ВОПРОСЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

Содержание

ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭОЗИНА ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНАМИ ГАДОЛИНИЯ
Биктимиров Р.Р., Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н. 1061

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Давлетбаков Р.Р., Каныгина О.Н., Анисина И.Н., ... 1067

ЭВОЛЮЦИЯ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ПОЛИМЕРЕ, ДОПИРОВАНОМ ФУЛЛЕРЕНАМИ И ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНАМИ
Дергачев И.А., Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н. 1071

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ИЗ ТИТАНА Grade 4, ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
Кашапов М.Р., Клевцова Н.А., Иштеряков В.И., Рогова Т.Ф., Клевцов Г.В. 1076

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ОРЕНБУРЖЬЯ
Кожемякина О.А., Четверикова А.Г 1080

КВАНТОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЕВОГО СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА
Корнев Е.А. 1088

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА
Корыстова Е.В., Манаков Н.А., Чакак А.А. 1096

К ВОПРОСУ О РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОДНО-ГЛИНЯНЫХ СУСПЕНЗИЙ
Кравцова О. С., Каныгина О. Н 1100

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ
Кучеренко М.Г., Пеньков С.А., Налбандян В.М., Большаков Д.С. 1107

КИНЕТИКА АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И РАДИАЛЬНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОПОРАХ С ДВУЯМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ
Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Стругова Д.В. 1115

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТКАНЯХ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ МЫШЕЙ ЛИНИИ BYRB
Летута С.Н., Муханова А.Ф., Пашкевич С.Н. 1126

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФАЗА БЕРРИ В СПИН-ЗАВИСИМЫХ ПРОЦЕССАХ
Пичугина Е.С. 1134

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ СКВОЗНЫМ АННОДИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ
Русинов А.П., Студеникин А.А., Кускарбаев З.В. 1138

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
Филяк М.М., Каныгина О.Н., Васильченко А.С. 1143

ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЙ ИЗЛОМОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ФРАГМЕНТАРНЫХ СТРУКТУР
Четверикова А.Г., Каныгина О.Н. 1149

ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭОЗИНА ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНАМИ ГАДОЛИНИЯ

Биктимиров Р.Р., Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

Интерес к изучению фоточувствительных систем на основе органических соединений, допированных наноуглеродом, обусловлен попытками решения задач построения органических фотодатчиков и солнечных батарей, способных конкурировать с кремниевыми элементами в соотношении цена - качество. В отношении фуллеренов и их производных хорошо изучены процессы дезактивация возбужденных состояний двухкомпонентной системы органический краситель + фуллерены C_{70} и C_{60}. Продемонстрирована высокая эффективность фуллеренов как тушителей синглетных возбужденных состояний органических молекул. Показано, что в подобных системах тушение возбужденных состояний донора (молекулы красителя) в основном обеспечивается индуктивно-резонансным переносом энергии возбуждения на акцептор (молекулу фуллерена) [1]. В связи с актуальностью задачи создания и совершенствования фотовольтаических систем на основе фуллеренов и их производных представляет интерес исследование процессов, протекающих при фотооблучении растворов, содержащих углеродные наноструктуры в виде кластеров эндоэдральных металлофуллеренов (*ЭМФ*). В настоящее время разработаны методики получения *ЭМФ* в препаративных количествах, что позволяет рассматривать прикладные аспекты использования этих наноструктур в качестве компонент фоточувствительных систем.

В работе исследовался характер тушения люминесценции эозина в растворе демитилформамида (*ДМФА*) и в полимерной матрице поливинилового спирта (*ПВС*) при их допировании эндометаллофулеренами $Gd@C_{82}$. Маточный раствор эозина готовили путем разведения 1мг красителя в трех миллилитрах растворителя. Затем часть маточного раствора разбавляли растворителем, добиваясь оптической плотности $0.7 \div 0.8$ при сантиметровой толщине раствора, что позволяло минимизировать эффекты внутреннего фильтра при люминесцентных измерениях. Полученный раствор разливался по семи-восьми виалам по 2 мл. Затем в каждую виалу добавлялось 0.5 мл раствора *ЭМФ* с концентрацией от 0 до $0.3*10^{-4}$ М. В результате получали семь - восемь образцов с фиксированной концентрацией красителя $C_к = 3{,}03*10^{-4}$ М и переменной концентрацией *ЭМФ* (тушителя) $C_m = 0 \div 10^{-5}$М. Для формирования пленочных образцов готовили 6% раствор *ПВС* в диметилсульфоксиде *(ДМСО)*. В раствор *ПВС* добавляли 3 мл раствора эозина с концентрацией $3*10^{-3}$М. Полученную смесь тщательно перемешивали магнитной мешалкой при температуре 50^{o}С. Приготовленный раствор разливали по виалам по 2мл.

Затем в каждую виалу добавляли от 10 до 500 мкл раствора *ЭМФ* концентрации 1,6*10^{-4}М. Виалы устанавливали на подогреваемую платформу шейкера и тщательно перемешивали содержимое при нагреве до 50^{o}С. После остывания из приготовленных растворов на поверхности покровных стекол формировались пленки путем полива с последующим исключением растворителя.

Для всех полученных растворов измеряли спектры электронного поглощения и люминесценции при возбуждении на длине волны λ_{EX} = 500 нм. Полученные спектры представлены на Рисунке 1.

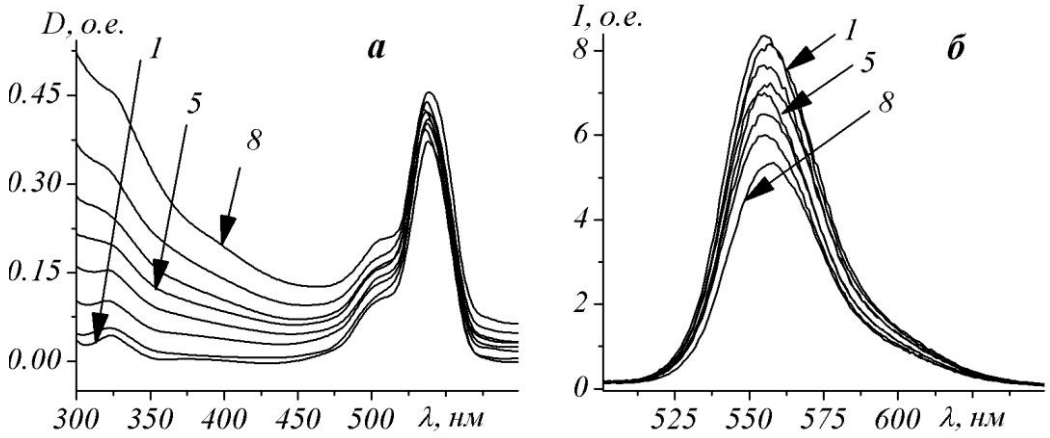


Рисунок 1 Эволюция спектров электронного поглощения (***а***) и люминесценции (***б***) растворов эозина в ДМФА при доприовании *Gd @C_{82}*. Концентрация *Gd@C_{82}* возрастает от кривых 1 к кривым 8 с *C* = 0 до *C* = 0,7*10^{-5} М

Из представленных спектров видно, что при увеличении концентрации *ЭМФ* растет оптическая плотность раствора в области 300 ÷ 400 нм, а в области 500 ÷ 600 нм она меняется незначительно (рис. 1 а). В отличие от оптической плотности, интенсивность люминесценции раствора в полосе люминесценции красителя уменьшается с ростом концентрации *ЭМФ* (рис. 1 б).

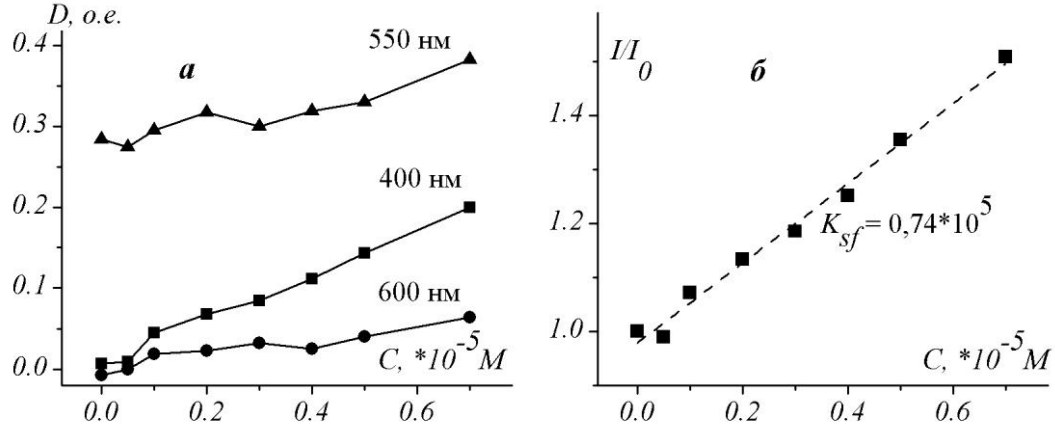


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности (***а***) и относительной интенсивности люминесценции (***б***) раствора эозина в ДМФА от концентрации эндометаллофуленов *Gd@C_{82}*.

Отсутствие заметных изменений в спектрах электронного поглощения раствора эозина+ЭМФ в области 600 нм свидетельствует об отсутствии взаимодействия

между молекулы красителя и эндометаллофулеренами. В растворе эти типы молекул представлены в анионной форме, что, вероятно, препятствует формированию комплексов с переносом заряда (КПЗ). Концентрационная зависимость оптической плотности раствора эозина от уровня допирования *ЭМФ* на разных длинах волн представлена на рисунке 2(а). На рисунке 2(б) приведена зависимость интенсивности спектров люминесценции раствора эозина от уровня допирования *ЭМФ* в координатах Штерна-Фольмера. Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линейной функцией с угловым коэффициентом $K_{sf} = 0.74*10^5$ M^{-1}.

