2 сек.;
4 – при продувании азотом 10 сек.

Как показано в [10-12], в процессе аннигиляции мигрирующего синглетного кислорода с оставшимися непотушенными триплетными возбуждениями молекул красителей могут образовываться синглетные S_1-состояния флуорофоров, дающие дополнительный вклад в ЗФ. В таком случае регистрируемая кинетика ЗФ складывается из трех сигналов различной природы – термоактивированной флуоресценции (ТЗФ), а также ЗФ, обусловленной синглет-триплетной и триплет-триплетной аннигиляцией (*T-T* аннигиляция). В результате кинетическая кривая трансформируется и становится немонотонно зависящей от времени. На коротких временах наибольший вклад в суммарный сигнал дает синглет-триплетная аннигиляция. В качестве иллюстрации сказанного на рисунке 1 показана кинетика ЗФ эритрозина в ткани молочной железы мыши линии BYRB при различной концентрации кислорода в атмосфере над

образцом. Концентрация кислорода в атмосфере варьировалась путем дозированного продувания камеры с образцом азотом.

Для определения вклада *T-T* аннигиляции в регистрируемый сигнал была исследована кинетика ЗФ эритрозина в биотканях в атмосфере азота. Заметим, что нам не удалось получить абсолютно совпадающие результаты для разных животных, но установлена общая закономерность которая заключается в том, что в различных образцах кинетическая кривая в полулогарифмических координатах может быть аппроксимирована двумя прямыми. Так, на рис. 2 приведена кинетика ЗФ с константами затухания $k_1 = 0{,}131 \cdot 10^6$ c^{-1} и $k_2 = 0{,}07 \cdot 10^6$ c^{-1} соответственно. В среднем, соотношение констант k_1/k_2 составляет примерно $2 \div 3$. Это позволяет высказать предположение и развитии в клетках биотканей процесса триплет-триплетной аннигиляции. В жидкой цитоплазме клеток такой процесс вполне возможен.

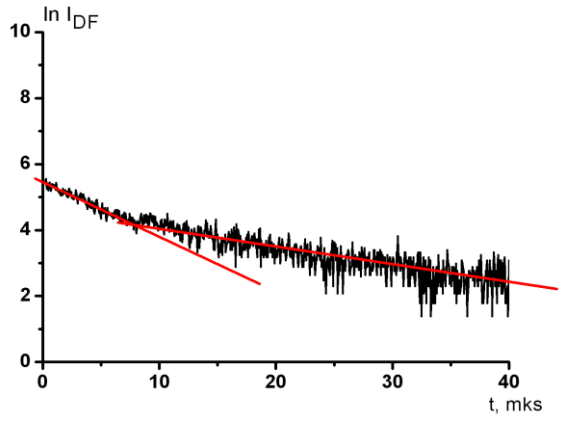


Рисунок 2 – Кинетика ЗФ эритрозина в ткани молочной железы мыши линии BYRB в атмосфере азота

Установлено, что при прочих равных условиях в нормальных и патогенных тканях кинетика длительной люминесценции различна. Вклад синглет-триплетной аннигиляции в суммарный сигнал ЗФ в нормальных тканях заметно меньше, чем в опухоли, что свидетельствует о меньшей концентрации кислорода в них. Этот вывод не согласуется с результатами работы [13], в которой показано, что содержание кислорода в пораженных онкологическими заболеваниями биотканях ниже, чем в нормальных. Ранее в работах [3,6] нами было показано, что в клетках, выделенных из опухолей и культивируемых на твердом биоматериале, содержание кислорода также меньше, чем в клетках здоровых тканей.

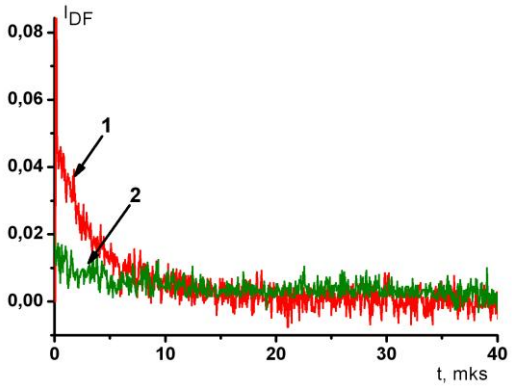


Рисунок 3 – Кинетика ЗФ эритрозина в опухоли (1) и непораженной опухолью мышечной ткани (2) мыши линии BYRB при нормальном атмосферном давлении

На рисунке 3 представлены фрагменты кинетики ЗФ эритрозина в опухоли и непораженной опухолью мышечной ткани мыши при нормальном атмосферном давлении. Опухоль диаметром 5 мм была локализована с внешней стороны правой передней лапы животного. Освобожденные от кожного покрова ткани окрашивали в течение 3 минут водным раствором красителя концентрацией 10^{-3} М, после чего измерялась кинетика ЗФ. Хорошо видно, что концентрация кислорода в опухоли больше, чем в нормальной ткани.

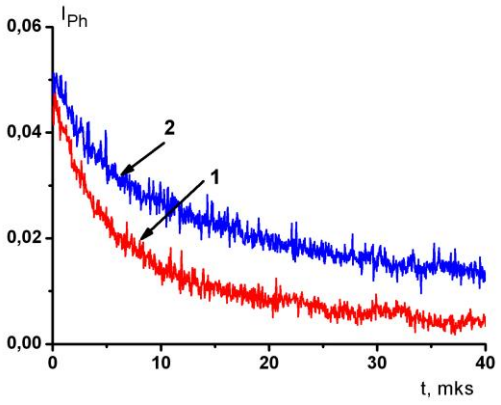


Рисунок 4 – Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина в опухолевой (1) и здоровой (2) ткани

В отличие от ЗФ интенсивность фосфоресценции молекул красителей с течением времени монотонно уменьшается. На рисунке 4 показана кинетика затухания фосфоресценции эритрозина в нормальной и патогенной тканях при атмосферном давлении.

Аппроксимация этих кривых дает функцию вида:

$$I_{фос}=A_1 exp(-t/\tau_1) + A_2 exp(-t/\tau_2)$$

Значения величин τ_1 и τ_2 для кинетики затухания фосфоресценции эритрозина в опухолевой ткани равны 4,2±0,13 и 28,9±1,1 мкс, а для кинетики затухания фосфоресценции эритрозина в здоровой ткани равны 4,9±0,2 и 50,2±1,5 мкс соответственно.

Выводы

Установленные различия в кинетике длительной люминесценции флуорофоров в тканях можно использовать при разработке метода ЛФД. Метод ЛФД, основанный на измерении времени жизни длительной люминесценции флуорофоров весьма перспективен. Высокая чувствительность метода позволит обнаруживать патологические изменения в клетках на очень ранней стадии. В качестве экзогенных флуорофоров могут быть использованы любые соединения, обладающие длительной люминесценцией и отвечающие требованиям, предъявляемым к таким препаратам.

Список литературы

1. *Осипова Е.А. Флуоресцентные методы исследования опухолей век и конъюктивы на основе эндогенных и экзогенных флуорофоров. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. к. м. н. – М.: 2009.*

2. *Рогаткин Д.А. Лазерная клиническая диагностика как одно из перспективных направлений биомедицинской радиоэлектроники // Медицина и биотехнология. – 1998. - № 3. с. 34.*

3. Летута С.Н., Маряхина В.С., Пашкевич. С.Н., Рахматуллин Р.Р. Длительная люминесценция органических красителей в клетках биологических тканей // Оптика и спектроскопия, 2011, т. 110, № 1, с. 72-75.

4. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1998. – 384 с.: ил.

5. Floor A. Harms, Wadim M. de Boon, Gianmarco M. Balestra, Sander I. A. Bodmer and other, Oxygen-dependent delayed fluorescence measured in skin after topical application of 5-aminolevulinic acid // Biophotonics. – 2011. - p. 1-9.

6. Летута С.Н., Маряхина В.С., Пашкевич. С.Н., Рахматуллин Р.Р. Кинетика длительной люминесценции молекулярных зондов в клетках биологических тканей // Вестник ОГУ – 2011. - №1, с. 182-186.

7. Moiseeva E. V. Original Approaches to Test Anti-breast Cancer Drugs in a Novel Set of Mouse Models. Proefschrift Universiteit Utrecht, 2005. p. 191.

8. Селиванов Е.В. Красители в биологии и медицине: Справочник. – Барнаул: Азбука, 2003. – 40 с.

9. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989. 277 с.

10. Кучеренко М.Г., Кецле Г.А., Мельник М.П., Летута С.Н. Селективное лазерное усиление флуктуаций скорости реакций A+B→0// Известия АН СССР. Сер. физ.- 1993.- Т.57.- с.175.

11. Кучеренко М.Г., Кецле Г.А., Мельник М.П., Летута С.Н. Изменение кинетики аннигиляционной люминесценции красителей в полимерах под действием лазерного импульса// Оптика и спектроскопия- 1995.- Т.78.- с. 649.

12. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах; Оренбургский гос.ун-т. – Оренбург: ОГУ, 1997. – 386 с., с илл.

13. Эммануэль Н.М., Кавецкий Р.Е., Тарусов Б.Н., Сидорик Е.П. Биофизика рака. Киев: Наукова думка, 1976. 287 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ МОНИТОРИНГА МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ

Манаков Н.А., Рачинских А.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Природная вода, как известно, представляет собой сложную многокомпонентную динамическую систему, в состав которой входят различные соли, органические вещества (фульвокислоты, гуматы), газы, диспергированные примеси и взвешенные вещества (глинистые, песчаные, гипсовые и известковые частицы), гидробионты (планктон, бентос, нейстон), бактерии, вирусы. В истинно растворенном состоянии в воде находятся минеральные соли, обогащающие воду ионами, их источниками являются природные залежи известняков, гипсов и доломитов.

Наличие железа в подземных водах связано с широким распространением этого элемента в природе. Железо составляет 4,56 % массы всей земной коры, занимая четвертое место среди 107 элементов. Содержание железа связано с региональными, климатическими, ландшафтными и гидрологическими особенностями зоны нашего проживания, повлиять на которое мы не можем. Именно поэтому избыточное железо присутствует повсеместно, охватывая почти все водоносные горизонты пресных вод, независимо от принадлежности к тому или иному артезианскому бассейну.

В основных напорных горизонтах железо часто превышает предельно допустимые концентрации (ПДК 0,3 мг/л) в 5-20 раз и более, а в грунтовых водах это превышение иногда возрастает в 40-60 раз (до 12-18 мг/л). Хотя даже такие низкие концентрации, как 0,3-0,4 мг/л, могут вызвать появление пятен на раковинах, посуде, ткани и других поверхностях. Более высокие концентрации придают воде характерный металлический привкус и могут изменить вкус и внешний вид чая, кофе и других напитков.

Длительное употребление воды с содержанием железа более 0,3 мг/л приводит к заболеваниям печени, увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на центральную нервную систему и репродуктивную функцию организма [1-3]. При хронической перегрузке организма железом происходит его отложение в тканях, которое носит очаговый или генерализованный характер (гемосидероз). Если общее содержание железа в организме превышает 15 г, то поражаются внутренние органы. Такое состояние называется гемохроматозом. Избыток железа в воде вносит свой вклад в развитие многих заболеваний. Этот элемент способен накапливаться до токсической концентрации в органах и тканях, включая суставы, печень, эндокринные железы и сердце. Железо может создавать питательную среду для роста вредных микроорганизмов и клеток злокачественных опухолей, а также дополнительно стимулировать канцерогенное действие свободных радикалов. Высокие концентрации железа обнаруживаются в мозге людей, страдающих болезнью Паркинсона. Избыток железа нарушает функцию центральной нервной системы, усугубляя психические расстройства [1].

В связи с этим весьма важен постоянный мониторинг содержания железа в питьевой воде.

Железо в природных водах может находиться в виде двух- и трехвалентных ионов, коллоидов органического и неорганического происхождения, таких как $Fe(OH)_3$, FeS, $Fe(OH)_2$, комплексных соединений с гуматами и фульвокислотами, а также в виде тонкодисперсной взвеси.

Используемые в настоящее время химические методы определения массовой концентрации железа в воде имеют достаточно высокую точность, но не позволяют проводить оценку концентрации железа в воде в динамическом режиме [4,5]. Они весьма трудоемки и для их проведения требуются постоянно пополняемый запас различных гостированных реактивов.

Представляется заманчивым использовать для оценки содержания железа в воде физические методы. Например, фиксировать изменение магнитной проницаемости воды в зависимости от концентрации в ней железа. Вода является диамагнетиком, а примеси железа в воде представляют собой ферромагнетики и парамагнетики. Поэтому их наличие в воде должно приводить к увеличению её магнитной проницаемости.

Индикатором изменения магнитной проницаемости воды может служить катушка индуктивности. Индуктивность катушки, а, следовательно, и её индуктивное сопротивление зависят от магнитной проницаемости сердечника. В качестве сердечника катушки может служить стеклянная трубка, по которой протекает исследуемая вода.

Целью настоящей работы была проверка принципиальной возможности оценки концентрации железа в воде по изменению индуктивности (сопротивления) катушки.

Был опробован мостовой метод [6,7], основанный на взаимной компенсации сопротивлений двух звеньев, одно из которых включает измеряемое сопротивление (рис. 1).

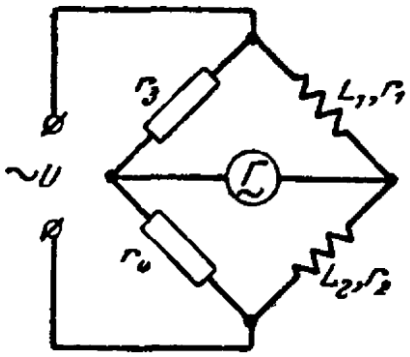


Рис. 1. Схема моста с реактивными сопротивлениями в смежных плечах.

Используя данный метод и частоту генератора переменного тока до 20кГц, удалось достичь чувствительности по содержанию железа в воде ~200мг/л. С увеличение амплитуды сигнала генератора переменного тока, для повышения чувствительности приводит к нарушению равновесия мостовой схемы связанного с изменением сопротивления провода в катушках

индуктивности вследствие их нагрева. Чувствительность также ограничена влиянием взаимной индукции катушек индуктивностей.

Приемлемой чувствительности ~0,1 мг/л удалось достичь, используя метод биений [6]. На рисунке 2 представлена структурная схема установки.

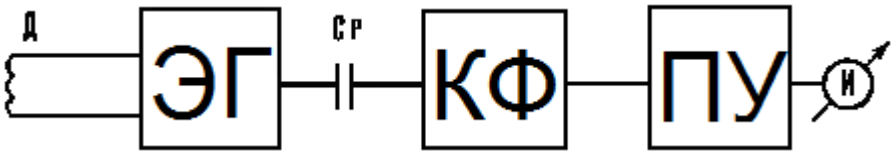


Рис. 2. Структурная схема установки

Эталонный генератор ЭГ вырабатывает синусоидальное напряжение. Контурная катушка, определяющая частоту генерации, является датчиком Д прибора. Сигнал синусоидальной формы через разделительный конденсатор Ср поступает на кварцевый фильтр КФ. Если частота генератора и собственная частота КФ совпадают, сигнал попадает на пороговое устройство ПУ. Оно регистрирует переменное напряжение на входе, выделяет из него постоянную составляющую и подает ее на индикатор И.

Изменение индуктивности датчика вызывает изменение частоты ЭГ. Поскольку она теперь отличается от частоты КФ, напряжение на входе ПУ уменьшается, и стрелка индикатора отклоняется к началу шкалы. Пороговое устройство позволяет повысить чувствительность схемы к изменению индуктивности датчика.

За основу для разработки принципиальной схемы установки была использована схема металлодетектора [8].

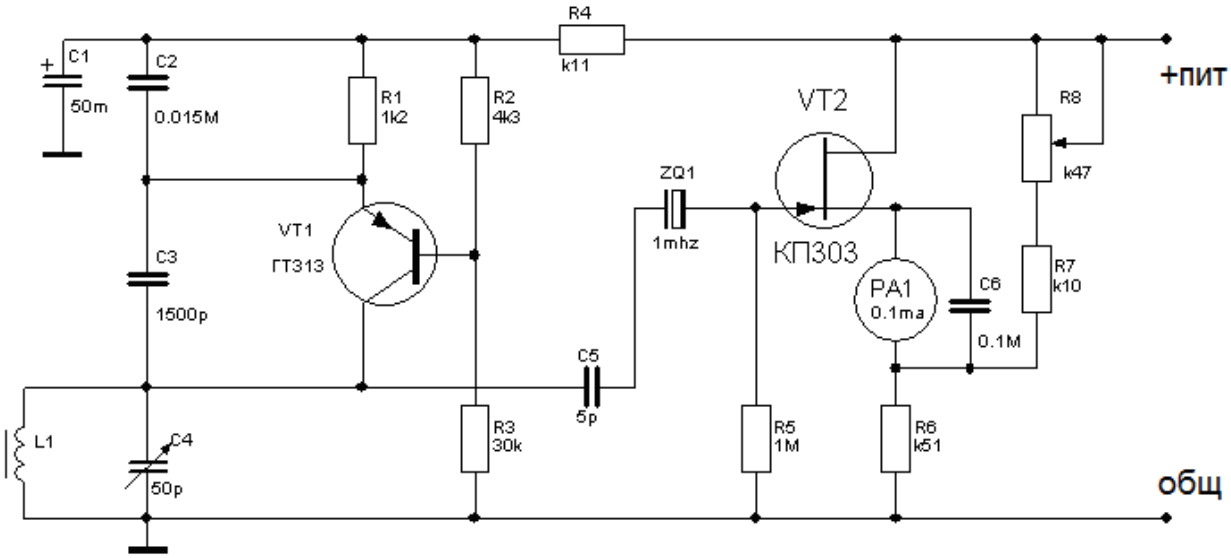


Рис. 3. Электрическая схема установки

Схема состоит из генератора на транзисторе VT1, выполненного по схеме емкостного трехточечного автогенератора, работает на частоте резонанса колебательного контура L1, C4. В катушку устанавливают пробу воды с содержанием примесей железа, что изменяет ее собственную индуктивность и, соответственно, изменяет частоту колебаний генератора. Через конденсатор C5(малой емкости) сигнал с генератора подается на вход кварцевого фильтра, тем самым влияние последующих каскадов на работу генератора практически исключено. Пороговое устройство собрано на полевом транзисторе VT2. Напряжение порога Ип задается делителем R6 — R8. Конденсатор C6 сглаживает пульсации на индикаторе. Фильтр R4, C1 осуществляет развязку по переменному току.

Вследствие высокой добротности кварцевого резонатора малейшие изменения частоты измерительного генератора будут приводить к уменьшению полного сопротивления кварцевого резонатора [9,10]. Нелинейная зависимость сопротивления от частоты кварцевого резонатора приводит к изменению напряжения на затворе полевого транзистора VT2 в зависимости от изменения частоты измерительного генератора. Изменение напряжения на затворе приводит к изменению тока через транзистор. Изменение тока фиксируется стрелочным измерительным прибором.