Молекулы *ЭМФ* представляют собой углеродную оболочку, внутри которой инкапсулирован атом металла. Атом металла отдает свои валентные электроны на углеродную оболочку, приобретает положительный заряд и смещается к углеродной стенке. При этом молекула *ЭМФ* приобретает значительный дипольный момент 3÷4 D. Наличие дипольного момента инициирует формирование из отдельных молекул *ЭМФ* (в растворах и на поверхности различных подложек) устойчивой системы кластеров с преимущественными размерами 50-60 нм. Было показано, что кластеры *ЭМФ* обладают наноплазмонными свойствами с резонансной частотой, соответствующей видимому диапазону длин волн [2]. Известно, что присутствие плазмонных наночастиц может значительно повысить эффективность индуктивно-резонансного переноса энергии в донорно-акцепторной системе [3], что будет выражаться в эффективном тушении люминесценции раствора органического красителя в присутствии наноструктур *ЭМФ*. Скорость диффузионно-контролируемой реакции, в которой лимитирующим фактором является частота столкновения реагентов, задается уравнением Смолуховского:

$$\boldsymbol{k_0 = \frac{4\pi N}{1000}\left(D_1 + D_2\right)*\left(R_1 + R_2\right)}, \qquad (1)$$

где D_i и R_i - коэффициент диффузии и молекулярный радиус реагентов соответственно.

Частота столкновений задается выражением [4]

$$\boldsymbol{Z = C_T k_0}, \qquad (2)$$

где C_T - концентрация тушителя.

Если эффективность (вероятность) динамического тушения принять равной единице, то величина k_0 должна соответствовать константе бимолекулярного тушения $k_b = \gamma * k_0$. Величину k_b, исходя из уравнения Штерна-Фольмера, можно оценить по наклону штерн-фольмеровской зависимости [4]:

$$K_{sf} = k_{b*}\tau, \qquad (3)$$

где τ - время жизни синглетного возбужденного состояния красителя в отсутствии тушителя.

В случае тушения люминесценции эозина эндометаллофуллеренами константа Штерна-Фольмера $K_{sf} = 0.74*10^5$ M^{-1}, а время жизни синглетного возбужденного состояния эозина 1.7 нс [5]. Тогда из (3) можно оценить

константу бимолекулярного тушения как $k_b = 4.3*10^{13}$ M^{-1}. С другой стороны, k_0 можно оценить из уравнения Смолуховского. Если принять величину коэффициента диффузии фуллереновых кластеров $D = 18*10^{-6}$ $см^2/с$ [6], а радиус кластеров *ЭМФ* принять равным $R=25 \div 50$ нм, то получим $k_0 = 0.35 \div 0.7*10^{12} M^{-1}$, что на два порядка меньше константы бимолекулярного тушения k_b, полученной из данных эксперимента.

Такое большое различие между экспериментом и численной оценкой скорости диффузионно-контролируемой реакции через уравнение Смолуховского можно объяснить плазмонными свойствами кластеров *ЭМФ*. Эффективность диполь-дипольного взаимодействия непосредственно зависит от величины дипольных моментов донора и акцептора энергии [3]. Дипольный момент, наведенный в акцепторной плазмонной наночастице, и дипольный момент донора энергии связаны плазмонным множителем [3]:

$$p_A = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} f(p_D) \qquad (4)$$

Здесь ε_2 – действительная часть диэлектрической проницаемости среды, а ε_1- материала наночастицы. В области плазмонного резонанса величина ε_1 принимает небольшое отрицательное значение, знаменатель дроби в (4) устремляется к нулю, что может значительно (на порядки) увеличить величину p_A, а значит и эффективность индуктивно-резонансного переноса энергии.

Представляло также интерес проверить влияние допирования *ЭМФ* на время жизни замедленной люминесценции и фосфоресценции молекул красителя. Для этого формировались пленки из *ПВС*, в матрице которого равномерно распределялись молекулы эозина и *ЭМФ*. Плотность *ПВС* принималась равной 1.2 $г/см^3$, что соответствовало концентрации мономеров $1.4*10^{22} см^{-3}$. Относительно полученного значения концентрации мономеров оценивали концентрации эозина и *ЭМФ* в сформированных пленках. Результаты такой оценки сведены в таблицу 1.

Таблица 1

№ образца	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Концентрация эозина	$3.5\ 10^{18}$ $см^{-3}$					
Концентрация *ЭМФ* ($*10^{16}$, $см^{-3}$)	0	1.2	2.4	4.8	7.2	12

Регистрация кинетических кривых замедленной флуоресценции (~540 нм) и фосфоресценции (~680 нм) проводилась на установке импульсного лазерного фотолиза. Образцы возбуждались короткой лазерной вспышкой (~ 3 мДж, 15 нс, 3-я гармоника АИГ-Nd^{3+} лазера, 532 нм), свечение через монохроматор МДР-41 попадало на ФЭУ-84, усиливалось и оцифровывалось аналогово-цифровым преобразователем с памятью.

Результаты измерений, представленные на рисунке 3, показывают, что кинетика люминесценции пленочных образцов в пределах уровня допирования *ЭМФ* от 0 до 8% заметных изменений не претерпевает. Нормированные

кинетические кривые замедленной флуоресценции и фосфоресценции для двух (из семи) образцов практически совпадают, а вычисленные времена жизни в пределах ошибки измерений не зависят степени допирования.

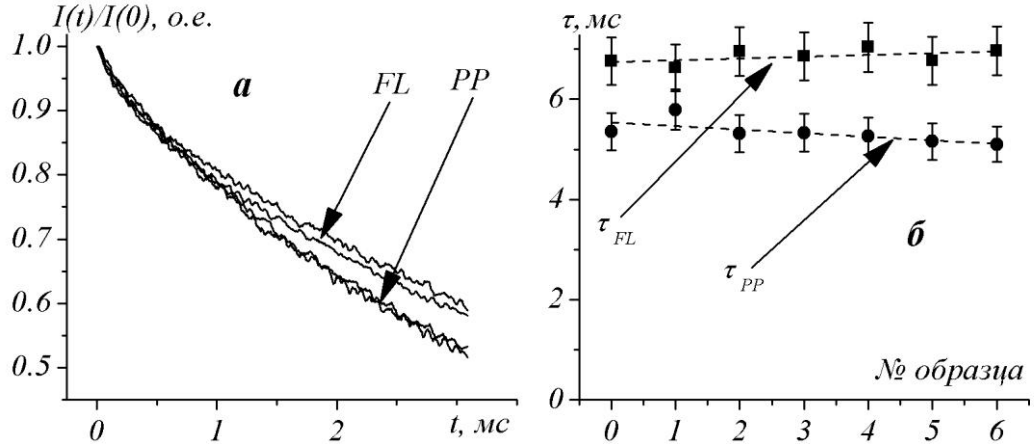


Рисунок 3. ***а*** – примеры нормированных кривых замедленной флуоресценции *FL* и фосфоресценции *PP* у ПВС с эозином и ПВС с эозином и ЭМФ; ***б*** – изменение времени жизни замедленной флуоресценции τ_{FL} и фосфоресценции τ_{PP} эозина в ПВС при изменении степени допирования наноуглеродом (растет вместе с номером образца)

Отсутствие заметного влияния примеси *ЭМФ* на кинетику замедленной флуоресценции и фосфоресценции можно объяснить тем, что обменно-резонансный механизма тушения триплетных состояний является близкодействующим. При заданных концентрациях эозина и *ЭМФ* в полимерной матрице комплексов эозин+ЭМФ, обеспечивающих непосредственный контакт компонентов системы (R = 1 ÷ 2 Å), не образуется.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования и установок ЦКП ИМНТ ОГУ

Список литературы

1. Булгаков Р.Г., Галимов Д.И., Сабиров Д.Ш. Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбужденных состояний за счет передачи энергии C_{70} и C_{60} // ЖЭТФ.-2007.-т. 85.-вып. 12.-С. 767-770.

2. Алиджанов Э. К., Лантух Ю. Д., Летута С. Н., Пашкевич С. Н., Кареев И. Е., Бубнов В. П., Ягубский Е. Б.. Оптические свойства наноплазмонных возбуждений в кластерах эндометаллофуллеренов // Оптика и спектроскопия.-2010.-т. 109.-№ 4.-С. 630-636.

3. X. M. Hua, J. I. Gersten, and A. Nitzan. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles //J. Chem. Phys. -1985.-V. 83.- p.3650-3659.;

4. Joseph R. Lakowicz. Principles of fluorescence spectroscopy.- M. «Мир» 1986. с.496.

5. Макаров Р.А., Мешалкин Ю.П., Сизых А.Г. Действие излучения титанат-сапфирового лазера на твердые растворы ксантеновых красителей в

желатиновой матрице// ВЕСТНИК КГУ, Физ.-мат. науки".- 2005.-№4.-С. 74-81

6. Елецкий А.В., Смиров Б.М. Фуллерены и структуры углерода.// УФН.- 1995.- т. 16.-, №9.- С. 977-1009.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Давлетбаков Р.Р., Каныгина О.Н., Анисина И.Н.,
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Основные тенденции современного развития науки и техники в области новых материалов связаны с глинами и системами на их основе. Это обусловлено не только доступностью сырья, но и тем, что кремнеземистая керамика обладает высоким потенциалом в отношении механических свойств. Перспективность применения кремнеземистой керамики зависит от повышения ее прочности, огнеупорности, термостойкости, химической устойчивости и др. Возникает необходимость создания и исследования керамики с требуемыми свойствами, при этом первостепенное значение приобретает задача исследования прочности и характера разрушения керамических кремнеземистых материалов.

Особое значение имеет тот факт, что кремнеземистая керамика разрушается хрупко, в области упругой деформации. Скорость разрушения велика и поэтому исследование самого процесса разрушения представляет сложную экспериментальную задачу. Одним из подходов к решению этой задачи является использование метода рассмотрения хрупкого, так называемого, откольного разрушения.

В условиях высокоскоростной одномерной деформации разрушение-дробление вещества, если оно происходит, имеет место в узкой локализованной зоне, лежащей внутри мишени или преграды, от которых отделяются тонкие плоские слои. Такой специфический вид разрушения получил в литературе название откольного [1]. Поскольку откол есть процесс внутреннего разрушения или разрыва сплошной среды, то исключается возможность корректного прямого измерения параметров разрушения непосредственно в зоне откола. При использовании метода откольного разрушения можно определить следующие параметры:

σ – напряжение, при котором произошло разрушение, прочность на сжатие;
N – количество осколков, на которые разделяется образец при разрушении, $V_{фр.}$ - объём осколков и L – среднюю эффективную длину трещины.