Датчиком устройства является катушка индуктивности, включенная в колебательный контур. Конструкция датчика может иметь различные конфигурации. Конструкционной основой катушки индуктивности является диэлектрический каркас, на который наматывается провод в виде спирали. Обмотка может быть как однослойной, так и многослойной. При измерениях в динамическом режиме в качестве каркаса может быть использована диэлектрическая трубка, по которой протекает вода.

На показания индикатора влияет ряд факторов: температура окружающей среды и воды, внешние магнитные и электрические поля, качество радиоэлектронных компонентов самого устройства, возможные деформации катушки датчика. Влияние температуры обусловлено температурной зависимостью удельного сопротивления обмотки катушки индуктивности. Внешние электромагнитные поля создают наводки в контуре датчика. Деформации катушки приводят к изменению её индуктивности.

Поэтому для стабильной работы установки необходима её защита от внешних электромагнитных полей и термостатирование.

Список использованной литературы

1. ***Аткинс Р.*** *Биодобавки. Природная альтернатива лекарствам. ООО «Попурри», Минск, 2004.*

2. ***Горбачев В.В., Горбачева В.Н.*** *Витамины. Макро- и микроэлементы. Справочник. Книжный Дом Интерпрессервис, Минск, 2002.*

3. ***Казьмин В.*** *Йод и железо для вашего здоровья. Изд. БАРОпресс, Ростов-на-Дону, 2005.*

4. Вода питьевая: Методы измерения массовой концентрации общего железа. ГОСТ 4011-72.

5. ***Кульский Л.А. и др.*** *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть 2. Изд. «Наукова думка», Киев, 1980.*
6. ***Попов В. С.*** *Электротехнические измерения и приборы, Москва, 1963.*
7. ***Баканов, Г.Ф.*** *Технология электронных средств [Текст]: учебное пособие / Г.Ф. Баканов. - СПб: ЛЭТИ, 2006. – 210 с.*
8. ***Charles Garrett,*** *Modern Metal Detectors: N-Y., 1992.*
9. ***Билибин К.И.*** *Конструкторско–технологическое проектирование электронной аппаратуры. [Текст] / К. И. Билибин, В. И. Власов, Л. В. Журавлев.- М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.- 528 с.*
10. ***Князев, А.Д.*** *Конструирование радиоэлектронной и электронно–вычислительной аппаратуры с учётом электромагнитной совместимости [Текст] / А.Д. Князев, Л. Н.Кечиев, Б. В. Петров. – М.: Связь, 1989.- 312 с.*

К ВОПРОСУ ОБ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА

Манаков Н.А., Рачинских А.В., Недосекин В.К.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Весьма важной проблемой для многих регионов Российской Федерации является очистка воды от примесей железа. Наличие железа в подземных водах связано с широким распространением этого элемента в природе.

В основных напорных горизонтах железо часто превышает предельно допустимые концентрации (ПДК 0,3 мг/л) в 5-20 раз и более, а в грунтовых водах это превышение иногда возрастает в 40-60 раз (до 12-18 мг/л).

Длительное употребление воды с содержанием железа более 0,3 мг/л приводит к заболеваниям печени, увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на центральную нервную систему и репродуктивную функцию организма [1-3]. Избыток железа в воде вносит свой вклад в развитие многих заболеваний. Повышенное содержание железа придает воде буроватую окраску, неприятный вкус, запах, является причиной брака в текстильной, пищевой, бумажной и косметической отраслях промышленности. Таким образом, борьба с избыточным железом в хозяйственно-бытовых водопроводах является постоянной технологической, экономической, экологической и социальной проблемой. [4-8].

Для очистки воды от примесей железа, как правило, используют химические и механические методы [7]. А между тем к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по влиянию магнитного поля на физико-химические свойства воды. В результате магнитной обработки в ней увеличивается скорость химических реакций и кристаллизации растворенных веществ, интенсифицируются процессы адсорбции, ускоряется коагуляция примесей и выпадение их в осадок и т.д.

Магнитная обработка в ряде случаев повышает эффективность использования воды или различных растворов и смесей на её основе в различных технологических процессах, в терапевтических целях, а также используется для очистки воды от примесей [9]. Сейчас выпускаются различные магнитные фильтры для очистки воды, но они не решают проблему очистки воды от примесей железа в промышленных масштабах.

Железо в природных водах может находиться в виде двух- и трехвалентных ионов, коллоидов органического и неорганического происхождения, таких как $Fe(OH)_3$, FeS, $Fe(OH)_2$, комплексных соединений с гуматами и фульвокислотами, а также в виде тонкодисперсной взвеси [4,7]. Все эти примеси представляют собой пара- и ферромагнетики, а вода – диамагнетик. Поэтому для разделения воды и примесей железа можно использовать градиентные магнитные поля. Источниками этих полей могут служить постоянные магниты, поэтому эксплуатация очистных сооружений на их основе будет достаточно экономной. При определенной конфигурации магнитной системы для удаления из воды ионов железа можно использовать силу Лоренца. На рисунке 1 показана схема, а на рисунке 2 изображение

магнитного фильтра, который был нами опробован. В данном случае сила Лоренца не используется.

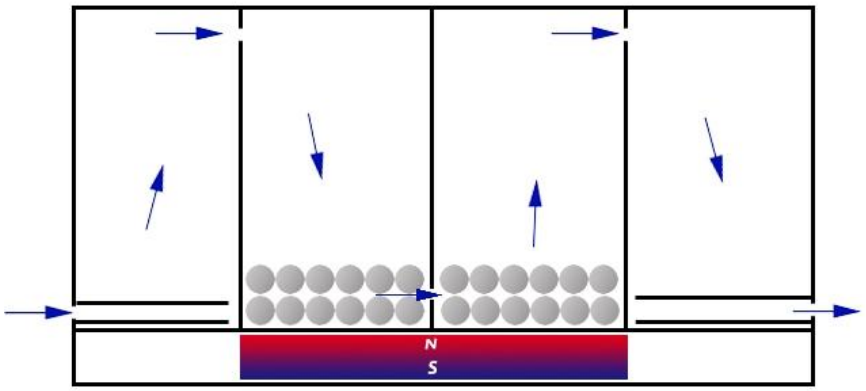


Рис. 1. Схематичное изображение конструкции магнитного фильтра.



Рис. 2. Изображение магнитного фильтра.

Через фильтр со скоростью 1,5-2,0 л/мин пропускалась вода, взятая из водозабора г. Оренбурга. Исходное массовое содержание железа в неё составляло 6 мг/л, что в 20 раз превышает ПДК. После прохождения фильтра концентрация железа уменьшается до 3-5 мг/л. Эксперименты показывают, что эффективность магнитного фильтра зависит от скорости протока воды, от величины напряженности и градиента напряженности магнитного поля, геометрии магнитной системы и потока воды. Все это указывает на возможности существенного повышения эффективности очистки воды от железа с помощью магнитного фильтра. Следует заметить, что магнитный

фильтр очищает воду и от других металлов, в частности от марганца, содержание которого в водозаборах Оренбургской области достаточно велико.

Наряду с силой Лоренца для воздействия на ионы железа (и других металлов) можно использовать электростатические поля. Но это будет приводить к повышению стоимости эксплуатации очистных сооружений. Как следует из анализа многочисленных экспериментальных данных, установка механического фильтра после магнитного (или в комплексе с ним) будет способствовать повышению степени очистки воды от многих других примесей благодаря эффектам магнитной обработки отмеченным выше.

В заключение авторы благодарят Сальникову Е.В. за определение концентрации примесей железа в воде.

Список использованной литературы

1. ***Аткинс Р.*** *Биодобавки. Природная альтернатива лекарствам. ООО «Попурри», Минск, 2004.*

2. ***Горбачев В.В., Горбачева В.Н.*** *Витамины. Макро- и микроэлементы. Справочник. Книжный Дом Интерпрессервис, Минск, 2002.*

3. ***Казьмин В.*** *Йод и железо для вашего здоровья. Изд. БАРОпресс, Ростов-на-Дону, 2005.*

4. ***Кульский Л.А.*** *и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть 2. Изд. «Наукова думка», Киев, 1980.*

5. ***Николадзе Г.И.*** *Обезжелезивание природных и оборотных вод. Стройиздат, Москва, 1978.*

6. ***Рабинович В.А., Хавин З.Я.*** *Краткий химический справочник. Изд. «Химия», Санкт-Петербург, 1994.*

7. ***Самойлов И.В.*** *Как очистить воду. Изд. «Феникс», Ростов-на-Дону, 2000.*

9. ***Помазкин В.А.*** *Неспецифические воздействия физических факторов на объекты биотехносферы. Изд. Оренбургского гос. ун-та, Оренбург, 2001, 340 с.*

ПРАКТИКУМ ПО ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Никиян А.Н., Алиджанов Э.К., Летута С.Н.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Развитие современных нанотехнологий требует интеграции знаний и навыков из многих естественнонаучных дисциплин. При организации мультидисциплинарного фундаментального образования, сочетающего серьезную подготовку в области физики, химии, биологии, возникает необходимость создания оригинальных спецкурсов и спецпрактикумов. На физическом факультете ОГУ в рамках образовательной программы «Биохимическая физика» был разработан достаточно обширный спецпрактикум – «Методы зондовой сканирующей микроскопии в биофизике», ориентированный на получение знаний и навыков практической работы в области нанобиотехнологий. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — один из важнейших современных методов исследования морфологии и локальных свойств биологических объектов на клеточно-молекулярном уровне /1/. Все вышесказанное обуславливает актуальность изучения данного курса студентами естественнонаучных специальностей.

Цикл работ состоит из четырех основных разделов:

1) подготовка объектов исследования;

2) исследование морфологии и физико-химических свойств объектов на микро- и нано- уровне;

3) манипулирование нанообъектами и их модификация;

4) формирование структур заданной архитектуры и создание на их базе прототипов различных функциональных устройств.

Используя методы контактной и полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), АСМ и СТМ спектроскопии, а также СТМ нанолитографии, студентами выполняются работы по исследованию процесса самосборки кластеров эндометаллофуллеренов, изучению морфологии пленок благородных металлов, нанесенных магнетронным распылением на различные подложки. Также изучаются механические свойства биоструктур различного уровня организации. Так с использованием АСМ охарактеризован характер контакта углеродных наноматериалов с клетками *Escherichia coli* и оценены последствия подобного взаимодействия. Показано, что контакт одностенных углеродных нанотрубок с поверхностью модельного микроорганизма носит вероятностный характер и не сопровождается изменением морфологии и жизнеспособности бактериальных клеток. Установлено повреждение поверхностных структур и обусловленная этим гибель *Escherichia coli* при их контакте с С60-фуллеренами, функционализированных аминными группами.

Контактная АСМ позволила наблюдать тонкие изменения клеточной стенки бактериальных клеток при воздействии антимикробных пептидов – нового класса природных антибиотиков. Так на рисунке показана поверхность

клетки после обработки антибиотиками двух различных типов. При одинаковой концентрации, соответствующей минимальной ингибирующей концентрации на фоне изменения морфологических характеристик микроорганизмов, было обнаружено также образование нано- и микро-размерных пор. Анализ шероховатости клеточной стенки указывает на значительный рост среднеквадратической шероховатости клеток опытной группы по сравнению с интактными клетками.

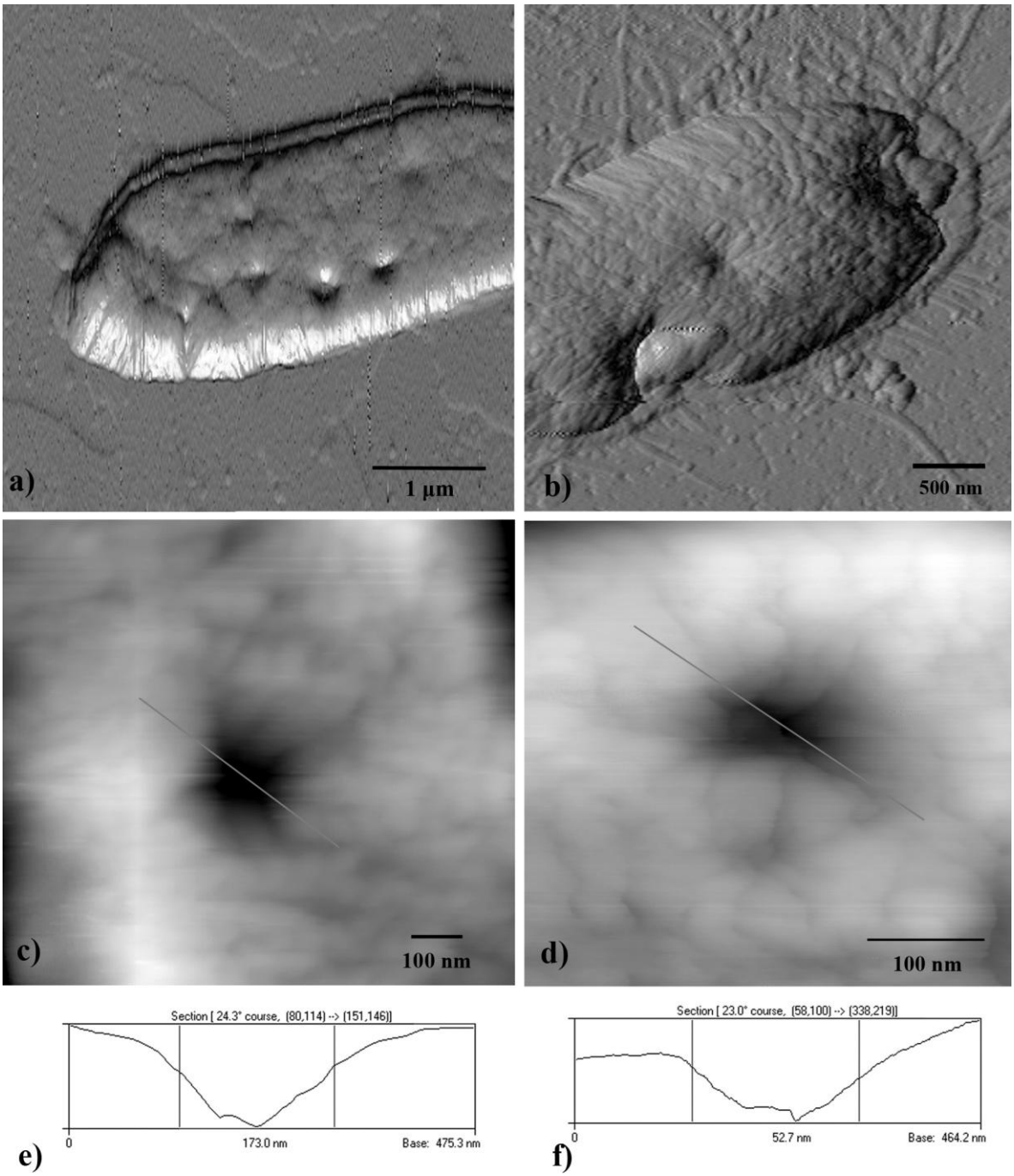


Рисунок 1- Сравнительные изображения бактериальных клеток *E.coli*, обработанных тромбоцитарным катионным белком (a) и магаинином 2 (b), 2D-изображения пор на поверхности клеток (c и d соответственно) и профили их поверхности (e и f).

Еще одна возможность использования АСМ при проведении микробиологических исследований связана со специфическим «маркированием» поверхности микрообъектов, позволяющим идентифицировать их в ассоциациях сложного компонентного состава. Для реализации обозначенного подхода нами предложено использование коньюгатов наночастиц коллоидного золота с антителами или протеином А, позволяющим детектировать образование комплексов «антиген-антитело». Морфометрический анализ стафилококков до и после взаимодействия с конъюгатами наночастиц коллоидного золота указывает на существенные различия в размерах и шероховатости клеточной стенки.

Список литературы

1. ***Evangelista,V.***, *Barsanti, L., Passarelli, V. and Gualtieri, P. From Cells to Proteins: Imaging Nature across Dimensions. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Italy, 2005. - 479 p.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО СЛОЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Русинов А.П., Студеникин А.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Последние десятилетия ознаменовались значительным интересом исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктур. К настоящему времени разработан ряд эффективных методов создания наноструктур, в их числе методы, основанные на принципе самоформирования. Одним из перспективных материалов для создания наноструктур на основе самоформирования является пористый оксид алюминия, отличительная его особенность – возможность синтеза пористой структуры с высокой степенью упорядоченности пор.

Как показано в многочисленных работах [1-5] образование пор в пленке анодированного алюминия это комплексное явление и представляет собой синтез многих физических процессов. Несмотря на то, что по многие их этих процессов достаточно хорошо изучены, можно все же констатировать, что удовлетворительной теории описывающей все аспекты процесса образования пор в анодном оксидном слое пока не предложено.

Наиболее подробно изучен и не вызывает сомнений химический аспект реакции, т.е. собственно окисление алюминия, как химическая реакция.

Однако для объяснения порообразования в слое пористого оксида алюминия крайне важен учет пространственного распределения реагентов этой реакции, и описание механизма транспорта реагентов через оксидный слой. Как показано в литературе [2-3] наиболее подвижными в оксидной матрице являются ионы алюминия, которые диффундируют к поверхности оксидного слоя. Диффузия ионов кислорода происходит со значительно меньшими скоростями, поэтому область образования новых слоев оксида расположена вблизи границы «оксидная пленка-электролит».

В предлагаемой нами математической модели описание ионного транспорта через пленку планируется проводить с использованием формализма кинетического уравнения Фоккера-Планка для процессов переноса в поле некоторых внешних сил. Общий вид уравнения записывается как:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\operatorname{div}\ b\mathbf{F}\,\rho(\mathbf{r},t) - D\operatorname{grad}\rho(\mathbf{r},t)\ , \qquad (1)$$

где $\rho(\mathbf{r},t)$ – плотность вероятности распределения ионов, b – коэффициент, D – коэффициент диффузии, а в качестве внешней выступает сила электростатического взаимодействия иона алюминия с внешним электрическим полем $\mathbf{F} = 3e\mathbf{E}$, где напряженность поля в оксидном слое определяется его толщиной h и приложенным напряжением U, $\mathbf{E} = U/h$.

В общем случае необходимо решать систему уравнений для ионов алюминия и кислорода одновременно, однако, учитывая значительную разницу в подвижности этих ионов, мы ограничимся только решением уравнения для ионов металла с граничным условием черной сферы на поверхности «оксидная пленка-электролит» отвечающим процессу:

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3,$$

что приводит к увеличению объема оксида (утолщению оксидной пленки). Используя аналогию с уравнением неразрывности можно показать, что увеличение объема оксида алюминия будет пропорционально потоку ионов металла в данной локальной области:

$$dV = C\,\mathbf{j}_n\,dt = C\ \operatorname{grad}\rho_{\ n}\,dt\,.$$

Используя данный подход можно сравнительно просто описать процесс анодирования алюминия в «слабых» электролитах, т.е. в электролитах, не растворяющих оксидный слой.

Будем рассматривать полубесконечный слой металла с ровной границей, покрытый некоторым начальным слоем окисла толщины d_0 (рис. 1).

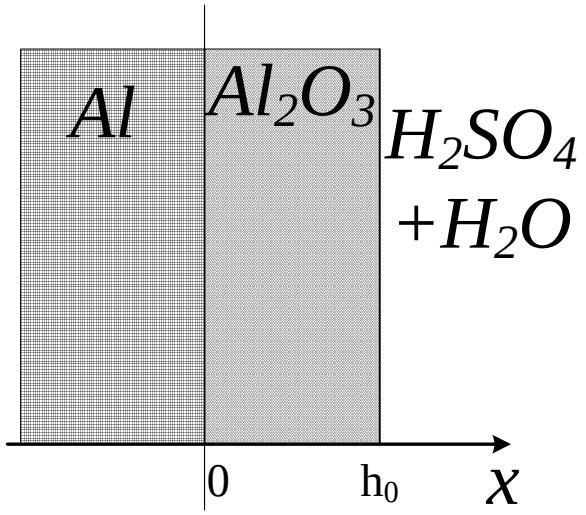


Рис. 1. Анодирование в слабом электролите

При этом задача становиться одномерной, и для простоты анализа роста оксидной пленки можно систему отсчета связать с границей раздела «металл-оксидная пленка» (чтобы не учитывать отдельно движение границ «металл-оксидная пленка» и «оксидная пленка-электролит») тогда можно записать исходное уравнение как:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(b\,3e\,E(t)\,\rho(x,t) - D\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right), \qquad (1')$$

где напряженность поля в оксиде $E(t) = U_0/h(t)$ определяется напряжением анодирования U_0 и толщиной оксидной пленки:

$$h(t) = h_0 + \int_0^t \operatorname{grad}\rho\,(h(t),\tau)\,d\tau \qquad (2)$$

и начальные и граничные условия:

$$\rho(x,0) = n\theta(x)\,,\ \rho(0,t) = n\,,\ \rho(h,t) = 0\,,$$

где n – некоторая эффективная концентрация ионов в металле, h – толщина пленки.

Решение этого уравнения сравнительно просто получить численными методами, однако возможно и его аналитическое решение в квазистационарном приближении для случая, когда скорость установления равновесного распределения $\rho(x,t)$ много больше, чем скорость роста толщины оксидной пленки $d(t)$.

В этом случае для некоторого $d(t)$ $\partial\rho/\partial t = 0$, следовательно:

$$b3eE(t)\,\rho(x,t) - D\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t) = \text{const} = C_1.$$

Решение этого уравнения в общем виде:

$$\rho(x,t) = \frac{C_1}{b3eE(t)} + C_2 \exp\left(\frac{b3eE(t)\,x}{D}\right).$$

И с учетом граничных условий:

$$\rho(x,t) = n\,\frac{1-\exp\left(\dfrac{b3eE(t)\;\;x-d(t)}{D}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{b3eE(t)\,d(t)}{D}\right)}. \qquad (3)$$

Учет зависимости $E(t) = U_0/h(t)$ позволяет еще упростить выражение:

$$\rho(x,t) = n\,\frac{1-\exp\left(\dfrac{b3eU_0\;\;x/h(t)-1}{D}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{b3eU_0}{D}\right)}. \qquad (3')$$

Моделирование распределения ионов в оксидном слое на основе этого выражения показывает, что за форму распределения ионов алюминия в пленке отвечает, в первую очередь, соотношение $b3eU_0$ к D. При $b3eU_0 < D$ имеет место линейное распределение реагента по слою отвечающая случаю обычной, фиковской диффузии, а при $b3eU_0 \geq D$ распределение искажается (рис. 2) из-за ускорения процесса переноса электрическим полем.

Очевидно, что в пленке оксида алюминия при анодировании $b3eU_0 >> D$ и распределение ионов ближе к кривой (4).

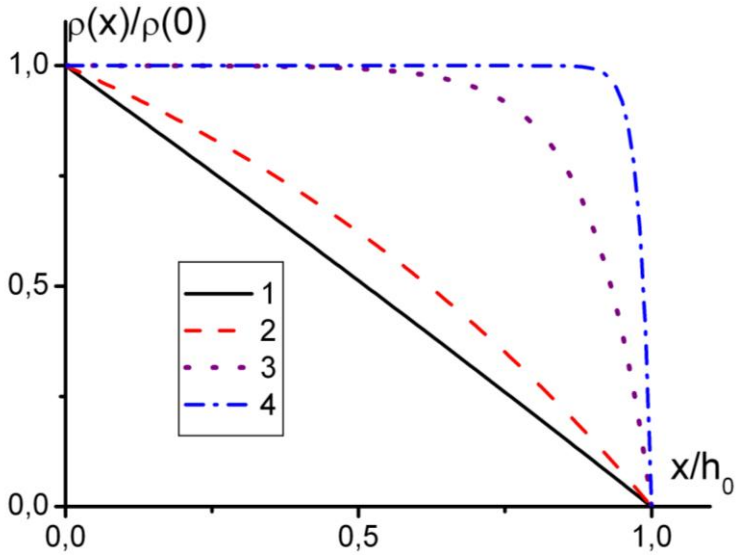


Рис. 2. Распределение ионов в оксидном слое при соотношениях $b \cdot 3e \cdot U_0 / D$ равном 0,1 – (1); 1 – (2); 10 – (3); 100 – (4)

Из выражения (3') можно найти $\operatorname{grad} \rho(x,t)$ и, соответственно, поток ионов металла на границе «оксидная пленка-электролит», как функцию от толщины пленки:

$$j(t) = -\frac{nb3eU_0}{Dh(t)} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{b3eU_0}{D}\right)}. \qquad (4)$$

Окончательно решая простое дифференциальное уравнение:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \gamma \left| j(t) \right| = \gamma \frac{nb3eU_0}{Dh(t)} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{b3eU_0}{D}\right)} \qquad (5)$$

с начальным условием $h(0) = h_0$ получаем итоговый результат:

$$h(t) = \sqrt{h_0^2 + \frac{2\gamma nb3eU_0 t}{D\left[1-\exp\ -b3eU_0/D\right]}}, \qquad (6)$$

где γ – некоторый размерный коэффициент.

Очевидно, что в силу сделанных ограничений данная формула применима только на начальном этапе кинетики формирования пленки, т.к. коэффициент свободной диффузии ионов металла на порядки меньше, чем их вынужденная диффузия за счет внешнего поля. Учитывая этот факт, можно приближено считать, что в асимптотике рост толщины пленки останавливается. Более строгий и реалистичный ответ получается при решении уравнений (1')-(2) численно. В этом случае можно оценить толщину анодного слоя и время анодирования.

Предложенный подход не подходит для описания процесса образования ***пористого*** оксидного слоя. Согласно литературным данным образование пор

имеет место только в оксид-растворяющих электролитах. Таким образом, при нахождении величины анодного слоя необходимо учитывать процесс растворения оксида. В нашей модели предлагается считать скорость растворения оксида в некоторой локальной области пропорциональной мощности тока анодирования, т.е. квадрату потока ионов в данной области, т.о. рост оксидного слоя будет писываться уравнением:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \gamma \left| j(t) \right| - \upsilon \, j(t)^2 , \qquad (7)$$

где υ - коэффициент растворения оксида алюминия током анодирования, начальное условие $h(0) = h_0$.

При анализе роста поры не подходит и одномерное представление геометрии задачи, очевидно, что в силу нелинейности уравнения (7) и предполагаемой неоднородности начальных условий (для образования пор необходимо наличие дефектов, неоднородностей оксидного слоя) задача может быть описана только в трехмерном пространстве. Для этого в модель (рис. 1) введем оси OY и OZ в плоскости границы раздела «металл-оксидная пленка». Тогда основное уравнение примет вид:

$$\frac{\partial \rho(x,y,z,t)}{\partial t} = -\operatorname{div}\ 3be\mathbf{E}(t)\,\rho(x,y,z,t) - D \operatorname{grad} \rho(x,y,z,t) \ , \qquad (8)$$

начальные и граничные условия:

$$\rho(x,y,z,0) = n\theta(x), \ \rho(0,y,z,t) = n, \ \rho(h,y,z,t) = 0,$$

где n – некоторая эффективная концентрация ионов в металле и h – толщина пленки.

Решая данное уравнение нам необходимо получить поток ионов алюминия на границе «оксидная пленка-электролит»:

$$\mathbf{j}(y,z,t) = \operatorname{grad} \rho(x = h(t), y, z, t) , \qquad (9)$$

и профиль оксидной пленки определяется из уравнения:

$$\frac{dh(y,z,t)}{dt} = \gamma \left| \mathbf{j}_n(y,z,t) \right| - \upsilon \, \mathbf{j}_n(y,z,t)^2 . \qquad (7')$$

Решение систем уравнений (8), (9), (7') возможно только численными методами, что и планируется выполнить в дальнейшем.

Для экспериментального изучения процесса анодирования нами использовалась электролитическая ванна с плоскими свинцовыми электродами, термостатированием и механизмом перемешивания электролита. Наилучшие характеристики образцов получены при использовании в качестве электролита 20% водного раствора H_2SO_4 и температуре анодирования 0-7 ^oC.

В качестве исходного материала для приготовления образцов использовались листовой алюминий (марка А95, толщина 1 мм) и алюминиевая фольга (сплав А99, толщина 40 мкм).

Все образцы перед анодированием проходили подготовку включающую в себя отжиг в муфельной печи при температуре 400-500 ^oC, химическую очистку поверхности алюминия от внешних загрязнений и оксидной пленки в растворе $NaOH$, химическое полирование и осветление образца в растворе содержащем 65% ортофосфорной кислоты, 25% серной кислоты и 10% азотной кислоты.

Процесс анодирования проводился при постоянной плотности тока в режиме двухстороннего анодирования с использованием двухэлектродной и трехэлектродной схем. Плотность тока для различных образцов варьировалась в пределах 1-10 А/дм^2, при этом напряжение измерялось цифровым осциллографом и составляло 10-20 В. При анодировании листового алюминия время анодирования составляло 20-120 минут, при этом получались оксидные пленки толщиной около 5-70 мкм с каждой стороны образца.

На образцах из алюминиевой фольги нами был реализован режим сквозного анодирования. Время анодирования при этом составляло от 10 до 40 минут в зависимости от плотности тока. В подобном режиме образуется однородная полупрозрачная пористая пленка оксида толщиной около 50-60 мкм обладающая некоторыми преимуществами перед матрицей из оксидного слоя на поверхности металла. В частности, это прозрачность матрицы, позволяющая проводить оптическое инициирование и регистрацию люминесцентного отклика с разных сторон образца.

Проанодированные образцы подвергаются химическому травлению в водном растворе Cr_2O_3 при температуре 50-60 ^oC в течение 3-5 минут, что позволяет увеличивать диаметр полученных пор. Травление в течение 20-30 минут приводит к полному растворению оксидной пленки, этот метод используется для исследования рельефа поверхности металла под оксидным слоем.

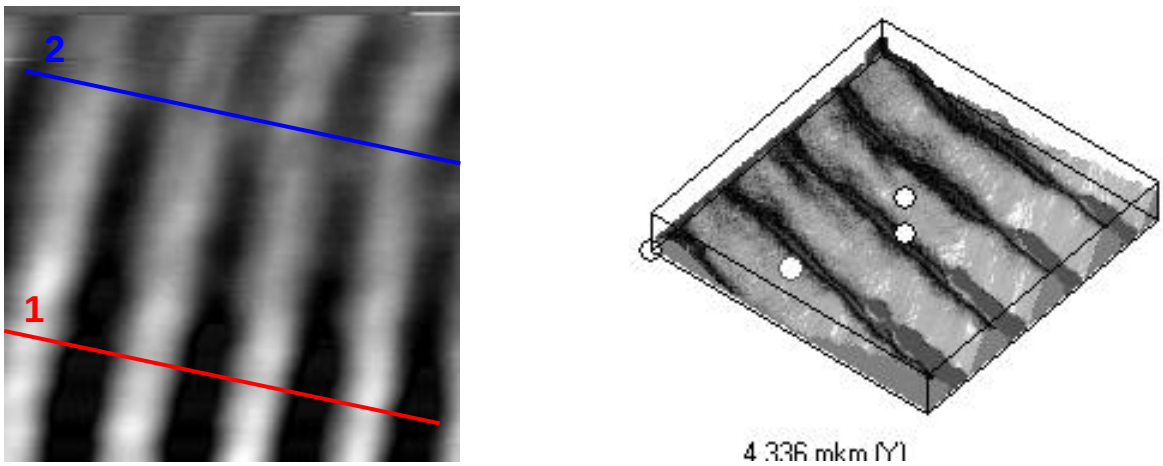


Рис. 4. Поверхность алюминия после удаления анодного слоя при параметрах анодирования: плотность тока – 400 мА, время анодирования– 10 мин. Размер скана - 4,3 мкм

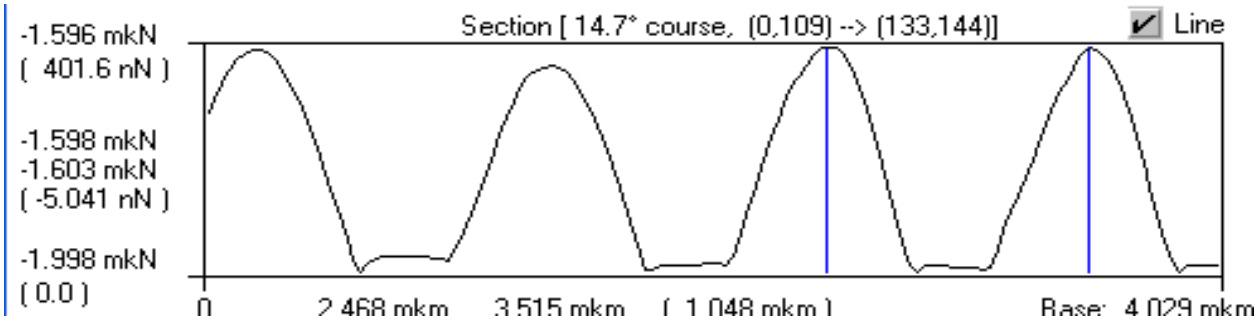


Рис. 5а. Профиль поверхности алюминия после удаления анодного слоя при параметрах анодирования: плотность тока – 400 мА, время анодирования – 10 мин. Сечение 1

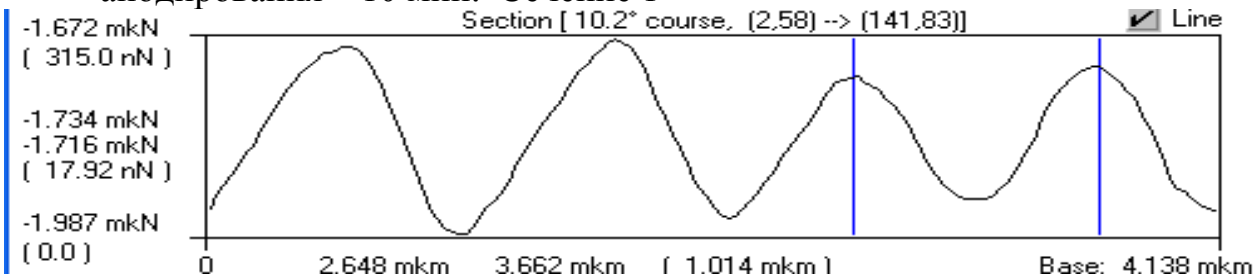


Рис. 5б. Профиль поверхности алюминия после удаления анодного слоя при параметрах анодирования: плотность тока – 400 мА, время анодирования – 10 мин. Сечение 2

В экспериментах по анодированию выявлено, что изменением условий подвода тока к образцу из алюминиевой фольги можно регулировать наклон пор к поверхности, вплоть до почти касательного. На рис. 4 приведены микрофотографии таких образцов и их профиль (см. рис. 5), где поверхность металла очищена химическим травлением. Хорошо видны регулярные структуры, представляющие собой одномерные рельефные решетки с плавно изменяющейся высотой и формой профиля. Рельеф представляет собой отпечаток (негатив) оксидного слоя полученного при анодировании, так что каждой «впадине» рельефной решетки изначально отвечает оксидная ячейка пористого слоя, вдоль оси которой и располагалась пора. Отсюда следует интересный вывод, что поры растут **не перпендикулярно к поверхности металла, а касательно к ней** (под очень малым углом 3-5^{o}). Это объясняется тем, что в тонком слое фольги линии плотности пока (и линии напряженности электрического поля) касательны к поверхности из-за особенностей геометрии подвода тока. Тот факт, что рост пор идет вдоль линий поля подтверждает предложенную теоретическую модель.

Для контролируемого заполнения пор полимерными макромолекулами и молекулами органических красителей предложена методика электрополевой инжекции заполнителя в поры.

Для этого пористая матрица помещается в электролитическую ячейку, состоящую из двух резервуаров, так, чтобы контакт растворов осуществлялся только через поры оксидной пленки. Так как молекулы органических красителей и многие полимерные макромолекулы в воде диссоциируют на ионы, то помещая раствор заполнителя в один резервуар и включая, через

соответствующие электроды, между резервуарами напряжение нужного знака, получаем интенсивный поток ионов красителя (или ионизированных макромолекул) в поры оксидной матрицы.

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы

1. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. – М: Машиностроение, 1968, 157 с.

2. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М: Машиностроение, 1988, 224 с.

3. Su ZX, Zhou WZ. Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. Adv Mater 2008;20(19):3663–7.

4. Sample C., Golovin A.A., "Formation of porous metal oxides in the anodization process" PHYSICAL REVIEW E74, 041606, 2006.

5. O. Jessensky, F. Muller and U. Gosele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 1173

6. А.Б. Альшин, Е.А. Альшина, А.Г. Лимонов Двустадийные комплексные схемы Розенброка для жестких систем. // ЖВМиМФ, 2008, том 48, №11

7. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., и др. Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния, ДАН, 2004, т.396, N6, с. 1-4.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ШАРОШЕК БУРИЛЬНЫХ ДОЛОТ

Рябинина О. Н.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Перспективным направлением в совершенствовании шарошечных бурильных долот является применение в опорах шарошек подшипников скольжения, вместо используемых в настоящее время подшипников качения. В связи с этим как в нашей стране, так и за рубежом ведутся интенсивные исследования по разработке и выбору подшипниковых материалов, созданию новых конструкций подшипников скольжения и опор шарошек с их применением.

Успешное развитие этого направления предполагает комплекс научно-исследовательских работ по созданию, выбору и промышленному опробованию износостойких материалов, удовлетворяющих условиям работы опоры шарошки на забое.

Институтом проблем материаловедения АН Украины на основе лабораторных и стендовых исследований большого числа различных износостойких пар трения и поисковых опытов по созданию материалов разработаны и рекомендованы для промышленного опробования новые подшипниковые композиционные материалы.

Результаты стендовых исследований показали, что долговечность подшипников из композиционных материалов возрастает в кратное число раз по сравнению с подшипниками, применяемыми в настоящее время в долотах серии АН. Промышленную проверку эксплуатационных свойств пары трения, разработанной на основе композиционных материалов, проводили на опытных образцах долот.

Опытные долота анализировали на износ его отдельных элементов. Из рис. 1 можно заключить, что вооружение опытных долот работоспособно. Исключением является полный износ зубьев вершины и катастрофический износ зубьев третьего ряда (от вершины) первой шарошки.