Основной характеристикой кремнеземистой керамики является прочность на сжатие, эта характеристика не постоянна и зависит от различных факторов: режима спекания, фракционного состава, содержания армирующих частиц, от воды затворения, а также от характера разрушения – распространения трещин.

При определении прочности при откольном разрушения хрупких керамических образцов использовали метод индентирования для создания «фокуса напряжения». В качестве индентора служил стальной шарик диаметром 10мм. На рисунке 1а представлена схема нагружения, когда индентор касается поверхности образца, создавая локальные механические напряжения; на рисунке 1б – индентор вдавлен в образец, магистральные

трещины распространяются через весь образец. Для разрушения керамики использовали твердомер ТШ-ВМ, при нагрузках от 1837.5 до 29400Н.

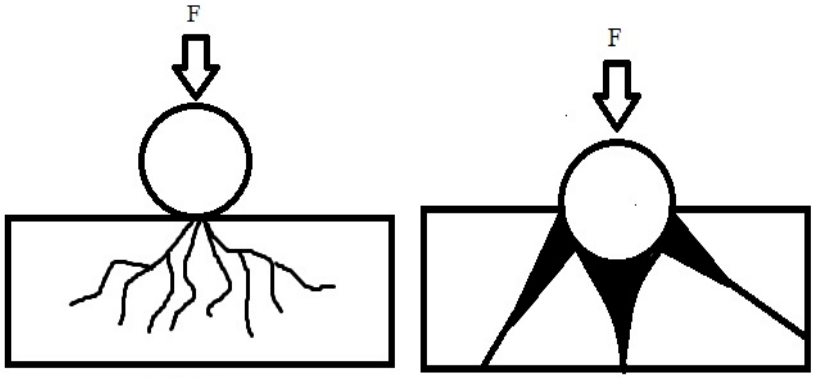


Рисунок 1 - Хрупкое разрушение керамического образца при индентировании: а) – касание индентором поверхности образца; б) – распространение трещин в образце при вдавливании индентора

Полезную информацию в таком случае получить очень трудно. Разрушение кремнеземистой керамики не сопровождается пластическим течением. Согласно модели Гриффитса $p=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi l}}$, существующие в образцах микротрещины при приложении внешней нагрузки растут до тех пор, пока одна из них, находящаяся в наиболее благоприятном для развития положении, не достигнет критического размера, что приводит к разрушению образца [2,3].

Целью данной работы являлось исследование процесса разрушения кремнеземистой керамики, полученной на основе монтмориллонит содержащей глины оренбургского месторождения. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: выявление зависимости прочности на сжатие от:

1) режимов спекания (температуры спекания 900 и 1000^{o} С, 3 часа);

2) исходного фракционного состава частиц твердой фазы (А=0,63-0,16мм, В=0,16-0,04мм);

3) содержания армирующих частиц SiC (0, 10, 20% масс.);

Образцы кремнеземистой керамики получали из шихты на основе монтмориллонит содержащей глины, химический состав которой приведен в таблице 1, и часть из них армировали 10 и 20% (масс) частицами зеленого карбида кремния SiC. Затем методом полусухого прессования формовали их в виде дисков диаметром 25 мм, высотой до 10 мм. После сушки на воздухе и в муфеле при 160^{o}С спекали на воздухе при указанных выше температурах.

Таблица 1 - Химический составы монтмориллонит содержащей глины [4]

Глина	п.п.п.	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	∑ , %
М	7.08	55.90	9.51	0.86	18.63	0.72	2.05	1.90	3.24	99.89

Нагружали образцы с постоянной скоростью 0.273мм/с, фиксировали напряжение разрушение σ, подчитывали количество осколков N, объём

осколков $V_{фр.}$ и эффективную длину трещин L. Каждое значение получено по результатам испытаний 6 образцов.

В ходе эксперимента получены следующие результаты:

1. Характер разрушения образцов, спеченных при 900°С, 3 часа.

Для керамики обожженной при 900°С, независимо от фракционного состава и содержания армирующих частиц, разрушение происходит при одинаковой нагрузке около 4МПа. Это говорит о том, что в керамике не сформирован твердофазный каркас, прочные межфазные и межчастичные границы. Объемы осколков около $V_{фр.}$=0.9см^3; среднее значение длины трещины L - 0.9-1см.

2. Характер разрушения образцов, спеченных при 1000°С, 3 часа.

В таблице 2. представлены параметры разрушения образцов кремнеземистой керамики, полученных из порошков фракций А, В и воды затворения pH7.

Таблица 2. Параметры откольного разрушения образцов.

Содержание SiC (%)	σ, МПа	N	$V_{фр}$, см^3	L, см.	Примечание
А					
0	8	5	1.7	1.2	Магистральная трещина
10	55	14	0.5	0.8	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	39	8	1.1	1.03	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
В					
0	23	5	1.6	1.2	Магистральная трещина
10	39	5	1.7	1.2	Магистральная трещина
20	37	6	0.8	0.9	Хрупкий излом с ручьистым рельефом.

В керамике, обожженной при 1000°С, основным видом разрушения является хрупкий излом с ручьистым рельефом, однако в ряде случаев наблюдается и магистральные трещины.

Значения прочности для этих образцов зависят от фракционного состава, содержания армирующих частиц и pH воды затворения. Разрушение происходило при разных значениях нагрузки; минимальная составляла 8МПа, максимальная - 55МПа. Таким образом, образцы различаются по прочности в 7 раз. Образцы стали структурночувствительными: σ=f(A, B, содержание SiC). Это говорит о том, что в керамике сформирован твердофазный каркас, прочные межфазные, межчастичные границы. Микроструктура образцов существенно различается. В ходе эксперимента установлено следующее: средние объемы осколков $V_{фр.}$=1.2см^3 (варьируют от 0.5 до 1.7см^3), среднее

значение длины трещины L изменяется от 0.8 до 1.2см. Объём осколков и длина трещины связаны отношением: $V_{фр} = \frac{V}{N}$; $L = (V_{фр})^{1/3}$

Вывод: Прочность на сжатие керамики, обожженной при 900°С, невысока и не зависит от химического состава массы и размеров частиц. Керамика обожженная при 1000°С, становится «чувствительной» к содержанию SiC и размерам глиняных частиц. Объемы осколков и эффективная длина трещин убывают с увеличением прочности на сжатие. Полуколичественный анализ этих параметров при условии дальнейшей разработки метода откольного разрушения может дать полезную информацию для совершенствования технологии получения и повышения прочности кремнеземистой керамики.

Список литературы

1. ***Дубинова А.Б.*** *Фракталы в прикладной физике/ Под общей редакций А.Б. Дубинова. ВНИИЭФ, Арзамас-16, 1995.-216 с.; ил – ISBN 5-85165-064-8.*
2. ***Черепанов Г.П.*** *Механика хрупкого разрушения. Издательство «Наука», Главная редакция физико – математической литературы, М., 1974, 640 стр.*
3. *http://materiology.info/ref/razry3eni9_griffitsa.html.*
4. ***Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В.*** *Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах оренбуржья./ ВЕСТНИК ОГУ №6 (112)/июнь`2010, с.113-118.*

ЭВОЛЮЦИЯ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ПОЛИМЕРЕ, ДОПИРОВАНОМ ФУЛЛЕРЕНАМИ И ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНАМИ

Дергачев И.А., Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н.
Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Профессионального Образования «Оренбургский Государственный Университет», г. Оренбург

Известно, что производные фуллеренов являются высокоэффективными тушителями электронно-возбужденных состояний в смесях с различными полимерами [1,2]. Эффективность преобразования солнечной энергии полимерными фотоэлементами зависит от эффективности диссоциации экситона на свободные заряды, о чем может свидетельствовать тушение фотолюминесценции (ФЛ) сопряженного полимера. В донорно-акцепторных смесях к тушению ФЛ приводят в основном два процесса: фотоиндуцированный перенос заряда с полимера на электронный акцептор и индуктивно-резонансный перенос энергии. Первый тип переноса эффективен на расстояниях в несколько ангстрем, т.к. необходимым условием для переноса заряда является перекрытие электронных волновых функций возбуждённых состояний полимера и электронного акцептора. В основе второго типа переноса лежит резонансное диполь-дипольное взаимодействие двух молекул на расстояниях в пределах длины волны, испускаемой осциллятором, т. е. на расстояниях, заведомо превышающих линейные размеры молекул. Вероятность резонансного переноса энергии на энергетический акцептор зависит в первую очередь от величины перекрытия спектров люминесценции люминофора и поглощения тушителя [3].

Резонансный перенос энергии может происходить как между сопряжённым сегментом и акцептором, так и между сопряженными сегментами полимера. В первом случае происходит диссоциация экситона и тушение ФЛ, а в последнем перенос энергии увеличивает размер области, покрываемой экситоном в пространстве, и косвенно приводит к увеличению вероятности его тушения. Перенос энергии в полупроводниковом полимере опосредованно связан с разделением зарядов и является важным процессом в функционировании органической солнечной батареи [4]. В настоящее время активно исследуются процессы, имеющие место при фотооблучении композитов π-сопряженного полимера с различными электронными акцепторами (в частности, фуллеренами) для оценки перспективности их использования в широком круге оптоэлектронных устройств. Одной из перспективных областей применения СП выступает солнечная энергетика. Представляет интерес исследовать в качестве акцепторной примеси эндометаллофуллерены в сравнении со стандартным акцептором C_{60}.

В настоящей работе изучалась эволюция спектров люминесценции пленок полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2`-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (*MEH-PPV*), вызванная тушением люминесценции

фуллеренами C_{60} и эндометаллофуллеренами $Y@C_{82}$.(*ЭМФ*). Структура пленок полимера, допированого этими структурами, исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе СММ-2000 в атомно-силовом режиме в воздушной среде. Образцы для сканирования готовились путем полива на слюдяные подложки растворов *МЕН-PPV* с добавлением $Y@C_{82}$ или C_{60} с одинаковой концентрацией наноуглерода, равной $0{,}5*10^{19}$см$^{-3}$.