Рис. 1. Характерный вид износа вооружения шарошек долота Э56.

Существенный износ (разрушение) зубьев выявлен также на третьем ряду от вершины третьей шарошки. Из 16 зубьев сломаны 9, а остальные сколоты и сильно изношены. Учитывая, что указанный износ повторяется в обоих отработанных долотах, следует пересмотреть конструкцию вооружения долота

2АН269, 9СЗГ с точки зрения распределения нагрузок на указанные венцы зубьев и степень перекрытия ими забоя.

Радиальный люфт в опоре шарошек достигал 4 мм, но шарошки, кроме одной в долоте №1, вращались на подшипниках плавно, без заклинивания. Струйные насадки износа не имели и сохранились в своих гнездах. Уплотнительные манжеты в виде металлического кольца остались только на двух лапах, на других - отсутствовали совсем. Резиновые колпачки, предназначенные для выравнивания давления в системе подачи смазки в опору долота, разрушены и с наружной стороны забиты породой. Смазка в опорах шарошек и маслокарманах не сохранилась.

Износ опор шарошек исследовали после разборки долота. Для разборки выфрезеровывали замковый палец и извлекали из опоры шары. При вскрытии опор установлено следующее: сколы и разрушения шаров отсутствуют, диаметр шаров практически не изменился. Вид износа цапфы приведен на рис. 2, из которого видно, что поверхность шарикового подшипника имеет характер усталостного выкрашивания, а рабочие поверхности подшипника скольжения - вид абразивного изнашивания.

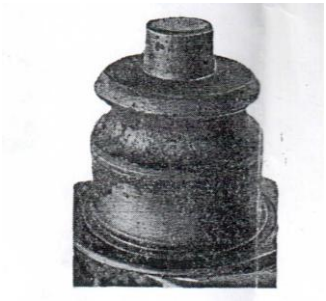


Рис. 2. Характерный вид износа цапфы долота Э56.

Анализ изнашивания деталей осевого упора показывает, что наплавка стеллита на торце цапфы работала удовлетворительно, а подпятник, запрессованный в дно полости шарошки, в пяти случаях из шести разрушен. При этом, естественно, всю осевую нагрузку на цапфу воспринимал шариковый подшипник. Кроме того, продукты разрушения подпятника в виде зерен с высокой твердостью попадали на рабочие поверхности других подшипников и способствовали их преждевременному износу. В частности, продукты разрушения пяты и следы их отрицательного действия обнаружены на рабочих поверхностях малого подшипника скольжения.

Подшипники скольжения из композиционных материалов, впервые опробованные в промышленных условиях, показали удовлетворительные результаты. Следы схватывания и задиры на рабочих поверхностях отсутствовали. Более того, выявлена способность пластичной матрицы «вбирать в себя» продукты износа и абразивные частицы.

Разработка эффективных методов получения антифрикционных износостойких материалов, в частности для опор скольжения шарошечных бурильных долот, является актуальной проблемой. Композиционный антифрикционный материал, разработанный в Институте проблем материаловедения АН Украины для этих целей, обладает высокой работоспособностью,

однако технология его изготовления относительно сложна и трудоемка [1].

Мы изучили возможность использования электроразрядного спекания (ЭРС) для изготовления материалов этого класса, поскольку данный метод не требует применения специальных газовых сред и дорогостоящих флюсов.

Спекание производили при помощи пульсирующего электрического тока с частотой переменной составляющей 2-6 тыс. Гц, который пропускали через предварительно спрессованное и уплотненное изделие под давлением 3-8 Мн/м2, на установке, изготовленной в ИПМ АН Украины. Спекали в течение короткого промежутка времени за счет интенсивного выделения большого количества тепла при ионных столкновениях в межчастичной среде и на поверхности частиц [2-4]. Величина прикладываемого при этом давления определялась природой спекаемого объекта.

Для изготовления исследуемых материалов использовали порошок бронзы БрО10 с дисперсностью частиц 160 мкм, гранулы твердых сплавов - сормайта и стеллита, плакированных бронзой, в виде трех фракций - мелкой, средней и крупной. Содержание гранул твердых сплавов в материале составляло от 40 до 60%.

Для спекания материалов применяли матрицу, изготовленную из асбестоцемента. Пуансонами-электродами служила сталь 3Х2В8Ф, покрытая графитной смазкой. Трибометрические характеристики и износостойкость исследуемых материалов определяли при трении без смазки на машине трения М-22М, скоростях скольжения 0,75-6 м/с и ступенчатом нагружении по 0,1 МПа через промежутки времени, в течение которых стабилизируются температура и сила трения. В качестве контртел использовали ролики диаметром 40 мм, изготовленные из стали Р18 (HRC 60-62) .

Механические и трибометрические свойства исследуемых материалов сравнивали со свойствами оловянной бронзы БрО10. Результаты исследования свидетельствуют о том, что изготовленные ЭРС материалы бронза - стеллит и бронза - сормайт обладают в 1,5-2 раза более высоким пределом прочности, чем бронза БрО10.

При испытаниях по определению трибометрических свойств преимущество бронзы - стеллита и бронзы - сормайта, изготовленных ЭРС, наиболее четко проявилось при повышенных скоростях скольжения - выше 4 м/с. Так, при скорости скольжения 6 м/с коэффициент трения и суммарный износ контртела и материала с наполнителями меньше, а несущая способность примерно вдвое больше, чем у бронзы БрОl0 (см. таблицу).

Результаты исследования изучаемых материалов

Наименование материала	Содержание наполнителя, %	Размер частиц, мкм	Износ материала, мкм/см, при скорости скольжения, м/с		Износ контртела, мг/км, при скорости скольжения, м/с		Коэффициент трения при скорости скольжения, м/с		Предельная нагрузка, Мн/м², при скорости скольжения, м/с	
			0,75	6	0,75	6	0,75	6	0,75	6
Бронза — сормайт	40	0,3—0,6	290	25	55	10	0,31	0,21	44	10
		0,6—1,25	250	15	45	4	0,3	0,24	40	9
		1,25—3	210	10	37	2	0,28	0,26	46	10
	50	0,3—0,6	230	30	48	6	0,3	0,26	42	7
		0,6—1,25	210	25	48	3	0,35	0,27	40	8
		1,25—3	180	20	39	4	0,3	0,28	44	10
	60	0,3—0,6	190	30	18	1	0,35	0,26	45	9
		0,6—1,25	160	25	23	2	0,36	0,29	46	10
		1,25—3	150	30	32	4	0,37	0,33	46	12
Бронза — стеллит	40	0,3—0,6	323	50	32	4	0,34	0,3	43	10
		0,6—1,25	280	16	45	7	0,37	0,26	42	7
	50	0,3—0,6	280	25	24	1	0,23	0,22	40	6
		0,6—1,25	100	15	29	1	0,31	0,29	45	10
Бронза БрО10	—	—	160	90	27	6	0,35	0,38	35	5

Наблюдения за процессом трения и состоянием рабочих поверхностей показали, что существенное снижение износа и коэффициента трения при повышенной скорости скольжения этих материалов связано с образованием на поверхностях трения вторичных структур - окислов - в результате повышения температуры в зоне трения более 250 ^{o}C. В этом случае размеры фракций наполнителя и его содержание не оказывают существенного влияния на характеристики трения и изнашивания.

При малых скоростях скольжения - 0,75-2 м/с, в случае отсутствия вторичных структур, суммарный износ материала и контртела снижается с увеличением размера фракций и содержания наполнителя примерно вдвое при некотором увеличении коэффициента трения (таблица). При трении со смазкой несущая способность материала бронза-сормайт при скорости скольжения 6 м/с достигает 65-70 Мн/м^2. (650700 кгс/см^2), что в 2,5 раза превышает несущую способность бронзы БрОl0.

Выводы

1. Спеченные антифрикционные материалы бронза - стеллит и бронза - сормайт, изготовленные ЭРС, обладают более высокими трибометрическими свойствами и износостойкостью, чем бронза БрО10.
2. В условиях трения без смазки преимущества материалов бронза - стеллит и бронза - сормайт наиболее четко проявляются при повышенных скоростях скольжения (более 4м/с).

При трении со смазкой несущая способность материала бронза-сормайт в 2,5 раза превышает несущую способность бронзы БрО10.

3. Композиционные материалы в состав которых входят износостойкие зерна, равномерно распределенные в пластичной матрице, обладающей свойствами твердой смазки, могут быть использованы как подшипниковые материалы в шарошечных долотах.

4. Испытание опытных образцов долот с подшипниками скольжения из композиционных материалов показало, что такие долота обеспечивают по сравнению с серийными двухкратное увеличение проходки при одновременном повышении механической скорости бурения.

Список литературы

*1. **Заболотный Л. В. Сейфи Р. Н. Климанов А. С. Губарев А. С.** Разработка и исследование композиционных материалов для опор шарошечных бурильных долот. - Технология и организвция производства, 1975, №9, с.69.*

2. Пат. 14573 (Яп.) Метод спекания / Иноуэ Киеси. - Опубл. 1.9.68.

*3. **Иноуэ Киеси, Исияма Масааки.** Электроискровое спекание твердых сплавов. - Киндзоку (Metals), 1967, 37, №7, с. 77-81.*

*4. **Федороченко И. М., Буренков Г. Л., Райченко А. И., Хриенко А. Ф.** Сплавообразование при электроразрядном спекании порошковых смесей. - ДАН СССР, 1976, 227, №4, с.844*

СРАВНЕНИЕ КЛАССИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗА СЧЕТ ИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Савельев А.М., Корюкин С.И., Синицын А.А.
Вологодский государственный технический университет, г. Вологда

В последнее время проявляется значительный интерес к развитию нанотехнологий и возможностям их применения в различных отраслях человеческой деятельности. Предполагается, что нанотехнологии станут основной технологического уклада 21 века и позволят совершить уже в ближайшем будущем скачок в развитии энергетики, микроэлектроники, связи, биотехнологии, в создании новых материалов. Синтез наночастиц может производиться различными способами: газофазным, плазмохимическим, механохимическим, детонационным, осаждением из коллоидных растворов и др. [1-3]. Газофазный синтез основан на испарении материала при нагреве в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Существуют разнообразные варианты газофазного синтеза в зависимости от способа подачи материала и подвода энергии к зоне испарения. Материал может испаряется из тигля, может вводится в зону нагрева в виде проволоки, металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через материал, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты. Для испарения материала могут также применяться электронно-лучевой нагрев, лазерный фотолиз, дуговой разряд в плазме. По-разному может быть организована и начальная стадия конденсации – процесс нуклеации. Это может быть либо гомогенная нуклеация либо нуклеация на специальных центрах – атомах или молекулах примесей или ионах, вводимых в систему за счет действия ионизирующего излучения или протекания хемоионизационных реакций [4-7]. В последнем случае, по-видимому, более правильно говорить не о газофазном способе, а о некоем симбиозе газофазного и плазмохимических способов синтеза наночастиц.

Надо отметить, что с явлением образования при конденсации сильно пересыщенного или сильно переохлажденного пара частиц малых субмикронных размеров исследователи были знакомы еще задолго до появления самого термина “нататек” [8-10]. В основе этого явления лежит хорошо известная закономерность - уменьшение размера частиц конденсированной фазы с увеличением пересыщения, обусловленная тем, что скорость нуклеации возрастает быстрее, чем первая степень пересыщения, в то время, как скорость поверхностного роста приблизительно пропорциональна пересыщению [10].

Создание эффективных установок газофазного синтеза предъявляет высокие требования к качеству и точности кинетических моделей, описывающих образование и рост наночастиц. В прошлом были созданы классические теории нуклеации, такие, как теория Фольмера, Беккера-Деринга

и Френкеля-Зельдовича, базирующиеся на стационарности распределения частиц с размером, меньше чем ядро нуклеации. Если рабочий процесс в установке газофазного синтеза организован таким образом, что время пребывания паров в установке достаточно велико и стационарное распределение успевает сформироваться, то тогда для расчета скорости нуклеации можно использовать классическую теорию нуклеации. Однако, классические теории опираются на представление частиц как капель, обладающих поверхностным натяжением, а в случае малых ядер нуклеации такое представление, как известно, не совсем корректно и способно вызвать большую погрешность расчета скорости образования частиц. Цель настоящей работы - сопоставлении результатов расчета скорости образования частиц с помощью классической теории ион-индуцированной нуклеации и кинетической теории нуклеации. Такое сопоставление выполнено на примере ион-индуцированной H_2O/H_2SO_4 нуклеации.

С концептуальной точки зрения классические теории ион-индуцированной нуклеации строятся так же как и теории гомогенной нуклеации. Поскольку последние описаны в литературе довольно подробно (см.например [11,12]), мы остановимся здесь лишь на основных ключевых положениях. В классических теориях, согласно обшей статистической теории флуктуаций, вероятность образования кластеров заданного размера определяется изменением энергии Гиббса или, как говорят, работой их образования [12]. Работа образования нейтрального кластера не слишком малых размеров, в котором можно явно выделить поверхность равна

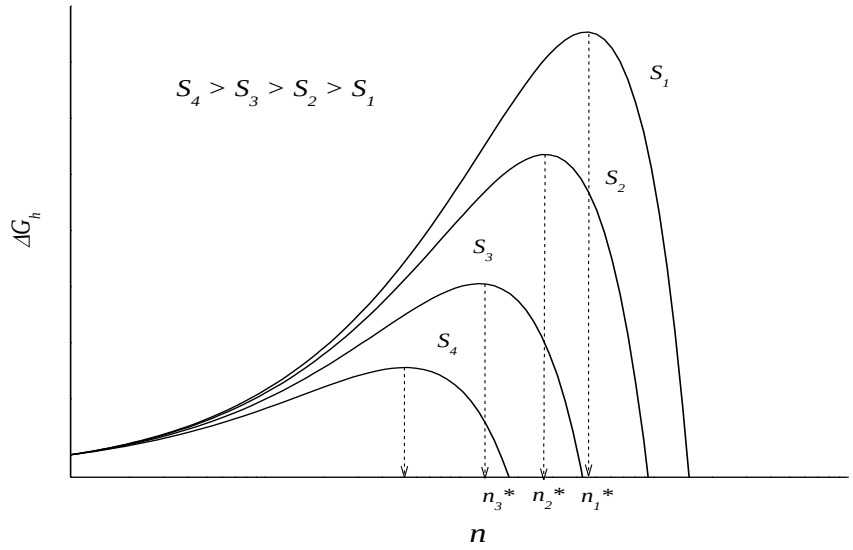
$$\Delta G_n = n\ \mu_c - \mu_v\ + 4\pi r\ n\ ^2 \sigma, \qquad (1)$$

где n - число молекул в кластере, μ_c, μ_v - химические потенциалы молекул пара в конденсированной и газовой фазах соответственно, $r\ n$ - радиус кластера, содержащего n молекул, σ - поверхностная энергия кластера. Если кластер формируется в результате ассоциирования молекул пара вокруг иона, то изменение энергии Гиббса системы при его формировании определяется с учетом изменения энергия поля иона в области пространства, в которой образуется кластер. Работа образования такого кластера равна

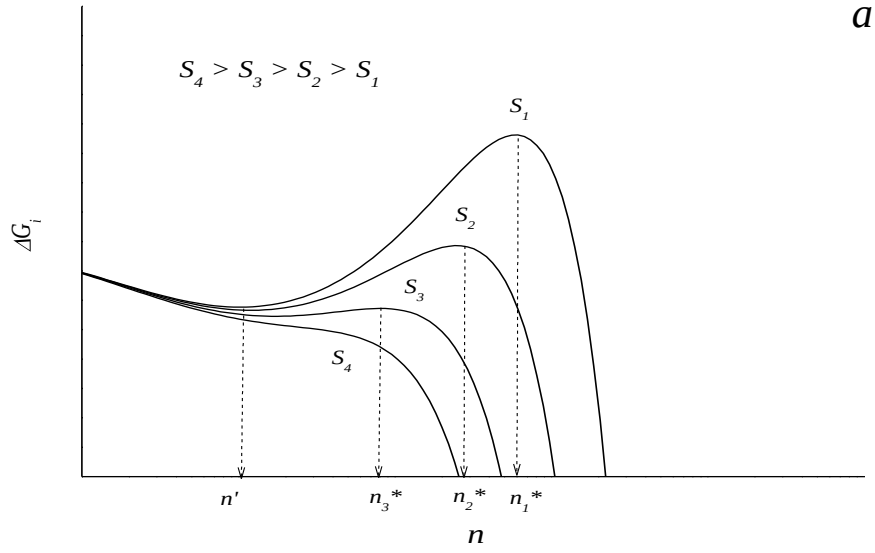
$$\Delta G_n = n\ \mu_c - \mu_v\ + 4\pi r\ n\ ^2 \sigma + 4\pi r\ n\ ^3\ W_c - W_v\ /3, \qquad (2)$$

W_c, W_v - плотность энергии поля иона в конденсированной и газовой фазах соответственно.

На рис. 1(a) показаны кривые зависимости работы образования нейтральных кластеров от размера в пересыщенном паре ($\mu_c < \mu_v$). Благодаря поверхностной энергии, на данных кривых имеется характерный максимум в точке $n = n^*$, получивший название кельвиновского барьера. Как известно, в системах с постоянными температурой и давлением процессы, сопровождающиеся ростом энергии Гиббса, переводят систему в состояние с меньшей термодинамической вероятностью и наоборот. Поэтому для кластеров с $n < n^*$ более вероятным будет распад, а не рост.



а



б

Рис 1.
Зависимость работы образования нейтральных (*а*) и заряженных (*б*) кластеров от числа молекул в кластере при различных пересыщениях *S*.

Напротив, для кластеров с $n > n^*$ процесс роста будет сопровождаться переходом системы в состояние с большей термодинамический вероятностью. Следовательно скорость нуклеации может быть определена как скорость реакции $A_{n^*} + A_1 \rightarrow A_{n^*+1}$, где A_n - условное обозначение кластера, содержащего n молекул. Для определения концентрации кластеров, содержащих n^* молекул – так называемых ядер нуклеации в классических теориях используется свойство стационарности распределения кластеров с $n < n^*$ по размерам, обусловленное доминированием распада кластеров с $n < n^*$ над их ростом. С увеличением пересыщения высота кельвиновского барьера уменьшается, тем не менее, она

всегда остается больше нуля. В противоположность этому высота кельвиновского барьера при формировании заряженных кластеров обращается в ноль при определенном конечном пересыщении (пересыщение S_4 на рис 1*б*). Это означает, что при таком предельном пересыщении рост кластеров будет превалировать над их распадом при любых n и, следовательно, стационарное распределение кластеров становится невозможным. Таким образом, в отличии от гомогенной нуклеации, классические теории ион-индуцированной нуклеации применимы лишь в случае не слишком больших пересыщений. Из рис. 1*б* также следует, что при всех пересыщениях на кривых имеется характерный минимум в точке $n' < n*$. Данный минимум соответствует образованию ион-молекулярных ассоциатов. В классических теориях ион-индуцированной нуклеации полагается, что ион-молекулярные ассоциаты образуются мгновенно. Скорость нуклеации, как и в теории гомогенном нуклеации, принимается равной скорости реакции $A_{n*} + A_1 \to A_{n*+1}$. При этом полагается, что мгновенно реализуется стационарное распределение кластеров с $n' \le n \le n*$. Кластеры с $n < n'$ отсутствуют. Энергетический барьер принимается равным разности работ $\Delta G_{n*} - \Delta G_{n'}$.