На рисунке 1 приведены соответствующие сканы поверхности полимера с *ЭМФ* $Y@C_{82}$ (рис. 1а) - и фуллеренами C_{60} (рис. 1б). Рисунок свидетельствует о том, что часть наноуглерода образует кластеры, о размерах которых можно судить по профилограммам, помещенным в нижней части рисунка. Видно, что у *ЭМФ* $Y@C_{82}$ поперечный размер кластера составляет $250 \div 300$ нм, а у фуллеренов C_{60} он лежит в диапазоне $50 \div 90$ нм.

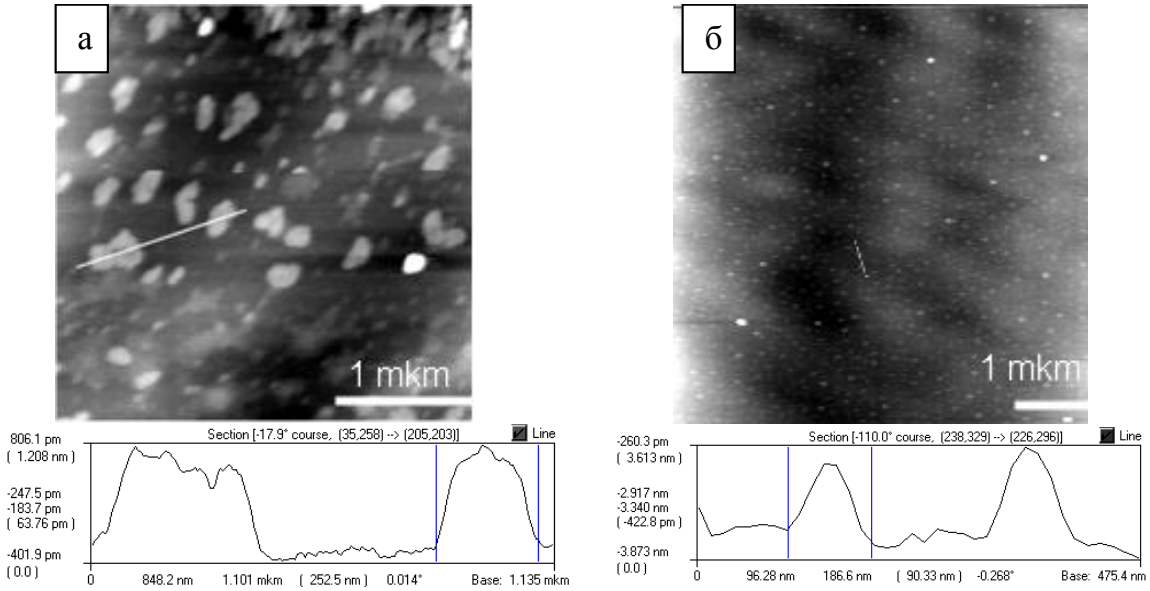


Рис. 1. Скан пленки МЕН-PPV на поверхности слюды поливом раствора полимера допированного $Y@C_{82}$ (а) и C_{60} (б). В нижней части рисунка приведены профилограммы поверхности пленок вдоль линий указанных на сканах.

Пленки *МЕН-PPV* с наноуглеродом для люминесцентных измерений готовились на стеклянных подложках по следующей методике. Готовился раствор *МЕН-PPV* в толуоле с концентрацией $1{,}2*10^{-3}$ М (по звеньям мономера). Раствор разливался по стеклянным виалам и допировался $Y@C_{82}$ и C_{60} с молярным содержанием от 0 до 1,7 % относительно концентрации полимера. По 50 мкл смеси из каждой виалы наносили на предметное стекло и выдерживали до полного исключения растворителя. Плотность *МЕН-PPV* принималась раной 1 г/см^3, что соответствовало концентрации мономеров $2{,}2*10^{21}$ см$^{-3}$. Полученные концентрации q тушителей C_{60} и $Y@C_{82}$ в различных образцах сведены в таблицу 1.

Таблица 1

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация q ($*10^{20}см^{-3}$).	*0.018*	*0.037*	*0.078*	*0.12*	*0.17*	*0.22*	*0.28*	*0.38*

Для каждого пленочного образца с помощью спектрофлюориметра «SOLAR CM2203» регистрировались спектры люминесценции при длине волны возбуждения $\lambda = 440$ нм. Для контроля толщины образцов и исключения эффектов внутреннего фильтра регистрировались также и спектры электронного поглощения.

На рисунке 2***а*** показана типичная спектральная зависимость $I(\lambda)$ интенсивности ФЛ пленочного образца *МЕН-PPV* с наноуглеродом. Интенсивность ФЛ оценивалась как площадь S_q под кривой, зависящая от концентрации тушителя q. Относительная интенсивность люминесценции пленок с различным уровнем допирования (рис. 2***б***) определялась как отношение S_q/S_0 соответствующего интеграла S_q к интегралу S_0 для пленки чистого *МЕН-PPV*.

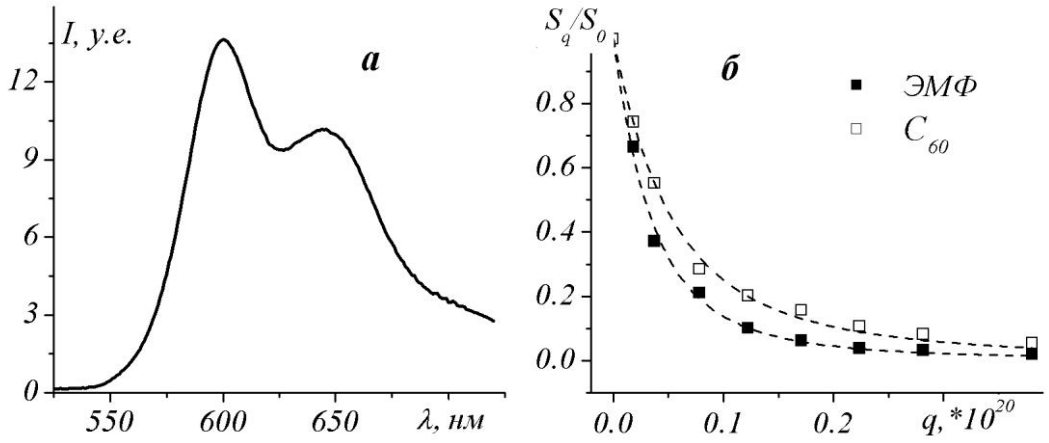


Рисунок 2. Типичный спектр люминесценции пленки *МЕН-PPV* (***а***) и нормированные интегралы интенсивности люминесценции пленок *МЕН-PPV* в зависимости от концентрации q наноуглерода (***б***). Штриховые линии – аппроксимация экспериментальных точек по модели [5].

В работе [6] показано, что доминирующий вклад в тушение люминесценции полимерного композита вносит индуктивно-резонансный механизм переноса энергии.

Анализ полученных экспериментальных результатов по тушению ФЛ пленок *МЕН-PPV* при их допировании тушителями $Y@C_{82}$ и C_{60} проводили согласно аналитической модели тушения ФЛ, в которой учитывается ферстеровский перенос энергии как между звеньями полимерной цепи, так и между полимером и акцептором [5]. Согласно этой модели, при однородном распределения акцептора количество экситонных возбуждений в единичном объеме полимера $N(q)$ задается модельной функцией

$$N(q) = \frac{A}{B^2 - 1}\left\{\frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + C(q)^2} * exp\left(Cq\pi\left(\frac{1}{B} - 1\right) + 2Cq\left(arctg(Cq) - \frac{arctg\left(\frac{Cq}{B}\right)}{B}\right)\right) - 1\right\}, \quad (1)$$

в которой $A = G\tau Q_d$, $C = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{Q_d}$, $B^2 = \frac{r_i^6 4\pi n Q_d}{3 r_{min}^3} + 1$,

где G – частота поглощения фотонов,
τ – время жизни ФЛ,
Q_d – квантовый выход ФЛ,
r_F – радиус Фёрстера для переноса энергии с полимера на тушитель,
r_i – радиус Фёрстера для переходов между сопряжёнными сегментами полимера,
r_{min} – минимальное расстояние между ними,
n – полная концентрация мономерных звеньев,
q – концентрация тушителя.
В частном случае, когда перенос энергии между сопряженными сегмента полимера идёт максимально эффективно, т.е. при $r_i \to \infty$ ($B \to \infty$), для $N(q)$ можно записать асимптотическое выражение:

$$N(q) \xrightarrow[B\to\infty]{} \frac{A\exp\{2Cq[\,arctg(Cq) - \frac{\pi}{2}]\}}{1+(Cq)^2} \qquad (2)$$

С учетом того, что $N(q)$ в выражениях (1) и (2) а также экспериментально измеренное значение S_q/S_0 пропорциональны, нами проведены аппроксимации экспериментальных зависимостей S_q/S_0 модельными функциями (1) и (2). Для $Y@C_{82}$ наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация S_q/S_0 функцией (1) с параметрами: $B = 1{,}75 \pm 0{,}95$, $C = (12{,}9 \pm 1{,}2) \cdot 10^{-20}$. Для пленок *MEH-PPV*, допированных C_{60}, наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация функцией (2) с параметром $C = (5{,}3 \pm 0{,}21) \cdot 10^{-20}$. Параметр аппроксимации C определяется квантовым выходом ФЛ и Фёрстеровским радиусом переноса между донором и акцептором. Если принять квантовый выход ФЛ полимера Q_d равным 0,2 [7], то можно произвести оценку величины r_F. В соответствии с этим предположением для фуллеренов C_{60} было получено значение r_F, равное 3,04 нм, а для эндометаллофуллеренов $Y@C_{82}$ оно оказалось равным 4 нм. Следует отметить, что в нашем анализе не было возможности учесть кластеризацию части молекул тушителей. По-видимому, такой учет даст понижение концентрации тушителя и увеличение эффективного Фёрстеровского радиуса.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования и установок ЦКП ИМНТ ОГУ

Список литературы

1. Запуниди С.А., Паращук Д.Ю. Тушение фотолюминесценции через резонансный перенос энергии в смеси сопряженного полимера с низкомолекулярным акцептором // ЖЭТФ.-2008.-Т. 134.-Вып. 6(12).-С. 1257-1268.