В более современных кинетических теориях ион-индуцированной нуклеации концентрация кластеров любого размера определяется из решения системы кинетических уравнений, которые в общем случае описывают следующие основные процессы: 1) образование и поверхностный рост кластеров 2) коалесценция заряженных кластеров с нейтральными в случае достаточно большой концентрации последних 3) рекомбинация заряженных кластеров с ионами или кластерами противоположной полярности 4) дефрагментация кластеров на два или более фрагментов, в зависимости от энергии, сообщаемой кластеру при его возбуждении 5) энергообмен возбужденного кластера с молекулами инертного газа [12]. Необходимо остановиться на основных проблемах, которые стоят на пути создания высокоэффективных, обладающих высокой точностью моделей ион-индуцированной нуклеации. Во-первых, это отсутствие надежных данных о теплотах и энтропиях реакций с участием малых кластеров. Оценка данных величин на основе жидкокапельного представления кластеров из уравнения Кельвина-Томсона в случае малых кластеров ведет к большим погрешностям. Во-вторых, отсутствие данных о дипольных моментах кластеров и их поляризуемостях, что затрудняет определение межчастичного потенциала взаимодействия и расчет сечений столкновений кластеров. Применение для расчета сечений столкновений теории Гамахера или теории запаздывающего потенциала Лифшица справедливо только для достаточно больших кластеров. В-третьих, недостаток информации о энергиях, при которых в результате столкновений кластеров происходит их коалесценция, фрагментация или распад на отдельные молекулы. В-четвертых, отсутствие данных об эффективности поступательного, вращательного и колебательного энергообмена между возбужденными кластерами (образующимися, например, при коалесценции кластеров) и молекулами инертного газа.

Рассматривая классическую ион-индуцированную H_2O/H_2SO_4 теорию, из условия экстремальности работы образования кластеров в точках $n = n'$ и $n = n*$ можно получить следующую систему уравнений, связывающую мольную долю X серной кислоты в кластере и радиус кластера r

$$\ln\frac{P_1}{P_{1s}(T,X)} - \frac{V_1(T,X)}{V_2(T,X)}\ln\frac{P_2}{P_{2s}(T,X)} = 0, \quad \frac{V_1(T,X)}{R_0T}\left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2e^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4}\right) - \ln\frac{P_1}{P_{1s}(T,X)} = 0, \quad (3)$$

где P_1, P_2 - парциальные давления паров H_2O и H_2SO_4, $P_1(T,X), P_2(T,X)$ - равновесные давления паров H_2O и H_2SO_4 над раствором, $V_1(T,X)$, $V_2(T,X)$ - парциальные мольные объемы H_2O и H_2SO_4 в растворе, σ - поверхностное натяжение раствора, q - заряд кластера в зарядах электрона, e - элементарный заряд ε_0 - электрическая постоянная.

В рассматриваемой теории принимается, что химический состав ассоциатов $n = n'$ и ядра нуклеации $n = n*$ один и тот же. Этот состав определятся из решения первого уравнения системы (3). Второе уравнение решается относительно r. Два положительных корня этого уравнения определяют радиус ассоциатов r' и радиус ядра нуклеации $r*$. Скорость I стационарной ион-индуцированной нуклеации равна

$$I = R_{12}N^{+(-)}Z\exp\left(-\Delta G^*/kT\right), \quad R_{12} = \frac{R_{11}R_{22}}{R_{11}\sin^2\theta + R_{22}\cos^2\theta},$$

$$R_{11} = n_1 \times r*^2\sqrt{\frac{8\pi kT}{m_1}}, \quad R_{22} = n_2 \times r*^2\sqrt{\frac{8\pi kT}{m_2}},$$

$$Z = \frac{V(T,X)}{2\pi \times r*^2}\sqrt{\frac{\sigma(T,X)}{kT}\left(1 - \frac{q^2e^2}{64\pi^2\varepsilon_0\sigma(T,X) \times r*^3}\right)}$$

$$\Delta G^* = -\frac{4\pi\left(r*^3 - r'^3\right)\rho(T,X)}{3\left[(1-X)m_1 + Xm_2\right]}kT\ln S + 4\pi\sigma(T,X)\left[r*^3 - r'^3\right] + \frac{q^2e^2}{8\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r*} - \frac{1}{r'}\right)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{X}{1-X}\right), \quad S = \left(\frac{P_1}{P_{1s}(T,X)}\right)^{1-X} \times \left(\frac{P_2}{P_{2s}(T,X)}\right)^{X}$$

где $N^{+(-)}$ - концентрация положительных (отрицательных) ионов, m_1, m_2 - масса молекул H_2O и H_2SO_4 соответственно, $V(T,X)$, $\rho(T,X)$ - мольный объем и плотность раствора.

Теория нестационарной ион-индуцированной H_2O/H_2SO_4 нуклеации Лавджоя-Кертиса описывает образование в атмосфере нейтральных и отрицательно-заряженных сульфатных частиц в интервале температур 200-300K. Все частицы рассматриваются, как молекулярные или ион-молекулярные кластеры. Кластеры, содержащие определенное число молекул H_2SO_4, образуют фракцию. В общем случае число молекул H_2O в кластере не зависит от числа молекул H_2SO_4. Однако, с учетом того, что парциальное давление водяных паров в атмосфере в 10^4 раз превышает парциальное давление паров серной

кислоты, в теории Лавджоя-Кертиса полагается, что кластеры всех фракций находятся в равновесии с парами H_2O. Заметим, что данное допущение является типичным для всех моделей бинарной H_2O/H_2SO_4 конденсации, как гомогенной, так и конденсации на ионах. В такой постановке состояние кластера определятся только числом содержащихся в нем молекул H_2SO_4 - s. Среднее равновесное число молекул воды $\omega\ s$, как в нейтральном кластере, так и в отрицательном $\gamma(s)$, определяется из условия равновесия с парами H_2O. Нейтральным кластерам соответствует спектр значений s от 1 до ∞, причем значению $s=1$ отвечает гидратированная молекула серной кислоты - $H_2SO_4\ H_2O\ _{\omega(1)}$. У отрицательных кластеров s принимает все значении от 0 до ∞, значению $s=0$ соответствует ион-молекулярный ассоциат $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$.

Кинетическая схема кластеризации включает в себя следующие реакции

$$H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\omega(s)} + H_2SO_4\ H_2O\ _{\omega(1)} \rightarrow\ H_2SO_4\ _{s+1}\ H_2O\ _{\omega(s+1)},\ s=1..\infty \qquad \text{(R1)}$$

$$H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\omega(s)} \rightarrow\ H_2SO_4\ _{s-1}\ H_2O\ _{\omega(s-1)} + H_2SO_4,\ s=2..\infty \qquad \text{(R2)}$$

$$HSO_4^-\ H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\gamma(s)} + H_2SO_4\ H_2O\ _{\omega(1)} \rightarrow HSO_4^-\ H_2SO_4\ _{s+1}\ H_2O\ _{\gamma(s+1)},\ s=0..\infty \qquad \text{(R3)}$$

$$HSO_4^-\ H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\gamma(s)} \rightarrow HSO_4^-\ H_2SO_4\ _{s-1}\ H_2O\ _{\gamma(s-1)} + H_2SO_4,\ s=1..\infty \qquad \text{(R4)}$$

$$H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\omega(s)} + HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)} \rightarrow HSO_4^-\ H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\gamma(s)},\ s=2..\infty \qquad \text{(R5)}$$

$$HSO_4^-\ H_2SO_4\ _s\ H_2O\ _{\gamma(s)} + H_3O^+ \rightarrow\ H_2SO_4\ _{s+1}\ H_2O\ _{\omega(s+1)},\ s=0..\infty \qquad \text{(R6)}$$

$$H_2SO_4\ _{s_1}\ H_2O\ _{\omega(s_1)} + H_2SO_4\ _{s_2}\ H_2O\ _{\omega(s_2)} \rightarrow H_2SO_4\ _{s_1+s_2}\ H_2O\ _{\omega(s_1+s_2)},\ s_1=2..\infty,\ s_2=2..\infty \qquad \text{(R7)}$$

$$HSO_4^-\ H_2SO_4\ _{s_1}\ H_2O\ _{\gamma(s_1)} + H_2SO_4\ _{s_2}\ H_2O\ _{\omega(s_2)} \rightarrow HSO_4^-\ H_2SO_4\ _{s_1+s_2}\ H_2O\ _{\gamma(s_1+s_2)},\ s_1=1..\infty,\ s_2=2..\infty \qquad \text{(R8)}$$

Здесь R1 – реакции поверхностного роста нейтральных кластеров за счет присоединения гидратированной молекулы H_2SO_4; 2) R2 – реакции отделения молекулы H_2SO_4 от нейтральных кластеров; 3) R3 – реакции поверхностного роста отрицательных кластеров за счет присоединения гидратированной молекулы H_2SO_4; 4) R4 – реакции отделения молекулы H_2SO_4 от отрицательных кластеров; 5) R5 – реакции захвата нейтральными кластерами ион-молекулярного ассоциата $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$; 6) R6 – реакции рекомбинации отрицательных кластеров и положительных ионов H_3O^+ с образованием

нейтральных кластеров фракции $s+1$; 7) R7 – реакции коагуляции нейтральных кластеров, и 8) R8 – реакции коагуляции нейтральных и негативных кластеров.

Реакции R1-R8 не включают в себя явным образом в качестве реагентов пары H_2O ввиду того, что суммарная парциальная плотность сульфатного аэрозоля на много порядков меньше парциальной плотности H_2O, поэтому изменение последней за счет процессов поддержания сульфатного аэрозоля в равновесном состоянии ничтожно мало.

Как видно из приведенной схемы, "строительным материалом" для нейтральных и отрицательных кластеров являются гидратированные молекулы H_2SO_4 и ион-молекулярный ассоциат $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$. Образование заряженных кластеров согласно модели происходит за счет: 1) объединения $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$ с нейтральным мономером $H_2SO_4\ H_2O\ _{\omega(1)}$; 2) захвата $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$ нейтральными кластерами и 3) коагуляции нейтральных и заряженных кластеров.

На начальной стадии кластеризации определяющими являются реакции поверхностного роста и отделения молекул H_2SO_4 от кластеров - реакции R1-R4. По мере увеличения концентрации нейтральных кластеров возрастает скорость реакции R5 – "запускается" процесс образования отрицательных кластеров за счет захвата нейтральными кластерами ион-молекулярных ассоциатов $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$. Заметим, что индексирование по s в R5 начинается с 2, потому что реакция $HSO_4^-\ H_2O\ _{\gamma(0)}$ с нейтральным мономером учитывается в реакциях поверхностного роста негативных кластеров. Образование нейтральных кластеров происходит также при рекомбинации негативных кластеров с положительным ионом H_3O^+ – реакция R7. Тепловая энергия положительных ионов H_3O^+ при температурах 200-300К не превышает 4 кДж/моль, в то время как энергия водородной связи в кластерах близка к 30 кДж/моль, поэтому в теории Лавджоя-Кертиса принято, что малые нейтральные кластеры, образующиеся после рекомбинации отрицательных кластеров, сохраняет стабильность. Наконец, по мере увеличения концентрации кластеров с $s \geq 2$ начинают играть все большую роль реакции коагуляции R7 и R8.

Отличительной особенностью теории Лавджоя-Кертиса, как и любой другой современной теории нуклеации, является использование для расчета скоростей реакций с участием малых кластеров тепловых эффектов и энтропий, полученных как экспериментальным путем, так и численно, с использованием методов квантовой химии.

Список литературы

1. ***Пул, Ч***. *Нанотехнологии / Ч. Пул. - М.: Техносфера, 2006. - 336 с.*
2. ***Гусев, А.И.*** *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.*
3. ***Харрис П.*** *Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы 21 века: Пер. с англ. М.: Техносфера, 2003. - 336 с.*
4. ***Гуренцов, Е.В.*** *Исследование влияния активных примесей на процесс конденсации наночастиц из пересыщенного углеродного пара при совместном*

лазерном фотолизе C_3O_2 И H_2S / Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, К. Шульц // Кинетика и катализ, 2008. No. 2. - с.179-189.

*5. **Adachi, M.** Ion-Induced Nucleation in Nanoparticle Synthesis by Ionization Chemical Vapor Deposition / M. Adachi, M. Kusumi // Aerosol Science and Technology, 2010. V. 44. No. 6. pp. 496 – 505.*

*6. **Okuyama, K**. Ion and nano-particle measurement in ion-induced nucleation process / K. Okuyama, M. Shimada // Nucleation and Atmospheric Aerosol 2000: 15th International Conference. AIP Conference Proceedings. 2000. V.534, pp. 665-676.*

*7. **Winkler, P.** Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles / P. Winkler, G. Steiner // Science. 2008. V. 319. No. 5868, pp. 1374 – 1377*

*8. **Turkevitch, J.** Fundamental Phenomena in the Materials Sciences / J. Turkevitch // Vol. 3: Surface Phenomena. Plenum Press., New York, 1966, 3, 195.*

*9. **Sutugin, A.G.** Formation of condensation aerosols at high vapor super saturation / A.G. Sutugin, N.A. Fuchs // J. Colloid. and Interface Sci. 1968. V.27. pp.216-222.*

*10. **Амелин, А.Г.** Теоретические основы образования тумана при конденсации пара / А.Г. Амелин. - М.:Химия, 1966. - 296с.*

*11. **Стернин, Л.Е.** Основы газодинамики двухфазных течений в соплах / Л.Е. Стернин. - М.: Машиностроение, 1974. - 212с.*

*12. **Froyd, K.D.** Experimental thermodynamics of cluster ions composed of H_2SO_4 and H_2O. 1. Positive ions / K.D. Froyd, E.R. Lovejoy // J. Phys. Chem. A. 2003. V.107. No.46. P.9800–9811.*

РАДИАЦИОННЫЙ ИНТРОСКОП

Скрынников И.Ю., Муслимов Д.А., Аджиева М.Д.
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Оренбургский государственный университет", г. Оренбург

Рентгеновские системы визуализации являются наиболее универсальным инструментом для анализа внутренней структуры объектов в укрывающих средах. Рентгеновские интроскопы используются для контроля почтовых отправлений, багажа, транспортных средств и человека. Целью контроля является обнаружение взрывчатых веществ и взрывных устройств, оружия и боеприпасов, радиоактивных материалов и наркотиков, технических средств регистрации и передачи информации.

Современные рентгеновские интроскопы, как правило, позволяют группировать визуализируемые объекты по эффективному атомному номеру ($Z_{эфф.}$). В результате материалы с низким $Z_{эфф.}$ (органика) отображаются на снимках оранжевым цветом, материалы с высоким $Z_{эфф.}$ (металлы) – синим, промежуточные вещества - зеленым цветом. Технология цветового разделения по $Z_{эфф.}$ реализуется, например, в отечественных интроскопах серии *«Надзор»* и *«Рентген 120 90 Z»*.

В последнее время все большее распространение получают пластические и эластичные взрывчатые вещества с низким $Z_{эфф.}$. В результате актуальным становится селективное детектирование органических веществ с атомными номерами 7, 8 и 9. Технология селективного детектирования реализована в интроскопах типа *DRS BAGVISION* производства компании «*Адани*».

Большинство существующих и вновь разрабатываемых интроскопов строится по классической схеме, включающей излучатель, сцинтилляционный экран, зеркало, видеокамеру на ПЗС – матрице и персональный компьютер с сервисным программным обеспечением. Однако необходимость решения все усложняющихся задач радиационного контроля, развитие современных информационных технологий и появление новых детекторов способствуют созданию радиационных интроскопов, реализующих методики элементного анализа запрещенных веществ в укрывающих средах.

В условиях физической лаборатории задача восстановления элементного состава материалов традиционно решается методами рентгенофлюоресцентного анализа. Исследуемый материал облучается рентгеновским излучением, возникающее вследствие этого флуоресцентное излучение регистрируется системой детектирования и далее проводится обработка полученных спектров. Данный метод отличается высокой чувствительностью (пределом обнаружения). Однако есть ряд ограничений: флуоресценция определяемого элемента поглощается в объеме пробы и в результате полезный сигнал ослабляется; в пробе возбуждается вторичное излучение, накладывающееся на полезный сигнал и увеличивающее его. Таким образом, при высокой селективности метода для количественного определения

содержания отдельных элементов требуется предварительная подготовка пробы и тщательная калибровка системы.

При радиационном контроле реализовать схему с возбуждением флуоресцентного излучения невозможно, поскольку нельзя однозначно идентифицировать источник флуоресценции в объеме объекта контроля.

Одним из путей решения проблемы элементного анализа запрещенных веществ в укрывающих средах может стать развитие рентгеновских методов анализа, основанных на явлении абсорбции излучения. Рентгенооптическая схема метода предполагает генерацию тормозного излучения, прохождение излучения сквозь исследуемый объект контроля и последующую регистрацию сигнала рентгеновским детектором. В результате прохождения излучения сквозь объект происходит трансформация его спектрального состава, обусловленная процессами фотоэлектрического поглощения и Комптоновского рассеяния.

Согласно закону ослабления, интенсивность излучения на выходе объекта контроля определяется массовым коэффициентом ослабления, являющимся функцией энергии квантов и определенным для каждого химического элемента. Исследуя характер изменения спектра, можно попытаться восстановить элементный состав включений, визуализирующихся на проекционных рентгеновских изображениях. Возможны два варианта построения аналитической системы: с применением спектрометрического рентгеновского детектора или рентгеновского детектора, работающего в счетном режиме.

Исходя из общих принципов построения рентгеновизуальных систем и известных методов элементного анализа, нами была предложена структурно-функциональная схема радиационного интроскопа, включающая модуль источника излучения, модуль управления и обработки (персональный компьютер) и два модуля регистрации излучения: модуль визуализации и плотностного анализа и модуль элементного анализа (рисунок 1).

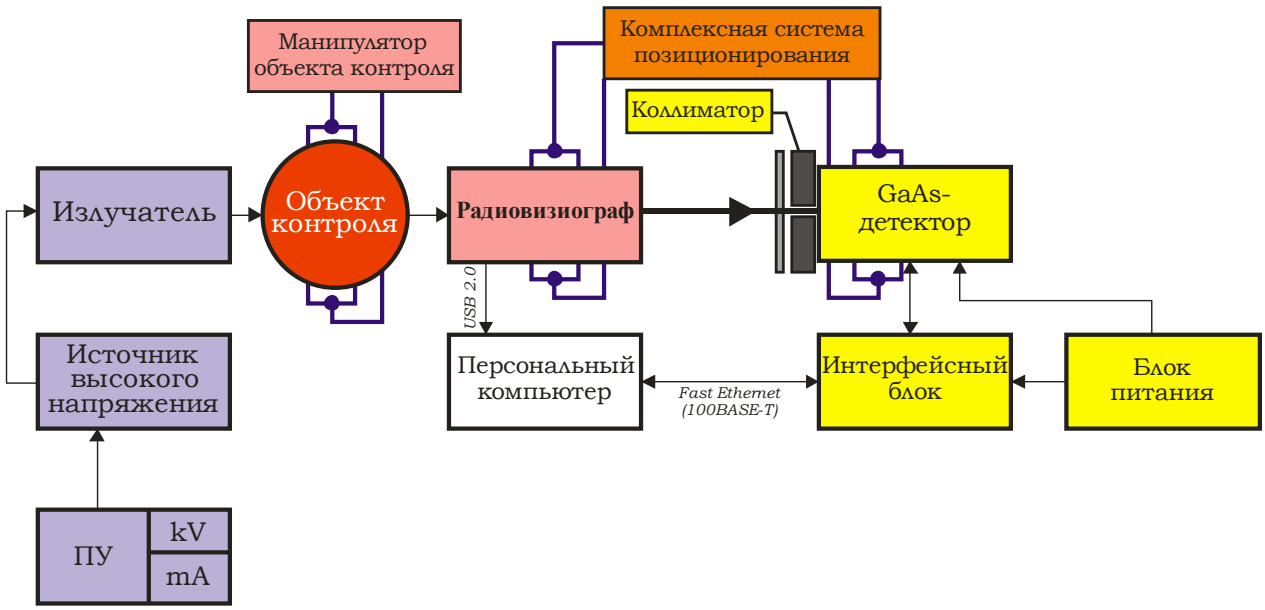


Рисунок 1 – Структурно-функциональная схема макета радиационного интроскопа.

Модуль источника излучения содержит рентгеновский излучатель типа РЕИС с источником питания и пультом управления.

Модуль визуализации и плотностного анализа включает: рентгенопрозрачный столик для размещения объекта контроля (ОК); манипулятор для позиционирования ОК; радиовизиограф с USB – интерфейсом.

В состав модуля элементного анализа входят следующие функциональные блоки и устройства: свинцовый коллиматор; устройство позиционирования рентгеновского детектора; интерфейсный блок для трансляции сигналов в персональный компьютер по Ethernet интерфейсу; блок питания.

Модуль элементного анализа выполняется в виде точечного или микрополоскового детектора, размещаемого непосредственно под областью скрытого включения в плоскости теневого рентгеновского изображения.

Задача плотностной и элементной идентификации подозрительных включений сводится к визуализации внутренней структуры ОК.

Предлагается следующий алгоритм работы радиационного интроскопа:

- формируется теневое рентгеновское изображение ОК;
- теневое изображение визуализируется с помощью радиовизиографа;
- осуществляется плотностной визуальный анализ и по интроскопическому изображению выявляется область подозрительного включения;
- ОК позиционируется с помощью манипулятора относительно модуля элементного анализа. Область включения размещается непосредственно над модулем элементного анализа;
- осуществляется обработка сигналов детектора и оценивается элементный состав подозрительного включения.

Экспериментальный макет радиационного интроскопа, собранный согласно описанной структурно-функциональной схеме и частично реализующий указанный алгоритм работы, представлен на рисунке 2. Расшифровка позиционных обозначений дается в таблице 1.

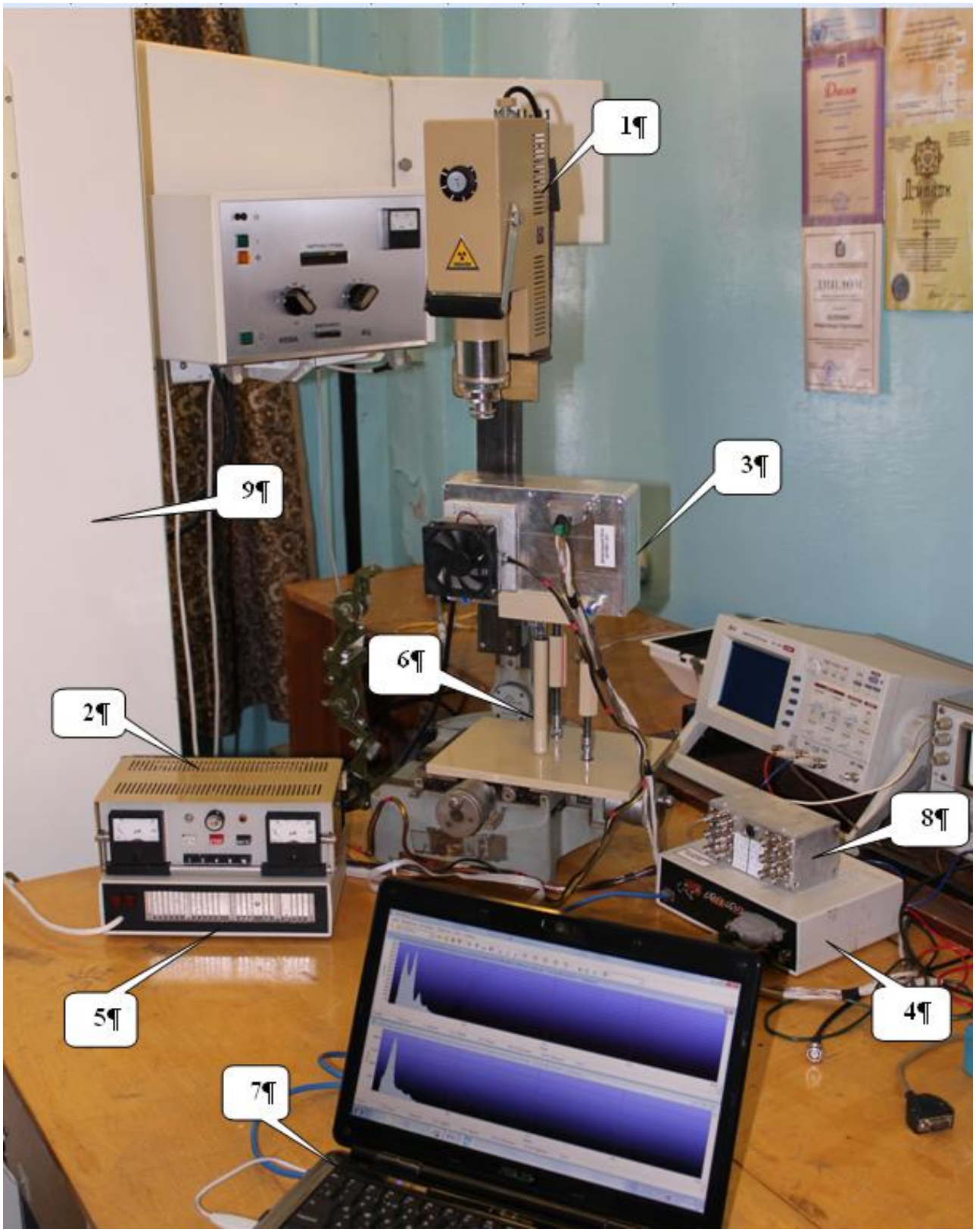


Рисунок 2 - Комплекс экспериментального оборудования, входящего в состав макета радиационного интроскопа.

Таблица 1 - Состав макета радиационного интроскопа.

Позиция модуля на рисунке	Функциональное назначение блоков	Примечание
1	Рентгеновский излучатель	В рабочем положении размещается внутри рентгенозащитной кабины
2	Источник питания рентгеновского излучателя	-
3	Линейный дискретный GaAs детектор	В рабочем положении размещается внутри рентгенозащитной кабины
4	Интерфейсный блок	-
5	Источник питания рентгеновского детектора	-
6	Приспособления для позиционирования детекторов в поле излучения	В рабочем положении размещается внутри рентгенозащитной кабины
7	ПК с сервисным ПО	-
8	Стриповый спектрометрический Si детектор	В рабочем положении размещается внутри рентгенозащитной кабины
9	Рентгенозащитная кабина	Эквивалентная фильтрация не менее 1 мм Pb

Макет интроскопа используется студентами специальности проектирование и технология радиоэлектронных средств физического факультета ОГУ при выполнении лабораторных работ по курсу «Рентгеновские системы» и при подготовке выпускных квалификационных работ.

Список литературы

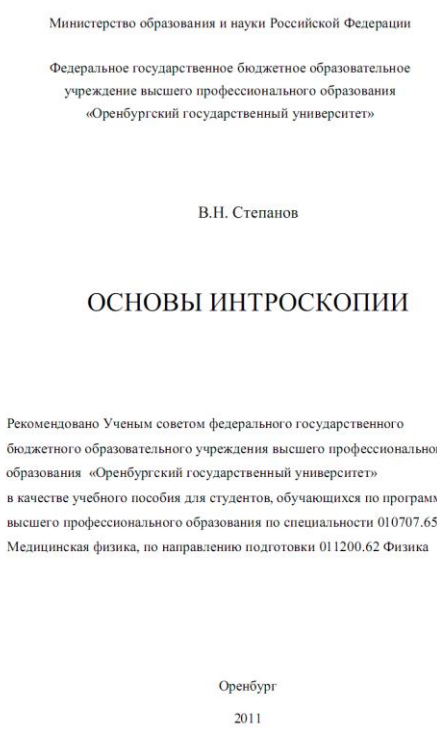
1. ***Ковалев А.В.*** *Поисковые технические средства на основе методов интроскопии. (Часть 3). // Специальная Техника.- №1, 2000 г.*
2. ***Ковалев А.В.*** *Поисковые технические средства на основе методов интроскопии. Рентгеновские системы. (Часть 1). // Специальная Техника. - № 5, 1999 г.*
3. ***Ковалев А.В.*** *Поисковые технические средства на основе методов интроскопии. Рентгеновские системы. (Часть 2). // Специальная Техника.- № 6, 1999 г.*
4. ***Илющенко Р.Р., Кузьмин Ю.В.*** *Портативный цифровой интроскоп «ДЕЛЬТА-ПЦИ» // Специальная техника.- № 2, 2008 г.*
5. ***Горбачев Ю.П., Королев Н.В., Петренко Е.С., Ионов В.В.*** *Новые возможности поиска взрывчатых веществ и взрывоопасных предметов с помощью портативных детекторов на открытой местности, объектах транспорта и транспортной инфраструктуры // Специальная техника.- № 4, 2007 г.*
6. ***Шелков В.А.*** *Противодействие почтовому терроризму// Специальная техника.- № 5, 2004 г.*

7. ***Петренко Е.С.*** *Средства поиска взрывоопасных предметов по косвенным признакам // Специальная техника.- №2 , 2002 г.*

РАЗРАБОТКА УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ ПО ОСНОВАМ ИНТРОСКОПИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ «МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА»

Степанов В.Н.
Оренбургский государственный университет. Оренбург

В стандарте специальности «Медицинская физика» предусмотрен курс «Основы интроскопии». Его целью является ознакомление студентов с физическими методами получения информации о внутренней структуре объектов, критериями их отбора и оценки полученных результатов, для работы в лечебных медицинских учреждениях. При разработке курса лекций было выявлено, что литературных источников по неразрушающим методам исследования объектов издано достаточно много. Но каждое издание, в основном, специализируется на одном физическом методе исследования с его техническими модификациями. При этом они предназначены, большей частью, для специалистов технических специальностей или врачей. Книги, где рассматривались бы физические основы различных интроскопических методов для использования в медицинской практике, найти не удалось. Возникла необходимость написания такого учебного пособия.


Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»

В.Н. Степанов

ОСНОВЫ ИНТРОСКОПИИ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионально образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программ высшего профессионального образования по специальности 010707.65 Медицинская физика, по направлению подготовки 011200.62 Физика

Оренбург

2011

Рис. 1 Титульный лист учебного пособия

В данном сообщении представлено обобщение 5-летнего опыта чтения данного курса представленного в виде учебного пособия (Рис. 1), изданного на кафедре радиофизики и электроники в 2011 году. В нём рассмотрены основные направления исследования структуры органов человеческого организма, используемые в настоящее время. Учебное пособие состоит из пяти глав. Каждая глава посвящена определенным видам интроскопических исследований, объединенных общими физическими явлениями и закономерностями. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы, позволяющие оценить степень понимания студентами изученного материала.

В первой главе рассмотрены современные методы механических исследований человеческого организма. Рассмотрены различные виды волоконно-оптических зондирующих устройств, их основные достоинства и

недостатки, а также некоторые направления развития научных и технических идей улучшения их функциональных характеристик.

Во второй главе подробно рассмотрены методы исследования объектов с использованием механических звуковых и ультразвуковых колебаний. Ультразвуковые исследования (УЗИ) наиболее широко распространены в медицинских учреждениях в виду их низкой стоимости и безопасности для человека. Рассматриваются различные варианты получения ультразвукового изображения для облегчения постановки диагноза врачу. Подробно описаны различные доплеровские методы ультразвуковых исследований, их достоинства и недостатки. Рассмотрены спектральные и временные методы решения задачи получения ультразвуковой томограммы. При чтении курса на кафедре для закрепления полученных теоретических сведений студенты выполняют лабораторную работу по определению параметров щитовидной железы человека с помощью медицинского ультразвукового эхотомоскопа ЭТС-Д-05 «РАСКАН». В ходе её выполнения осваиваются различные методы представления полученной с помощью прибора информации для оценки изучаемых характеристик исследуемого объекта. Приобретаются навыки работы с ультразвуковыми излучателями различных видов и современным медицинским оборудованием.

В третий главе рассмотрены математические формулы и преобразования, используемые для получения томографических изображений исследуемых органов человеческого тела. При построении томограмм исследуемых объектов используются различные интегральные преобразования. Подробно рассмотрены преобразования Радона и Фурье, их свойства и связь между ними. Анализируются различные алгоритмы вычисления этих преобразований с указанием основных недостатков и достоинств их использования. При чтении курса для закрепления и углубления полученных теоретических знаний студентам выдается расчетно-графическое задание. Его целью является построение структуры модельного объекта с использованием теоретического материалы главы. В результате выполнения задания, студенты вычисляют все элементы объекта по луч-суммам, которые получаются при различных направлениях сканирования матрицы.

В четвертой главе рассматриваются методы, использующие электромагнитные волны. К ним относятся рентгеновская (компьютерная) томография, а также различные виды оптической томографии. Описаны различные виды рентгеновских исследований и схемы получения компьютерных томограмм. Рассматриваются перспективы развития современных компьютерных томографов и указываются некоторые направления их модернизации. Оптическая томография представлена следующими видами: оптическая когерентная томография; импульсно-модуляционная томография; частотно-модуляционная томография; диффузная томография с использованием непрерывных источников излучения; спекл-корреляционная томография; оптоакустическая томография. Рассмотрены методы управления оптическими свойствами тканей для облегчения постановки диагноза заболевания. При прослушивании курса лекций по этому

разделу студенты знакомятся с конкретными техническими установками в учреждения здравоохранения города. Они изучают технические характеристики конкретного устройства и методику проведения обследования больных. Присутствуют при обследовании больных в больницах города.

В пятой главе представлен материал об интроскопических исследованиях с использованием электромагнитных полей и радионуклидных излучений. Подробно рассматриваются физические процессы, лежащие в основе магнитно-резонансной томографии и методы получения изображения. Описаны разновидности ядерно-магнитной резонансной спектроскопии, их достоинства и перспективы развития в диагностики заболеваний человека. Рассматриваются различные виды радионуклидных исследований с констатацией их достоинств и недостатков. Подробно описана схема и физические процессы, протекающие в позитронно-эмиссионной томографии. Рассмотрены некоторые проблемы работы такого томографа и его функциональные возможности.

Таким образом, в рамках разработанного учебного пособия был обобщен опыт чтения курса лекций по интроскопическим исследованиям человеческого организма с использованием различных физических явлений и процессов, а также описаны достоинства и недостатки имеющихся методов и установок. Предложены пути дальнейшего усовершенствования данных методов.

Список литературы

1 ***Степанов В.Н.*** *Основы интроскопии: учебное пособие [Электронный ресурс] / В.Н. Степанов; Оренбургский гос. ун-т.-Оренбург: ОГУ, 2011. – 141 с. – Режим доступа: http: /artlib.osu.ru/site/*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХЕРСТА ДЛЯ ИСЛЕДОВАНИЯ МИКРОГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Филяк М.М.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Нанотехнологии, направленные на изготовлении различных наноструктур и новых материалов, в последнее время стали предметом интенсивного научного интереса. Значительные усилия были предприняты для разработки эффективных и технологически простых методов, используемых для синтеза наноструктур на макроскопических площадях поверхности. Наиболее распространенной методикой получения таких структур является анодирование алюминия. Анодный оксид алюминия обладает уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структурой, высокой механической прочностью, уникальными диэлектрическими и оптическими свойствами.

Микрогеометрия поверхности пленки анодного оксида алюминия является результатом действия совокупности факторов: времени, концентрации и состава электролита, температуры, напряжения и т.д. [1–3]. В последнее время растет число публикаций по фрактальному анализу, как инструменту, способному охарактеризовать различные структуры или процессы, происходящие в материалах при образовании этих структур [4]. Математические объекты, характеризующиеся фрактальной (дробной) размерностью известны с первых десятилетий XX века. Начиная с 60–х годов понятие фрактала стало широко использоваться для описания многих природных объектов и явлений.

Действительно, поверхности различной природы имеют крайне нерегулярное строение, которое невозможно описать или задать традиционными аналитическими или геометрическими способами, уравнениями, или соотношениями. Такие объекты часто обладают свойством самоподобия на разных масштабных уровнях и могут быть идентифицированы как фрактальные объекты. Причем, фрактальная размерность этих объектов изменяется в зависимости от параметров внешнего воздействия, а также в зависимости от внутренних характеристик материала.

Большинство авторов называют множество фрактальным, если его размерность Хаусдорфа не является целым числом. Фрактальная размерность характеризует форму поверхности объекта и представляет собой показатель меры заполнения пространства фрактальной структурой: для одномерных кривых на плоскости она изменяется от 1 (гладкие евклидовые линии) до 2 (бесконечно извилистые кривые, заполняющие плоскость), выступая мерой извилистости или сложности изучаемого контура [5]. Обычно определение фрактальности объекта основано на анализе его изображения, полученного на сканирующем или просвечивающем электронном микроскопе. Это требует, как правило, разработки и применения специального оборудования и сложных вычислительных методов [6].

В данной работе предлагается метод, основанный на фрактальном анализе оптических изображений поверхности пленок анодного оксида алюминия. На рисунке 1 представлены фотографии поверхности образцов с использованием микроскопа МИМ – 8М и цифрового окуляра. Для выявления рельефа поверхности фотографии обработаны при помощи программного обеспечения ScopePhoto.