2. Yu G., Pakbaz K., Heeger A.J. Ibid Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible ultraviolet sensitivity // Appl. Phys. Lett.-1994.-V. 64.-№ 25.-P. 3422—3424.
3. Теренин А.Н., Ермолаев В.Л. Межмолекулярный перенос энергии в явлении сенсибилизированной люминесценции органических систем // УФН.-1956.-Т. LVIII.-Вып. 1.-С. 37-68.
4. V. D. Mihailetchi, H. X. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly (3-Hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // Adv. Funct. Mater.-2006.-Vol. 16, № 5.-P. 699.
5. S. A. Zapunidi, Yu. V. Krylova, and D. Yu. Paraschuk. Analytical model for photoluminescence quenching via Forster resonant energy transfer in a conjugated polymer doped by energy acceptors// Phys. Rev. B. - 2009.- V.79. -P. 205208(1-9).
6. V. I. Arkhipov, and H. Bassle.r Exciton dissociation and charge photogeneration in pristineand doped conjugated polymers//Pphys. Stat. Sol. (a) -200. Vol. 201. -No. 6.-P. 1152–1187.
7. Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Paraschuk D.Y. Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation // Synth. Met.-2004.-Vol. 147.-№. 1-3.-P. 287.

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ИЗ ТИТАНА Grade 4, ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Кашапов М.Р., Клевцова Н.А., Иштеряков В.И., Рогова Т.Ф., Клевцов Г.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург
Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти

Целью настоящей работы является исследование возможности миниатюризации пластин для остеосинтеза **(**закрепления отломков костей при переломах лицевого скелета) из титана Grade 4 с сохранением их статической и усталостной прочности за счет формирования субмикрокристаллической структуры (СМК) методом равноканального углового прессования (РКУП-конформ).

Введение

Как известно [1, 2], РКУП-конформ позволяет повысить механические свойства, например статическую и усталостную прочность. В таблице 1 представлены механические свойства титана Grade 4 в исходном состоянии и после РКУП-конформ. Видно, что РКУП-конформ повышает твердость титана примерно в 1,3 раза. При этом прочностные характеристики ($s_в$, $s_{0.2}$) возрастают примерно в 1,5 раза.

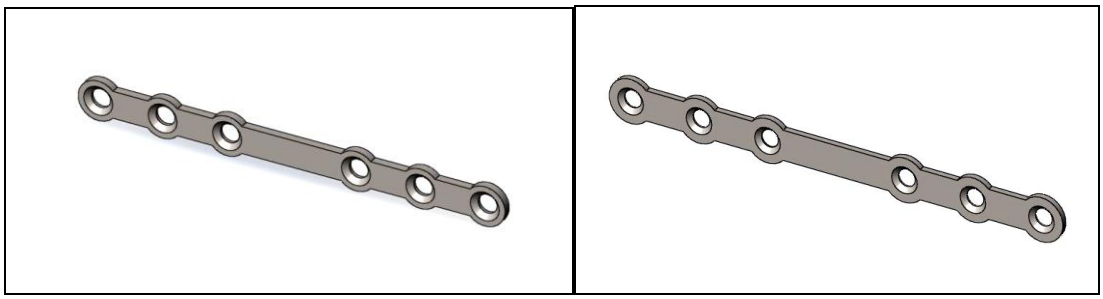
Таблица 1 - Твердость (HRC), пределы прочности ($\sigma_в$) и текучести ($\sigma_{0.2}$), относительное удлинение (δ) и ударная вязкость (KCV) титана Grade 4 в исходном состоянии и после РКУП-конформ

Состояние	HRC	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ, %	KCV, МДж/м^2
Исходное состояние	25	700	550	30	0,29
РКУП-конформ	32	1020	880	13	0,12

Процесс наноструктурирования технически чистого титана Grade 4 позволяет миниатюризировать некоторые медицинские изделия за счет того, что в исходном состоянии титан обладает пределом прочности 700 МПа, а в наноструктурированном состоянии – 1020 МПа. Другим важным критерием при уменьшении размеров пластин для остеосинтеза, являлось сохранение контактной площади между изделием и костью (для лучшей фиксации отломков кости). Пластины для остеосинтеза, применяемых в челюстно-лицевой хирургии, в процессе эксплуатации, помимо статических и ударных нагрузок, испытывают циклические (усталостные) нагрузки. Поэтому были проведены усталостные испытания пластин из обычного титана и мини пластин из наноструктурированного титана, имитирующие циклические нагрузки, возникающие в процессе жизнедеятельности пациентов с установленными мини пластинами.

Материал и методики исследования:

В качестве объектов исследований были использованы промышленные пластины для остеосинтеза из обычного титана, применяемые в челюстно-лицевой хирургии, и мини-пластины из титана Grade 4 с СМК структурой. Эскизы пластин показаны на рисунке 1.



а) б)

Рисунок 1 – Эскизы пластин из обычного (а) и наноструктурированного (б) титана для крепления сломанных костей лицевого скелета:

Для проверки возможности такой миниатюризации был проведен численный эксперимент, в котором моделировалось растяжение пластины. Чтобы приблизить численный эксперимент к реальности, моделирование производилось по следующей схеме. В два соседних отверстия помещались шурупы, один из которых жестко фиксировался, а к другому прикладывалась нагрузка в 100 Н/м^2, распределенная по поверхности. В результате такого приложения нагрузок медицинское изделие подвергалось статическому растягивающему напряжению.

Усталостные испытания консольно закрепленных пластин и мини-пластин проводили на поперечный изгиб по жесткой схеме нагружения при постоянном значении амплитуды деформации и коэффициенте асимметрии цикла нагружения R= 0 с помощью специально разработанной установки, схема которой показана на рисунке 2.

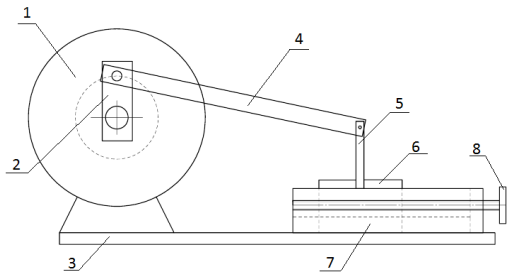


Рисунок 2 – Схема установки для усталостных испытаний
1 – электродвигатель; 2 – эксцентрик; 3 – основание; 4 – шатун; 5 - образец; 6 – крепление; 7- приспособление для крепления образца;
8 – винт перемещения образца.

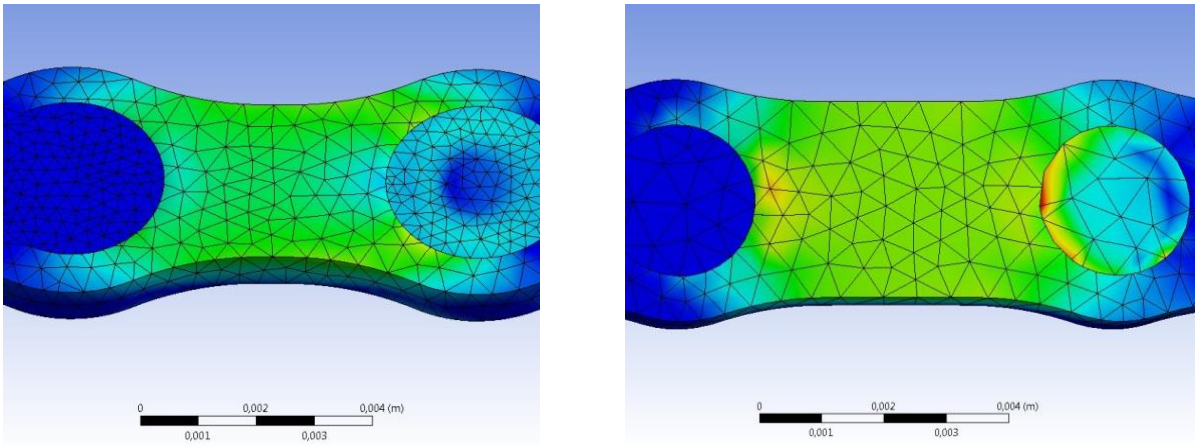
Результаты экспериментов и их обсуждение:

При расчете мини-пластин основной задачей было сохранение статической прочности пластин и максимально возможное уменьшение размеров без снижения функциональности и эргономичности изделий.

В результате расчета размеров на примере базовой мини пластины было принято решение уменьшить толщину пластин от 0,9 до 0,6 мм, а диаметр отверстия от 2 до 1,7 мм. Таким образом, удалось уменьшить толщину образца и увеличить контактную площадь между изделием и фиксируемой костью.

В связи с тем, что отверстия пластин уменьшались, размеры шурупов для закрепления пластины также были уменьшены. Диаметр основного сечения шурупа уменьшен от 2 до 1,6 мм. Длина шурупа была уменьшена от 9,5 до 7,56 мм благодаря уменьшению шага резьбы от 0,8 до 0,5 мм и увеличением количества витков от 9 до 10.

В результате моделирования статических напряжений было установлено, что уменьшение размеров пластин, а именно, толщины и диаметра отверстий, не приводит к существенному искажению полей напряжения по сравнению с исходной пластиной. Также было установлено, что такая модификация пластин не приводит к возникновению зон с высокой концентрацией напряжений, способных вызвать разрушение изделия, что показано на рисунке 3.



а) б)

Рисунок 3 – Распределение напряжений в пластинах из обычного титана (а) и наноструктурированного титана (б) при статическом растяжении

Численные и теоретические расчетов позволили изготовить пластины и мини-пластины из титана Grade 4. В таблице 2 представлены размеры изготовленных пластин.

В результате проведения усталостных испытаний было установлено, что уменьшение размеров пластин (толщины и диаметра отверстий) и изготовление их из наноструктурированного титана Grade 4 (РКУП-конформ) не приводит к снижению усталостной долговечности. Результаты усталостных испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Размеры базовой пластины из обычного и наноструктурированного титана

Вид пластины	Длина*), мм	Ширина в центральной части*), мм	Ширина у отверстий*), мм	Толщина, мм	Диаметр отверстий, мм
Пластина из обычного титана	46,4	3,0	4,4	0,9	2,0
Мини пластина из наноструктурированного титана	46,4	3,0	4,4	0,6	1,7

*) Длина и ширина пластин (в центральной части и в области отверстия) осталась без изменения, учитывая размеры сломанных костей, предназначенных для крепления

Таблица 3 – Количество циклов нагружения (N) до разрушения пластин

Изделие	Пластины из обычного титана	Мини пластины из наноструктурированного титана
N, циклов	$(1,76\pm0,47)\cdot10^4$	$(1,05\pm0,18)\cdot10^5$

Как видно таблицы 3, усталостная прочность мини-пластины из наноструктурированного титана в 5,8 раз выше прочности промышленных пластин из обычного титана.

Выводы:

1. В результате численных и теоретических расчетов были рассчитаны размеры мини-пластин из титана Grade 4 для остеосинтеза.
2. В результате усталостных испытаний было установлено, что миниатюризация пластин, ставшая возможным за счет формирование СМК структуры титана, приводит к повышению их усталостной долговечности.

Список литературы

1. Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В., Щербаков А.В., Якушина Е.Б. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // Российские нанотехнологии, 2008.- № 9-10.- С. 106-115.

2. Клевцов, Г.В. Кинетика усталостного разрушения титана в субмикрокристаллическом состоянии / Г.В. Клевцов и др. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – №9. – С. 123–125.

3. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00208).

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ОРЕНБУРЖЬЯ

Кожемякина О.А., Четверикова А.Г.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В настоящее время в области новых перспективных материалов большое внимание уделяется глинам. Это обусловлено не только доступностью сырья, но и тем, что минеральное сырье обладает высоким потенциалом в отношении физических и химических свойств. Эти свойства не являются физической константой материала, а представляют собой лишь характеристику вещества, зависящую от минерального состава, микроструктуры, степени однородности фазового состава.

Различные сферы применения керамических изделий, влияние резких перепадов температур приводят к кардинальной перестройке структуры, изменяя тем самым исходные характеристики материала. Вследствие этого необходимо создать материал, с заданными параметрами, которые бы слабо зависели от условий его службы.

Цель работы состояла в поиске оптимальных технологических параметров для повышения термостойкости монтмориллонит содержащей глины.

Химический и фазовый состав монтмориллонитовой глины Оренбуржья, приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1 – Химический и фазовый составы монтмориллонит содержащей глины

Химический состав		Фазовый состав	
п.п.п.	7,08	Компонент	Объем. доля, %
SiO_2	55,90	β- кварц, $Si0_2$	54
Fe_2O_3	9,51	монтмориллонит	21
TiO_2	0,86	хлорит $(Mg,Fe)_{6-2x}(Al,Fe)_{2x}[OH]_8\{Si_{4-2x}Al_{2x}O_{10}\}$	9
Al_2O_3	18,63	кристобалит, $Si0_2$	9
CaO	0,72	α- корунд, Al_20_3	7
MgO	2,05		
Na_2O	1,90		
K_2O	3,24		
∑, %	99,89		

Монтмориллонит - глинистый минерал, относящийся к подклассу листовых (слоистых) силикатов, к группе смектита. На воздухе минерал теряет воду (дегидратируется) и становится порошковатым [2].

Относительную термостойкость, т.е. стойкость к циклическому воздействию температуры на керамические материалы, определяли по растрескиванию обожженных разрушенных образцов после теплосмен при умеренных температурах[3]. Теплосмена заключалась в резком нагреве фракции от комнатной температуры до 320 °С в муфельной печи резистивного нагрева типа СНОЛ в воздушной атмосфере, при 30 минутной выдержке и резком охлаждении в проточной воде при 20 °С. Полученные фракции высушивали в сушильном шкафу типа СШ-200 при температуре 120 °С в течение 2 часов. Разрушенные керамические образцы пропускали через первое сито. То, что оставалось на втором сите, взвешивали, термоциклировали и снова просеивали. Взвешивали остаток на третьем сите, остальная масса уходила в пыль. После серии теплосмен проход и остатки взвешивали на электронных весах серии HR - 60. Дискретность (точность) измерений - 0,0001г.

Схематично эксперимент можно представить в виде рисунка 1

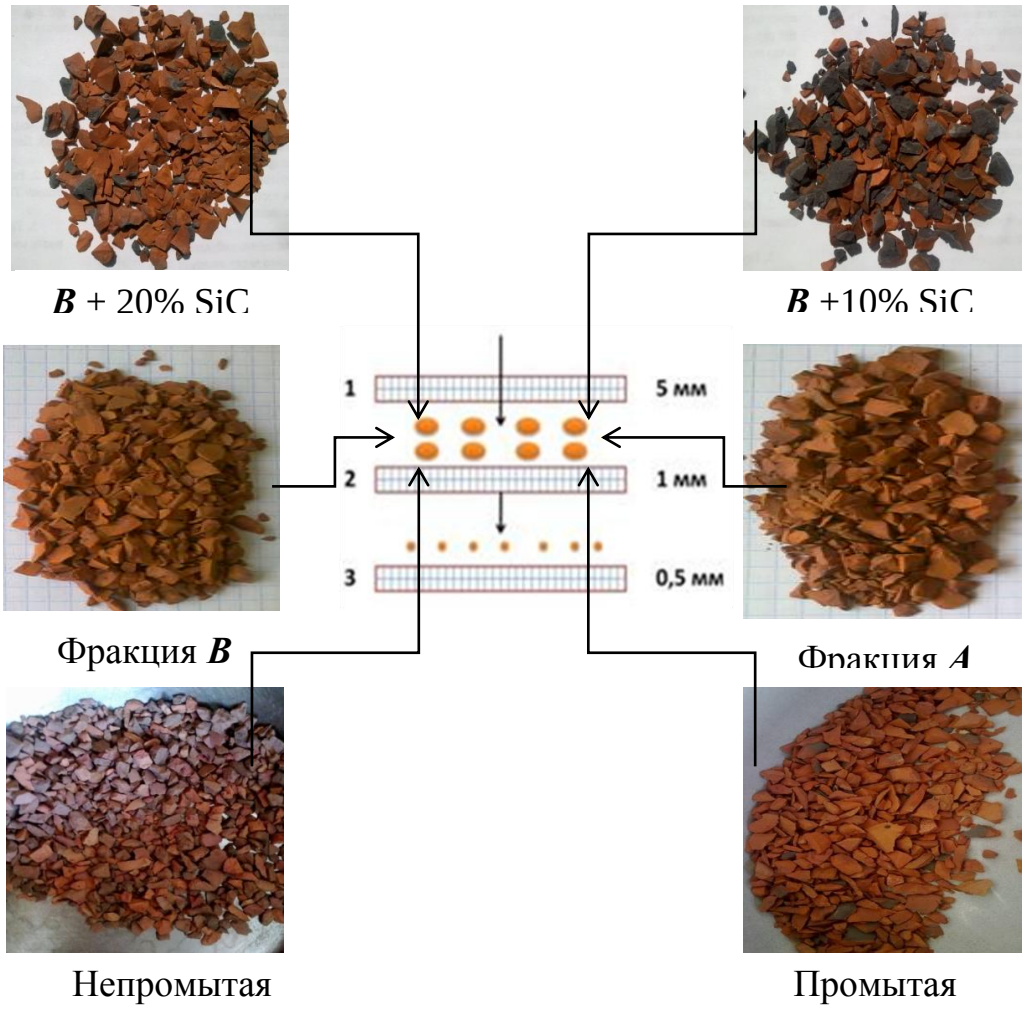


Рисунок 1 - Схема фракционного рассева

Относительную термостойкость каждой партии образцов определяли после 5 теплосмен по формуле [3]:

$$OT = \frac{m_1}{m_2}$$

где m_0 и m_1 – масса фракций (5…1) мм до и после термоциклирования.

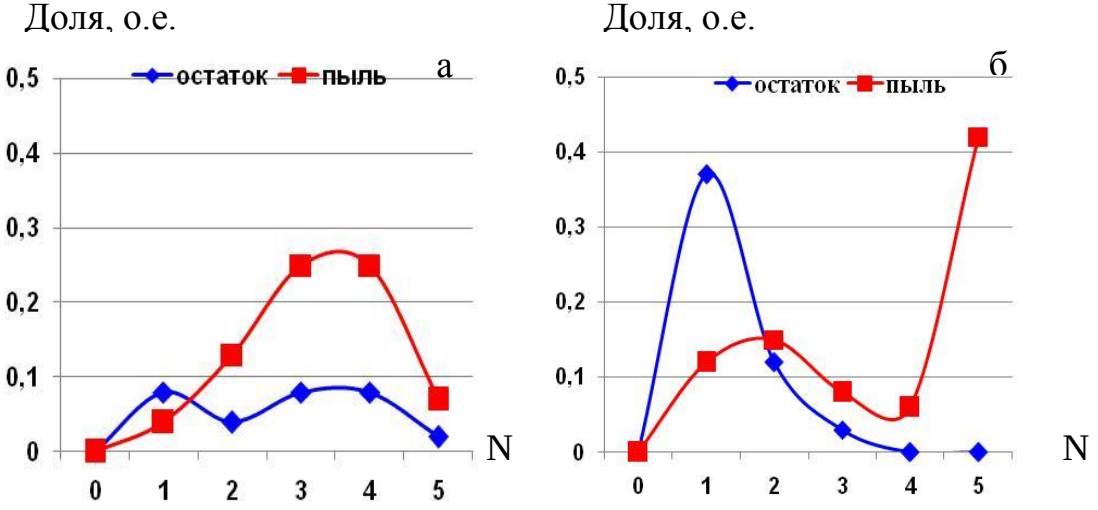


Рисунок 2 - Доля остатка (1…0,5 мм) и прохода (<0,5 мм) от исходной массы партий из промытой (а) и непромытой (б) глин

Образцы для испытаний готовили следующим образом.