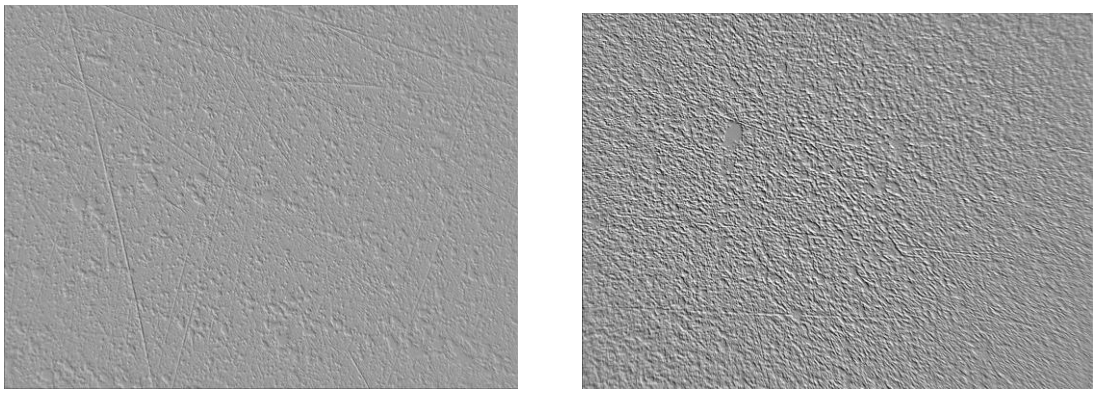


Рисунок 1 – Поверхности образцов:
а – неанодированного; (500^X), б – анодированного 25 мин; (500^X).

Фрактальный анализ изображений поверхности пленок проводили, используя профили сечения, построенные по интенсивностям точек цифрового изображения. На рисунке 2 показан типичный профиль сечения, полученный после оцифровки кривой.

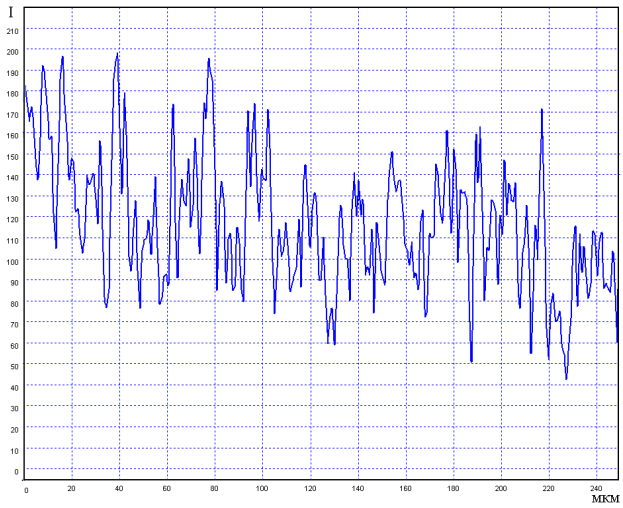


Рисунок 2 – Профиль сечения поверхности образца; время анодирования - 25 мин.

Одним из методов определения фрактальной размерности является метод нормированного размаха или метод Хёрста [5]. Метод применяется обычно при обработке временных рядов, но есть примеры его использования в случае, когда роль времени играет пространственная координата [6].

Суть метода Хёрста заключается в нахождении среднего выборочного значения высот профиля X на исследуемой длине L как

$$X(L) = \frac{1}{L}\sum X(l),$$

Тогда накопившееся отклонение высот профиля X(l) от среднего значения будет равно

$$X(l,L) = \sum((X(U) - X(L)),$$

Выражение для размаха имеет вид

$$R(L) = \max X(l,L) - \min X(l,L),$$

Нормированный размах хорошо описывается степенной зависимостью

$$R/S = N^H,$$

где S – среднеквадратичное отклонение высот профиля, R/S – нормированный размах, N – число наблюдений, H – показатель Херста.

Если в двойных логарифмических координатах построить зависимость R/S как функцию от N, то тангенс угла наклона дает значение показателя Херста H. Построенный в двойном логарифмическом масштабе график зависимости нормированного размаха от числа наблюдений log(R/S) = f(logN) при большом числе наблюдений хорошо аппроксимируется прямой (рисунок 3), следовательно, можно говорить о фрактальности ряда.

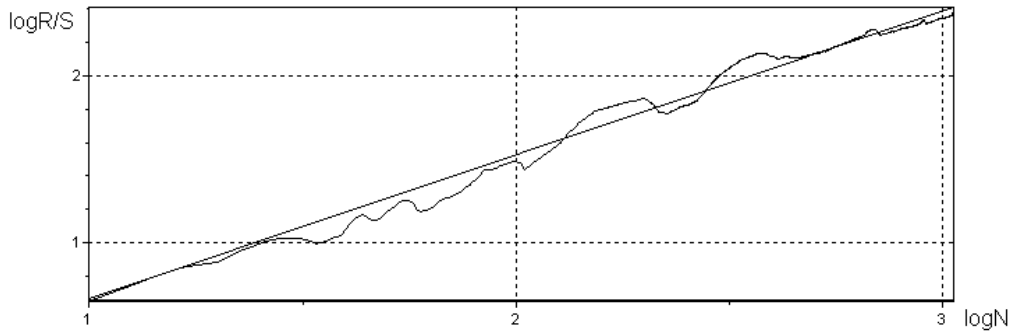


Рисунок 3 – Определение показателя Херста.

Достоинство показателя Херста заключается в том, что по его значению можно судить о степени хаотизации системы в целом [4].

Если H=0.5, события случайны и некоррелированны. Ряд можно классифицировать как произвольный.

Случай $0.5 < H \leq 1$ указывает на персистентность профиля, то есть получается более гладкая, менее “зазубренная” линия, нежели при случайном блуждании.

Случай $H < 0.5$ соответствует более высокой фрактальной размерности и более прерывистой линии, чем случайное блуждание, и характеризует систему, сильнее подверженную переменам.

В работе определены показатели Хёрста для профилей сечения образов, полученных при разных временах анодирования. Значения показателя Херста составили 0.58-0.99, что является свидетельством фрактальности кривых.

Фрактальная размерность D_f кривой связана с показателем Херста H формулой

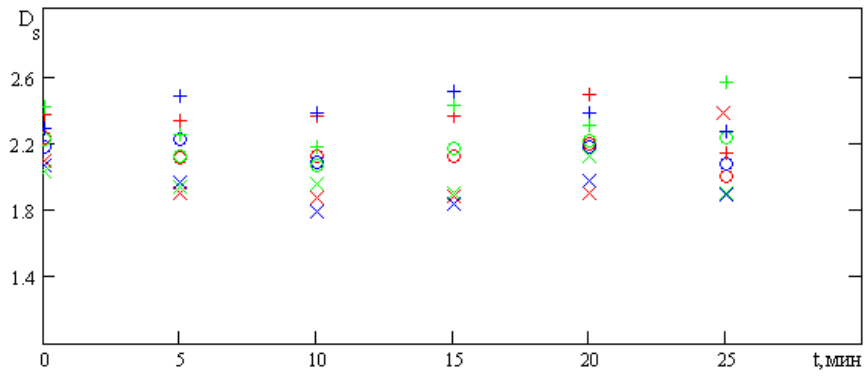
$$H = 2 - D_f$$

Фрактальную размерность поверхности D_s можно оценить по фрактальным размерностям кривых D_f с помощью соотношения:

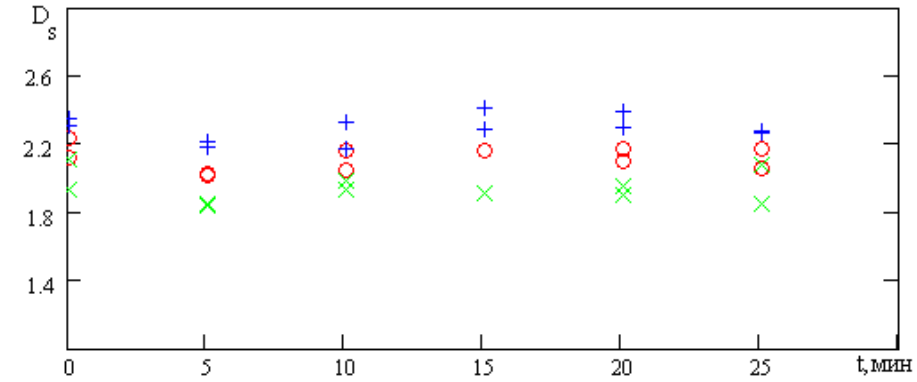
$$D_s = D_f + 1,$$

Фрактальная размерность в процессе анодирования изменяется в пределах от 2.09 до 2.41, что может свидетельствовать об изменении геометрии исследуемого объекта. В частности, рост фрактальной размерности может свидетельствовать о более развитом рельефе анодной пленки.

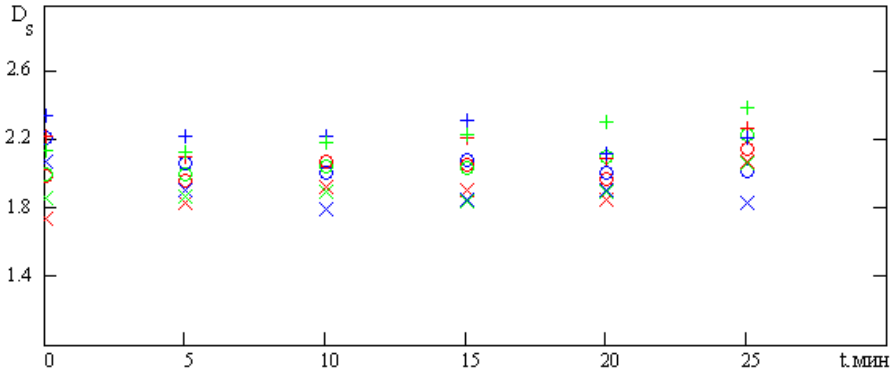
Важнейшим свойством фрактальной системы является масштабная инвариантность (самоподобие). То есть фрактал выглядит одинаково, в каком бы масштабе его не наблюдали. На рисунке 4 показаны зависимости фрактальных размерностей от времени анодирования для трех увеличений 150^X, 500^X, 700^X.



а



б



в

Рисунок 4 – Зависимости фрактальных размерностей поверхностей от времени анодирования при увеличениях: а– 150^X, б – 500^X, в – 700^X.

С ростом увеличения изображения анодной пленки, значение фрактальной размерности и характер её зависимости от времени анодирования практически не меняются. То есть, предположение о фрактальной природе микрорельефа поверхности анодной пленки является обоснованным

Таким образом, результаты расчета показателя Херста могут быть использованы для оценки фрактальной размерности поверхности анодного оксида алюминия. С помощью относительно простого метода анализа поверхности, можно не только определить фрактальную размерность, но и получить корреляцию с физическими характеристиками анодной пленки.

Список литературы

1. ***Вихарев, А.В., Вихарев, А.А.*** *Сравнительный анализ анодных оксидов алюминия / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев // Ползуновский Вестник – № 3 – 2009 – С.244-247*

2. ***Белов, А.Н., Гаврилов, С.А., Шевяков, В.И.*** *Особенности получения наноструктуированого анодного оксида алюминия /А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии – ТОМ 1 – №1—2 – 2006 – С.223-227*

3. ***Вихарев, А.В., Вихарев, А.А.*** *Характеристика некоторых функциональных свойств анодных оксидов алюминия / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев // Ползуновский Вестник – № 3 – 2008 – С.248-250*

4. ***Аптуков, В. Н. , Митин, В. Ю. , Скачков, А. П.*** *Исследование микрорельефа поверхности сильвина с помощью метода Хёрста / В. Н. Аптуков, В. Ю. Митин, А. П. Скачков // Вестник пермского университета. Математика. Механика. Информатика – Вып.4(4) – 2010 – С.30–33*

5**. *Федер, Е.*** *Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 254 с*

6. ***Иванов, А. М. , Васильев, Д. В. ,*** *Мыслицкая, Н. А. Эволюция фрактальной поверхности пленок алюминия при анодировании / А. М. Иванов, Д. В. Васильев, Н. А. Мыслицкая // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2007. – № 12. – С. 232-235*

МОДЕЛИ КИНЕТИКИ КИСЛОРОДЗАВИСЯЩИХ ФОТОПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г.
Оренбургский государственный университет, Оренбург

Современные исследования в области молекулярной оптики характеризуются большим интересом к процессам в системах с пониженной размерностью, в гетерогенных структурах с адсорбированными молекулами, в пористых матрицах и глобулярных фотонных кристаллах. Как известно, с помощью люминесцентно-кинетических методов могут быть получены уникальные сведения и о структурной организации объекта, и о происходящих в нем процессах. В связи с этим обстоятельством весьма актуальным в настоящее время является исследование особенностей протекания бимолекулярных фотореакций в системах с различными структурными особенностями, таких как мономолекулярные слои поверхностно-активных веществ, сферические и цилиндрические нанопоры, заполненные полимерными макромолекулами, системы наночастиц разной геометрии. Особый интерес к данным системам и протекающим в них процессам связан в последние годы с развитием наноэлектроники и нанофотоники. В настоящее время особенности кинетики фотореакций в квазиоднородных неограниченных системах подробно исследованы. Менее изученными являются ситуации, когда взаимодействие между электронно-возбужденными молекулами происходит в системе с ограниченной геометрией, в структурированных средах и в приповерхностных слоях с покрытием из поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В представленной работе проведено исследование кинетики фотореакций, протекающих в полимерной пленке, организованной по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на твердой подложке между молекулами органических красителей и подвижными молекулами кислорода.

При возбуждении адсорбированных молекул люминофора лазерным импульсом после ряда элементарных внутримолекулярных переходов они оказываются в метастабильном возбужденном триплетном (Т) состоянии. При проникновении (диффузии) молекул O_2 в области, занятые Т-центрами, происходит реакция безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от триплет-возбужденной молекулы к молекуле O_2

$$T + {}^3\Sigma_g^- (O_2) \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g (O_2) \qquad (1)$$

с одновременным рождением возбужденного синглетного электронного состояния ${}^1\Delta_g(O_2)$. Молекула красителя дезактивируется при этом в невозбужденное состояние S_0 безызлучательно. По завершению стадии (1) молекулы образовавшегося синглетного кислорода могут провзаимодействовать с другими триплетными центрами по схеме:

$$T + {}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow S_1 + {}^3\Sigma_g^-(O_2), \qquad (2)$$

в результате чего образуется флуорогенное синглетное состояние красителя S_1. Поэтому двустадийный процесс (1) – (2) сопровождается замедленной флуоресценцией молекул люминофора.

В рамках формально-кинетического подхода процесс кросс-аннигиляции электронно-возбужденных молекул (1)-(2) описывается на основе уравнений для среднеобъемных концентраций триплетных центров $n_T(t)$ и возбужденных молекул кислорода $n_\Delta(t)$, что допустимо при быстрой миграции кислорода в приповерхностном слое. Интенсивность $I_{ph}(t)$ сигнала фосфоресценции пропорциональна концентрации триплетных центров $n_T(t)$, а интенсивность $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции билинейна по концентрациям $n_T(t)$ и $n_\Delta(t)$[1, 2]

$$I_{ph}(t) \sim n_T(t), \quad I_{DF}(t) \sim n_T(t) n_\Delta(t),$$

где

$$n_T(t) = n_{T0} \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi D_\Sigma r_0 n_{ox}(t + 2r_0\sqrt{t/\pi D_\Sigma}) \right], \qquad (3)$$

$$n_\Delta(t) = K_\Sigma n_{ox} \int_0^t n_T(\tau) \exp\left[\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - (K_\Sigma + K_\Delta) \int_\tau^t n_T(\tau' | n_{ox})\, d\tau \right] d\tau. \qquad (4)$$

В этих выражениях τ_T, τ_Δ – времена жизни возбужденных Т- и ${}^1\Delta_g$-состояний; n_{ox} – концентрация невозбужденных молекул O_2 в газовой фазе ($n_{ox} >> n_\Delta$); $K_\Sigma = 4\pi D_\Sigma r_0$ – бимолекулярная константа скорости переноса энергии от Т-центра к молекуле кислорода в ${}^3\Sigma_g^-$-состоянии; K_Δ – константа скорости кросс-аннигиляции Т- и ${}^1\Delta_g$ возбуждений, r_0 - эффективный радиус тушения Т - центров, D_Σ - коэффициент диффузии невозбужденных молекул кислорода. В расчетах принималось $K_\Delta = K_\Sigma$.

Если слой ПАВ характеризуется слабой подвижностью кислорода в направлении, перпендикулярном выстроенным молекулам, и адсорбционная яма очень мелкая, то молекулы кислорода могут двигаться только по нормали к поверхности и атаковать триплетные органические молекулы из газовой фазы (механизм Или-Ридела [3]). В этом случае концентрация возбужденных молекул кислорода является решением кинетического уравнения в частных производных, и интенсивность замедленной флуоресценции будет определяться не только произведением концентраций $n_T(t)$ и $n_\Delta(t)$, но будет зависеть, также, и от вероятности $W(-\tau)$ молекуле кислорода остаться локализованной в пределах слоя ПАВ к моменту времени t [2, 4]

$$I_{DF}(t) \sim n_T(t) K_\Sigma n_{ox} \times$$
$$\int_0^t \tilde{n}_T(\tau) b \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - (K_\Sigma + K_\Delta) \int_\tau^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau \right) W(t-\tau) d\tau, \qquad (5)$$

где $W(t-\tau) = b \sqrt{\pi D_\Delta (t-\tau)}^{1/2}$, D_Δ - коэффициент диффузии синглетного кислорода, b – толщина ЛБ–слоя, $\tilde{n}_T(t)$- поверхностная концентрация триплетных центров.

Когда молекула кислорода, попадает в приповерхностный слой и будучи захваченной адсорбционной ямой может передвигаться в нем, имеет место латеральная (квазидвумерная) диффузия O_2. Протекающие при этом реакции (1) - (2) подчиняются кинетической схеме Ленгмюра-Хиншельвуда [3]. В случае очень мелкой адсорбционной ямы десорбция молекул синглетного кислорода может рассматриваться как свободная диффузия вдоль нормали к поверхности, и мы вновь возвращаемся к модели Или-Ридела. При сильном захвате и латеральной миграции молекул кислорода в слое форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется через интеграл от парной функции распределения $g_\Delta(r,t)$ синглетного кислорода по поверхности относительно центра локальной генерации $^1\Delta_g$ - возбуждения, т.е. точки нахождения Т-центра до момента его тушения [2, 4]. В этом случае для экспериментально регистрируемой интенсивности $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции получаем

$$I_{DF}(t) = \phi p_s K_\Delta \tilde{n}_T(t) \int_R^\infty g_\Delta(r,t)\, 2\pi r\, dr. \qquad (6)$$

Здесь $g_\Delta(r,t) = \int_0^t \rho_\Delta(r | t,\tau) 2bG(0, t-\tau) \left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^{+} d\tau$. Функция $\rho_\Delta(r, t-\tau)$ — плотность вероятности обнаружения $^1\Delta_g(O_2)$-возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [2, 4]. Решение этого уравнения представляется следующими выражениями

$$\rho_\Delta(r | t,\tau) = G_S(r, r_0 | t-\tau) \exp\left[\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - \int_\tau^t \frac{4\pi D_\Delta^{(2)}}{\ln(D_\Delta^{(2)} \tau' / r_0^2)} \tilde{n}_T(\tau') d\tau' \right]; \qquad (7)$$

В выражении (7) $G_S(r, r_0 | t-\tau)$ – «полярная» функция Грина для уравнения диффузии на плоскости

$$G_S(r, r_0 \mid t) = \frac{1}{4\pi D_\Delta^{(2)} t} \exp\left(-\frac{r^2 + r_0^2}{4D_\Delta^{(2)} t}\right) I_0\left(\frac{r\, r_0}{2D_\Delta^{(2)}\, t}\right),$$

$D_\Delta^{(2)}$ – коэффициент двумерной диффузии $^1\Delta_g(O_2)$-возбуждений в монослое; $I_0(x)$-функция Бесселя мнимого аргумента. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_\Delta}{dt}\right)^+ = \left[K_\Sigma^{(3)} + \frac{4\pi D_\Sigma^{(2)} k\, b}{\ln(D_\Sigma^{(2)} t / r_0^2)}\right] n_{ox}^{(3)} \tilde{n}_T(t) \qquad (8)$$

обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности n_Δ для $^1\Delta_g(O_2)$-возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность *d* соответствующих величин.

На рис. 1 представлена временная зависимость интенсивности фосфоресценции бенгальской розы при парциальном давлении кислорода над поверхностью образца 0.01 мм.рт.ст., которая на начальном этапе (до 30 мкс) является неэкспоненциальной [5]. Интенсивность фосфоресценции, рассчитанная в рамках модели Смолуховского (3), не дает удовлетворительного совпадения с экспериментальными данными. Наилучшее совпадение удается получить, если предположить, что ЛБ пленка имеет микрогетерогенную структуру, состоящую из областей различной подвижности для мигрирующих тушителей, так как замедление затухания фосфоресценции с ростом времени говорит о наличии медленно протекающих релаксационных процессов [1]. В случае неоднородного распределения молекул красителя в пленке выражение для интенсивности фосфоресценции можно записать в виде

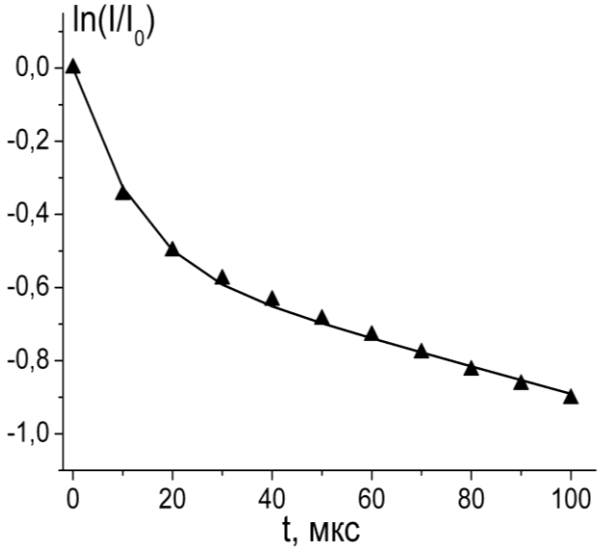


Рис. 1. Кинетика затухания фосфоресценции бенгальской розы в ЛБ пленке при давлении кислорода 0.01 мм.рт.ст.

$$I_{ph}(t) = I_0 \exp\left[-t/\tau_T\right]\left\{A \exp\left[-K_1\left(\sqrt{t/K_2}\right)\right] + (1-A) \exp\left[-K_1'\left(\sqrt{t/K_2'}\right)\right]\right\}, \qquad (9)$$

где *A* – доля молекул красителя, попавших в область относительно

высокой подвижности молекул кислорода, $K_1 = 4\pi D_1 r_0 n_{ox}$ и $K_2 = \pi D_1 / 4r_0^2$ - квазимолекулярная константа скорости и эффективность диффузионных блужданий в модели Смолуховского, соответственно. Аналогичным образом определяются постоянные K_1' и K_2' – для микрообластей с невысокой подвижностью молекул кислорода. Время жизни триплетного состояния красителя известно из независимых измерений и составляет 1 мс. В результате проведенной процедуры согласования экспериментального и расчетного полей были найдены все свободные параметры задачи: долевой коэффициент $A = 0.4$, а также константы скоростей $K_1 = 10^5 \text{с}^{-1}$, $K_2 = 2.8 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$, $K_1' = 2.7 \cdot 10^3 \text{с}^{-1}$, $K_2' = 7.3 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$, обеспечивающие наилучшее согласие модели с экспериментом. Приняв эффективный радиус тушения T – центров r_0 равным 1 нм и используя значения K_1 и K_2, для коэффициента диффузии и концентрации кислорода получаем $D_1 = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{см}^2/\text{с}$ и $n_{ox} = 2.2 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$. Найденная таким образом концентрация кислорода соответствует давлению воздуха над образцом 0.01 мм.рт.ст. Вторая пара констант, найденная из процедуры согласования: $D_2 = 9 \cdot 10^{-8} \text{см}^2/\text{с}$ и $n_{ox} = 2.4 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$. Аномально высокая концентрация молекул кислорода в областях с невысокой подвижностью может быть связана с процессами временного захвата молекул O_2 структурированными фрагментами ПАВ.

На рис. 2 (кривая 1) представлена экспериментальная временная зависимость интенсивности замедленной флуоресценции ЛБ пленки бенгальской розы при концентрации кислорода $n_{ox} = 1.3 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$[5]. Поскольку затухание сигнала происходит на временах ~ 50 мкс, то при теоретическом описании интенсивности возможно использование только первой пары констант K_1 и K_2, отвечающих за быстрое тушение фосфоресценции. Расчеты временных зависимостей интенсивности замедленной флуоресценции проводились в рамках указанных выше математических моделей (кривые 2 – 4). Параметры этих моделей, обеспечивающие наилучшее согласие теории с экспериментом, приведены в таблице 1.

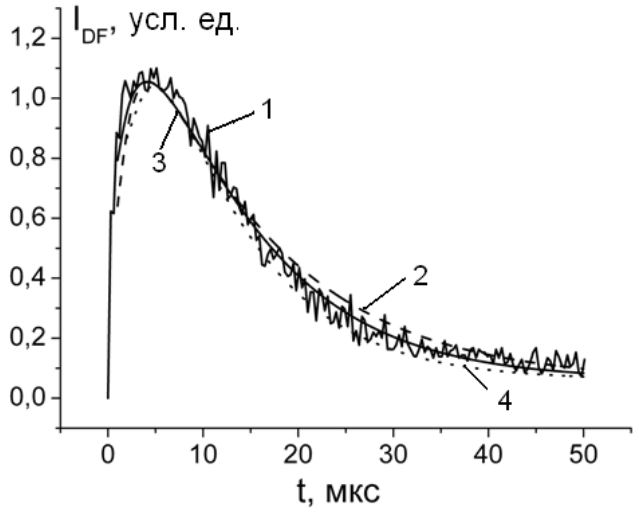


Рис. 2. Сравнение экспериментальной кривой затухания замедленной флуоресценции ЛБ пленок бенгальской розы (1) с теоретическими, полученными в моделях: 2 – формальной кинетики, 3 – фронтальной диффузии кислорода, 4 – латеральной диффузии кислорода

Из рис. 2 следует, что все расчетные кривые достаточно хорошо

описывают наблюдаемую форму импульса люминесцентного сигнала. Однако формально-кинетический подход, обычно применяющийся при рассмотрении однородных сред, опирается на предположение о быстром движении молекул кислорода в ЛБ–слое, которое представляется в данном случае малооправданным, поскольку используемые в данных экспериментах пленки имеют сложную слоистую структуру. Кроме того и результаты обработки кинетики фосфоресценции свидетельствуют о наличии разных режимов миграции кислорода в слое.

Таблица 1. Параметры теоретических моделей, обеспечивающие согласие с экспериментальными данными

модели параметры	формально-кинетический подход	модель фронтальной диффузии	модель латеральной диффузии
K_Σ, см^3/с	$5.0\cdot10^{-10}$	$4.5\cdot10^{-10}$	$1.5\cdot10^{-10}$
K_Δ, см^3/с	$5.0\cdot10^{-10}$	$4.5\cdot10^{-10}$	
D_Σ, см^2/с	$4.0\cdot10^{-4}$	$3.6\cdot10^{-4}$	$1.2\cdot10^{-4}$
D_Δ, см^2/с	$4.0\cdot10^{-4}$	$3.6\cdot10^{-4}$	$2.5\cdot10^{-7}$
n_{T0}, см$^{-3}$	$5.0\cdot10^{14}$	$8.0\cdot10^{13}$	$2.5\cdot10^{16}$
b, нм		40	40
Другие параметры	$n_{ox}=1.3\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, $\tau_T=1000$мкс, $\tau_\Delta=40$мкс, $r_0=1$нм		

Определенный в ходе оптимизации коэффициент диффузии кислорода в пленке имеет завышенное значение, характерное скорее для газовой фазы. Сравнение результатов расчетов, проведенных по модели латеральной диффузии, с экспериментом показывает, что неплохое согласие получается в том случае, если коэффициент диффузии кислорода в возбужденном синглетном состоянии меньше коэффициента диффузии в основном состоянии примерно на три порядка. Данный факт можно объяснить, если только предположить, что в силу своей высокой химической активности синглетный кислород может вступать в реакции с полиамфолитным полимером или захватываться им без образования ковалентных связей, что представляется маловероятным. Следует отметить, также, что и полученный коэффициент диффузии кислорода в основном состоянии имеет завышенное, не характерное для твердых пленок значение. Самое хорошее согласие с экспериментом дает модель, учитывающая фронтальную диффузию кислорода. В этой модели считается, что триплетные центры, подвергаются вертикальной атаке из газовой фазы молекулами синглетного кислорода. Поэтому полученные в этой модели значения коэффициентов диффузии можно считать правдоподобными. Кроме того, структура используемых ЛБ пленок позволяет предположить, что более доступными областями для мигрирующего тушителя являются, в

основном, верхние слои, и выстроенные полимерные звенья полиамфолита образуют своеобразные вертикальные каналы, по которым движение кислорода может происходить с достаточно большим коэффициентом диффузии.

Проведенное сравнение теоретических расчетов интенсивности замедленной флуоресценции с экспериментом [5] для ЛБ пленок с 1,2–бензантраценом также демонстрирует наилучшее согласие в модели фронтальной диффузии (рис. 3).

Таким образом, в данной работе сравнение экспериментальных кинетических кривых [5] с теоретическими, рассчитанными в моделях, опирающихся на различные предположения о схемах протекания реакций кросс-аннигиляции (1) – (2). Установлено, что для используемых ЛБ пленок наилучшее согласие с экспериментом обеспечивает модель фронтальной диффузии кислорода.

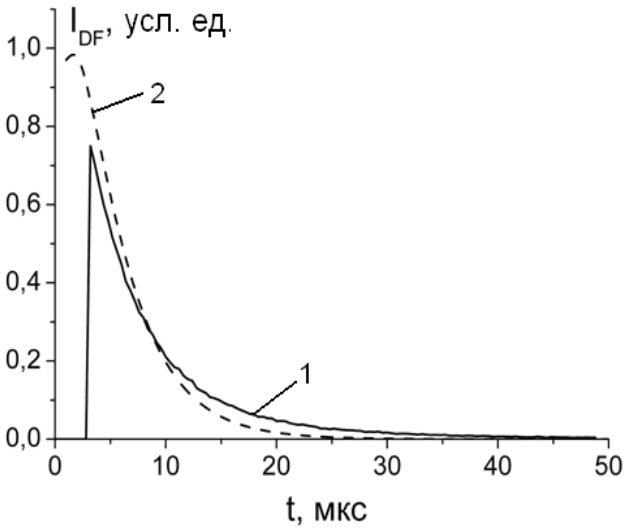


Рис. 3. Сравнение экспериментальной кривой затухания замедленной флуоресценции ЛБ пленок 1,2–бензантрацена (1) с теоретической, полученной в модели фронтальной диффузии кислорода (2). Параметры модели: $n_{ox} = 3.0 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, $n_{T0} = 1.0 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, $D_{\Delta} = 5.0 \cdot 10^{-8}$ см^{2}с$^{-1}$, $K_{\Sigma} = K_{\Delta} = 6.2 \cdot 10^{-14}$ см^{3}с$^{-1}$, $\tau_T = 1200$мкс

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 10-02-96021-р_урал_а), Минобрнауки РФ (АВЦП «Развитие научного потенциала ВШ» М.1. Проект № 1.3.06), а также ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2011 годы» (ГК № 16.513.11. 3015 и ГК № 16.513.11.3042).

Список литературы

*1. **Кучеренко М.Г.** Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. 386 с.*

*2. **Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М.** // Вестник Оренбургского гос. университета. 2002. №3. С.159-165.*

*3. **Freeman D.L., Doll J.D.** // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. №10. P.6002.*

*4. **Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М.** // Химическая физика. 2006. Т. 25. №8. С. 88-96.*

*5. **А.К. Аймуханов, Н.Х. Ибраев, Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Кинетика фотореакций с участием молекулярного кислорода в пленках Ленгмюра-Блоджетт // направлено в журнал «Оптика и спектроскопия»*

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ИЗОТОПА МАГНИЯ ^{25}Mg В КЛЕТКАХ *E.COLI*

Шевченко У.Г., Авдеева Е.И., Бердинский В.Л.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»,
г. Оренбург

Большинство химических элементов имеют стабильные изотопы, отличающиеся и массой, и магнитными характеристиками атомных ядер. Некоторые изотопы, например, ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{25}Mg, ^{31}P, характеризуются наличием ядерных магнитных моментов, или ядерных спинов, и называются магнитными. Все остальные изотопы немагнитны.

Различия атомных масс и магнитных свойств изотопов являются причиной масс-зависимых и магнитно-изотопных эффектов, соответственно. Известно множество масс-зависимых изотопных эффектов, проявляющихся как изменение скорости протекания химических реакций. [1-2] Магнитно-изотопные же эффекты в химии характерны только для радикальных реакций. [3] Они обусловлены, главным образом, влиянием ядерного магнитного момента на спиновую эволюцию радикальных пар (РП), судьба которых (внутриклеточная рекомбинация или внеклеточные реакции) определяется действием спиновых запретов и правил отбора.

Открытие магнитного изотопного эффекта на синтез АТФ для магнитного изотопа магния $^{25}Mg^{2+}$ [4-6], а также для $^{67}Zn^{2+}$ [7] и $^{43}Ca^{2+}$ [8], показало, что скорость ферментативных реакций зависит от наличия ядерного магнитного момента у иона металла, находящегося в активном сайте фосфорилирующего энзима. Производство АТФ для ферментов АТФ-синтетазы, креатинфосфаткиназы, пируваткиназы и глицерофосфаткиназы было в 2-4 раза выше в случае, когда в активном сайте присутствовал магнитный изотоп магния, цинка или кальция. Различий в скорости синтеза АТФ для немагнитных изотопов не наблюдалось, что исключает масс-зависимую природу наблюдаемых эффектов. Обнаруженные магнитно-изотопные эффекты в ферментативных реакциях привели к возникновению новой научной проблемы – влияния магнитных моментов атомных ядер на внутриклеточные процессы и, как следствие, на функционирование целого организма.

Обнаруженные магнитно-изотопные эффекты ферментативного фосфорилирования наблюдались *in vitro* – на выделенных митохондриях и чистых ферментах, обогащенных изотопами. Первые данные о проявлении магнитно-изотопных эффектов магния in vivo были получены в экспериментах с бактериями *E.coli*. [9-10] Присутствие магнитного изотопа магния ^{25}Mg в питательной среде стимулировало рост бактериальной культуры по сравнению с немагнитными изотопами ^{24}Mg и ^{26}Mg. Открытие подобных эффектов требует дополнительного подтверждения. Именно поиск независимых доказательств магнитной природы влияния изотопов магния на жизнедеятельность

микроорганизмов и их тщательная проверка – основная цель данной работы. Её выполнение позволит ответить на ряд ключевых вопросов: как присутствие изотопов магния в питательной среде отражается на ростовых характеристиках микроорганизмов; связаны ли наблюдаемые эффекты с изотопным обогащением самих клеток; влияет ли внутриклеточное изотопное обогащение на жизнеспособность бактериальной культуры.

В качестве объекта исследований использовалась культура клеток *Escherichia col*i – музейный штамм K12TG1. Бактерии *E.coli* выращивались в минимальных синтетических питательных средах M9. Среды различались только изотопной формой содержащегося в сульфате магния – немагнитные ^{24}Mg, ^{26}Mg, магнитный ^{25}Mg и природный изотоп *Mg магния.

В результате получены надёжные экспериментальные данные, обнаруживающие влияние магнитных моментов атомных ядер изотопа магния ^{25}Mg на жизнедеятельность бактериальных клеток *E.coli*. Присутствие магнитного изотопа магния ^{25}Mg в питательной среде увеличивает скорость роста и колониеобразующую способность микроорганизмов по сравнению с немагнитными изотопами магния ^{24,26}Mg. Внутриклеточное обогащение изотопом ^{25}Mg повышает жизнеспособность бактериальной культуры. Доказана магнитная природа обнаруженных биологических эффектов изотопа магния ^{25}Mg.

Обнаруженные биологические магнитно-изотопные эффекты магния на клетки *E.coli* свидетельствует о влиянии магнитных моментов ядер изотопа ^{25}Mg на жизнедеятельность целого организма через последовательность внутриклеточных ферментативных процессов, в том числе синтеза АТФ. Подобные эффекты могут быть обнаружены и для других стабильных магнитных изотопов жизненно важных внутриклеточных элементов. Притом действие магнитных моментов ядер химических элементов необязательно будет положительным. Получение новых достоверных экспериментальных данных о влиянии магнитного изотопа магния на жизнедеятельность целого организма – бактерий *E.coli* – подтверждает возможность управления внутриклеточными физико-химическими процессами в живых организмах с помощью магнитных моментов ядер изотопов химических элементов.

Список литературы

8. ***Griffiths H.*** *Stable isotopes. Integration of biological, ecological and geochemical processes / Griffiths H. - Oxford, U K: Bios scientific publishers, 1998.*

9. ***Melander L., Saunders Jr.W.*** *Reaction rates of isotopic compounds/* ***Melander*** *L., Saunders Jr.W. - N.Y.: Wiley, 1980.*

10. ***Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.*** *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. - Новосибирск: Наука, 1978.*

11. Buchachenko A.L, Kouznetsov D.A., Arkhangelsky S.E. et al. // Doklady Biochem. Biophys. - 2004. - V. 396. - P. 197.

12. Buchachenko A.L., Kouznetsov D.A., Arkhangelsky S.E. et al. // Proc. Nat. Acad Sc. - 2005.- V. 102. - P. 10793.

*13. **Buchachenko A.L.** Magnetic isotope effects in chemistry and biochemistry / Buchachenko A.L. - New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009. - P. 105.*

14. Buchachenko A. L., Chekhonin V. P., Orlov A. P. et al. // Int. J. Mol. Med. Adv.Sci. - 2010. - V. 6(3). - P. 34.

15. Buchachenko A.L., Kouznetsov D.A., Breslavskaya N.N. // Am. J. Biotechnol. Mol. Sci. - 2011. - V. 1(1). - P. 30.

16. Шевченко У.Г. // Тезисы докл. XVI Конф. (Междунар.) «Ломоносов-2009». - М.: Физ.факультет МГУ, 2009. - С. 45.

17. Shevchenko U., Avdeeva E., Berdinsky V. // Proc. 4d Conf. (Intern.) on Magneto-science. Shanghai: Shanghai University, 2011. - P. 51