Трехкратным промыванием дистиллированной водой из части нативной глины удалили водорастворимые легкоплавкие соли К и Na. Затем из промытой и непромытой глины сформовали и обожгли при 900º С с выдержкой при конечной температуре 2 часа две партии образцов. После пробного термоциклирования было выявлено, что партия из промытой глины оказалась более термостойкой, чем непромытая.

С помощью пресса ТШ – ВМ разрушили образцы. Изломы в обеих партиях оказались неоднородными и сильно отличались друг от друга. Промытые образцы раскололись на ровные, гладкие пластинки. Так как образцы спеклись не полностью, цвет у осколков был неоднородный, местами серый. Визуально, без увеличения, поры были практически не заметны. Непромытая партия после разрушения содержала осколки разных размеров, все они были шершавые, неровные с различными зазубринами и выступами. Судя по цвету, осколки выглядели однородными и хорошо спеченными.

После первого же термоцикла в 300° С, когда образцы остужали в проточной воде комнатной температуры, партия образцов из непромытой глины резко потемнела и растрескалась. После 5 теплосмен у образцов, содержащих водорастворимые легкоплавкие соли К и Na, появился значительный остаток на третьем сите (ячейка 0,5 мм), но в пыль (<0,5 мм) массы ушло мало (рис.2, б). После первой же теплосмены почти 5% исходной массы ушло в остаток и пыль: 3,8 и 1,2%, соответственно.

Промытая же партия образцов, напротив, меньше реагировала на термонагрузки (рис.2, а). На рисунке 2, а видно, что во время термоциклирования образцы из промытой глины потеряли меньшее количество в массе растрескиванием (менее 1%), но зато значительная часть рассеялась в пыль (почти 3%). Термонагружение не привело к изменению цвета образцов, т.е. фазовые переходы, вероятно, отсутствовали.

После череды теплосмен было выявлено, что партия образцов из промытой глины оказалась болей термостойкой. Значительное снижение значений относительной термостойкости (ОТ) произошло только после пятой теплосмены, оставшись, тем не менее, достаточно высоким (0,91). Следовательно, удаление водорастворимых солей снижает хрупкость, повышает термомеханические свойства.

На втором этапе из промытой глины (более перспективной, с точки зрения термостойкости к теплосменам при умеренных температурах) сформировали следующие две партии образцов, различающихся дисперсностью частиц шихты. Фракция А содержала частицы размером (0,63…0,16) мм, фракция В – (0,16…0,04) мм. Шихту получили, используя кислую воду (pH 2) затворения. Фракции А и В получали путем ручного рассева на трех ситах. Проход после первого сита размером 0,63 мм и остаток на втором сите размером 0,16 мм образовали фракцию А. Проход после второго сита размером 0,16 мм и остаток на третьем сите размером 0,04 мм образовали фракцию В.

В ходе эксперимента обе партии образцов (фракции А и В) не меняли своего цвета, подтверждая косвенно тот факт, что все основные реакции в керамической массе прошли еще во время обжига. Изначально, осколки были почти одного размера, по форме походили на заостренные шестиугольники (рис.3 а, б), до испытаний были неразличимы.

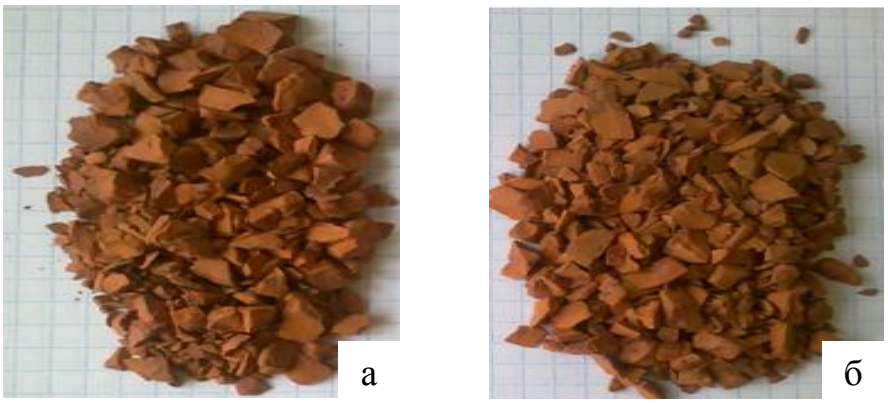


Рисунок 3– Партии образцов из промытой глины фракций А (а) и В (б) до термоциклирования, 1:1

Более термостойкой из двух этих партий оказалась партия из частиц фракции В. На протяжении всего эксперимента она проявляла высокую стойкость к теплосменам. Незначительная потеря массы связана с растрескиванием и произошла без рассева в пыль (рис.4, б). Минимальное значение относительной термостойкости этих образцов составило 0,99. Т.е. после пяти теплосмен в 300 °С 99% осколков сохранило свои размеры и форму.

В отличие от этой партии, у образцов из частиц с фракции А менее высокая термостойкость. Доля растрескавшейся части в остатке составила 20% (рис.4, а). Следует отметить, что повышение кислотности воды затворения положительно сказалось на термомеханических характеристиках обеих партий. По сравнению с предыдущим экспериментом значения ОТ выросли на

0,05 относительных единиц.

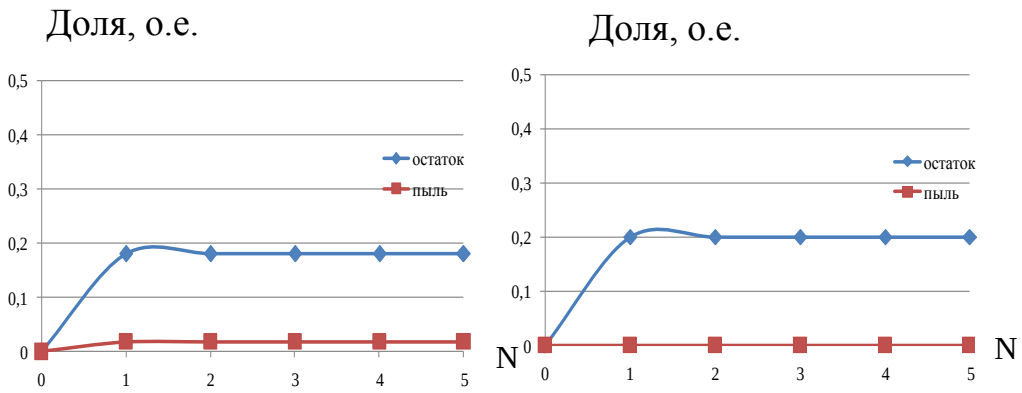


Рисунок 4 - Доля остатка (1…0,5 мм) и прохода (<0,5 мм) от исходной массы партий с фракцией А (а) и фракцией В (б)

Последний этап исследования состоял в изучении влияния армирующих зеленых карбидокремниевых частиц на относительную термостойкость. Ранее было установлено [4], что в системе глина-карбидные частицы с подводом тепла карбид кремния разогревается раньше матрицы за счет большей теплопроводности. Часть полученной энергии расходуется на полиморфные превращения карбидов, а остальная идет на дополнительный локальный разогрев кремнеземистой массы вокруг частиц SiC. Это приводит к образованию жидкофазных прослоек с малой вязкостью, которые улучшают смачиваемость и спекание армирующих частиц с матрицей. SiC-частицы используются еще и в качестве активатора спекания, т.к. теплопроводность карбида кремния составляет 42 Вт/м·К (при 400 °С) [5], что в 40 раз превышает теплопроводность обычной кремнеземистой массы. Глина используется как матрица, в которой равномерно распределены тугоплавкие частицы SiC, влияющие на смещение физических процессов в область более высоких температур.

На последнем этапе сформировали следующие две партии образцов из промытой глины фракции В с добавлением кислой воды (pH 2) затворения и частиц карбида кремния. Содержание SiC-частиц составило 10 и 20% (масс.).

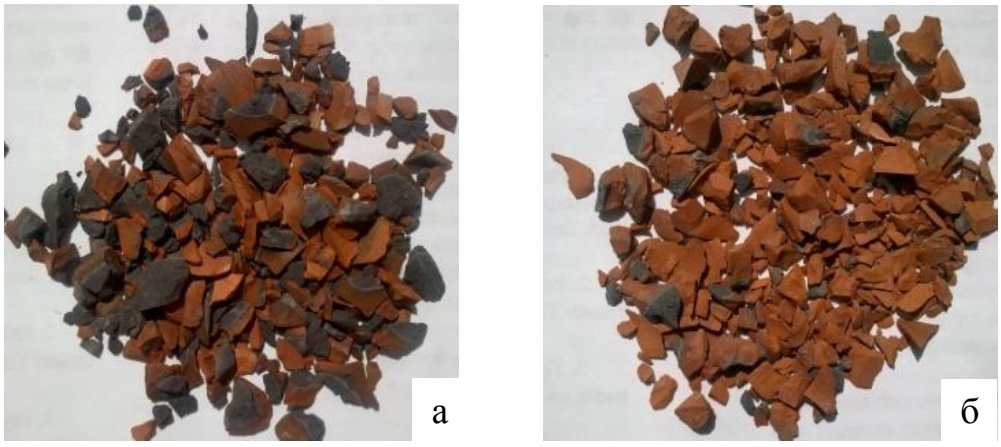


Рисунок 5- Внешний вид партий образцов из промытой глины фракции В с 10 % (а) и 20% (б) SiC-частиц до термоциклирования

Согласно рентгенофазовому анализу, зеленый карбид представлен большим разнообразием политипов: в нем три основные формы составляют 70%, а 30% объема приходится на многослойные политипы[2]. После спекания образцы вспучились, сформировав сверхнеоднородную матрицу. Когда разрушили эти образцы, внутри оказалось значительное поровое пространство серого цвета. Оно состояло из большого количества крупных и мелких пор (рис.5, а). В целом, добавление 20% SiC-частиц привело к образованию более равномерного

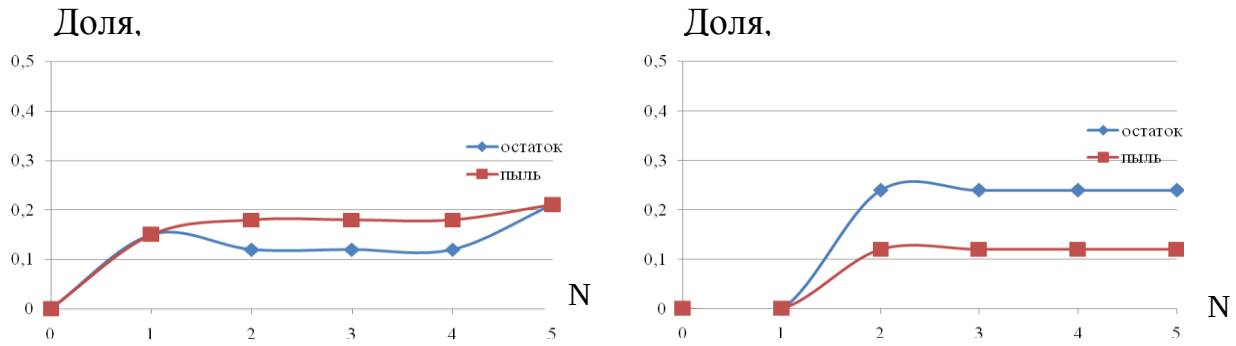


Рисунок 6 - Доля остатка (1…0,5 мм) и прохода (<0,5 мм) от исходной массы партий с содержанием 10% (а) и 20% (б) SiC - частиц

по цвету и структуре каркаса (рис.5, б).

В процессе термоциклирования, после каждой теплосмены у образцов, содержащих 20% SiC-частиц, наблюдалось большое количество пыли и остатка - около 2,5% (рис.6, б). Каждый скол был похож на полукруг и содержал неспеченное серое пространство. Во время охлаждения в воде этой партии после каждой теплосмены оставался незначительный осадок мелких частиц.

Партия образцов, содержащая 10% SiC-частиц, за 5 теплосмен потеряла меньшее количество в массе, и у нее практически не было пыли (рис.6, а). Тот небольшой остаток, который был у этой партии, образовался из тонких чешуек с изломов. Изломы обеих партий аналогичны аналогичны сколам, содержащими 20% SiC-частиц, только менее пористы. Минимальное значение ОТ обеих партий одинаковое и составило 0,97 относительных единиц. Оно различалось только в процессе термоциклирования.

В общем случае самыми термостойкими оказались образцы с добавлением карбида кремния 10% (масс.) SiC в промытую глину фракции В [6].

Схема поэтапно выполненной оптимизации физико-химических свойств

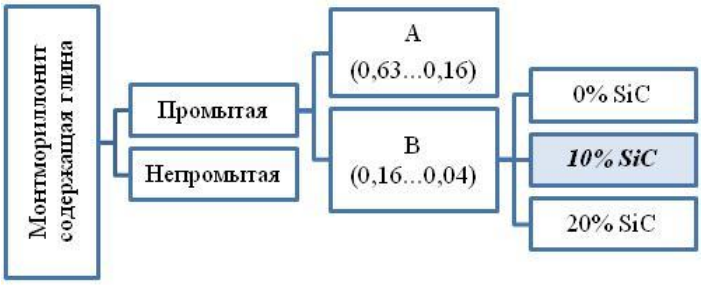


Рисунок 7 - Схема поэтапного выбора образцов, упрочненных SiC-частицами, обладающих высокими значениями относительной термостойкости [6]

шихты с целью повышения стойкости к теплосменам при умеренных температур приведена на рисунке 7. Наибольшие значения относительной термостойкости имеют образцы из промытой монтмориллонит содержащей глины фракции В с кислой водой затворения. В случае необходимости упрочнения керамической матрицы армированием карбидокремниевыми частицами, более термостойкими оказываются образцы: из монтмориллонит содержащей глины, промытой, фракций В (0,16…0,04 мм), 10%(масс.) SiC-частиц.

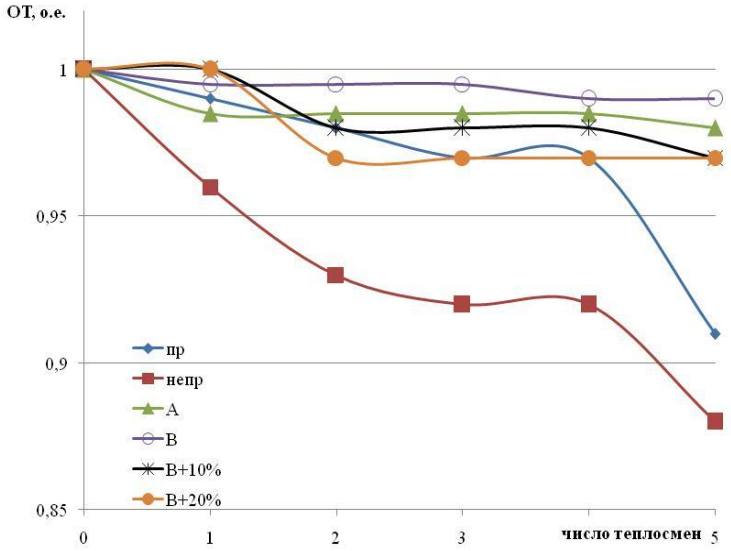


Рисунок 8 - Относительная термостойкость различных партий

После серии экспериментов уместно построить график относительной термостойкости различных партий образцов и провести небольшой анализ (рис. 8). Из графика видно, что самыми термостойкими оказались образцы с фракцией В. Самыми неустойчивыми к термическим нагрузкам оказались образцы, содержащие водорастворимые легкоплавкие соли К и Na.

Выводы:

Образцы из непромытой глины и глины с фракцией А, содержащей частицы (0,63…0,16) мм, после серии экспериментов показали низкую относительную термостойкость. Наличие легкоплавких водорастворимых солей К и Na значительно понижает термостойкость, из-за них образцы растрескиваются и темнеют, появляется большое количество остатка. Керамические материалы, изготовленные из такой глины мало пригодны для использования в эксплуатационных целях.

Образцы из промытой глины с фракцией А после эксперимента также показали среднюю стойкость к теплосменам. Крупные частицы плохо спеклись друг с другом, образовав слабое межчастичное пространство. Как результат во время термоциклирования появлялся значительный остаток. Для этой партии следует повысить температуру спекания с 900 до 1000 °С.

Образцы из промытой глины фракции В, (0,16…0,04) мм с армирующими частицами карбида кремния оказались перспективными. Эти

образцы проявили высокую термостойкость, меньшую потерю в массе. Из такой керамики можно делать водоочистительные фильтры, тигли для стерилизации медицинских инструментов.

Список литературы

1 ***Каныгина О.Н.*** *Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова //Вестник Оренбургского государственного университета.-2010, № 112.- С. 113-118.*

2 Классификация и систематика минералов, горных пород, окаменелостей, метеоритов. - Кристаллов.NET http://kristallov.net/montmorillonit.html

3 ***Андрианов Н.Т.*** *Определение термостойкости керамики / Н.Т. Андрианов, Р.М Собко, С.М Дягилец. //Стекло и керамика. – 1999 , №7, июль. - С. 24–26.*

4 ***Kanygina O.N.*** *The influence of the silicone carbide content and type on the microstructure and the flaw level of silica ceramics/ O.N. Kanygina, T.A. Kotlyar // Russian Journal of Nondestructive Testing.- 2005. T.41. - № 8. - C. 550-554.*

5 Карбид кремния / Гостехиздат УССР, Киев, 1963.-315с.

6 ***Казмала О.А.*** *Повышение термостойкости керамических исследований из монтмориллонит содержащей глины за счет оптимизации физико-химических свойств шихты/ IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 октября 2012г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2012, 378-380 с.*

КВАНТОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЕВОГО СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА

Корнев Е.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Полупроводниковые детекторы являются наиболее совершенными в сравнении с газовыми или сцинтилляционными детекторами ионизирующих излучений по своим физико-техническим параметрам. Они широко используются в спектрометрах заряженных частиц и рентгеновских квантов, спектрометрах заряда и массы частиц, приборах контроля радиоактивных загрязнений внешней среды, в ускорительных экспериментах и приборах контроля ядерных реакторов [1]. В частности, кремниевые спектрометрические детекторы намечается использовать в российском спутниковом эксперименте "Рентгеновский микрофон" для мониторинга небесной сферы и изучения фундаментальных свойств космических объектов (черных дыр и нейтронных звезд) по переменности рентгеновского излучения в диапазоне частот 10 Гц - 10 кГц. Рентгеновский микрофон представляет собой таймингновый спектрометр большой площади (несколько квадратных метров) с высоким временным разрешением (единицы микросекунд) и хорошим спектральным разрешением (менее 300 эВ на энергии 6 кэВ) [2]. Система детектирования рентгеновского микрофона будет содержать более 20 тысяч кристаллов площадью (1-2) см^2. На рисунке 1 представлена гибридная интегральная схема с кремниевым микростриповым кристаллом, который является лабораторным прототипом элементарных детекторных ячеек рентгеновского микрофона.

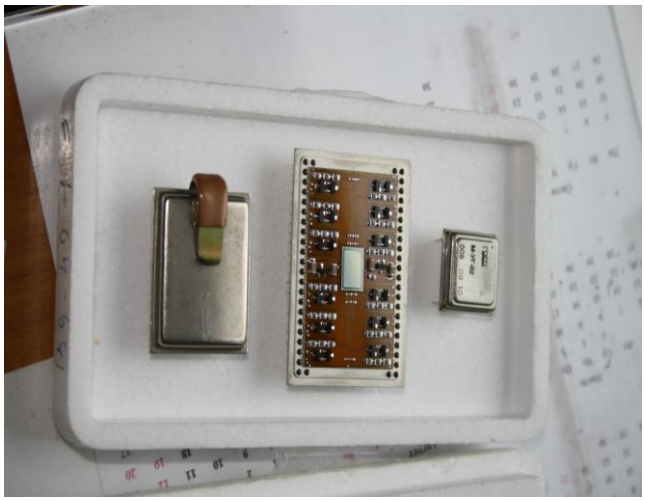


Рисунок 1 - Гибридная интегральная схема с кремниевым микростриповым кристаллом и десятью малошумящими усилителями на полевых транзисторах

Основными требованиями к спектрометрическим кристаллам являются приемлемая радиационная стойкость, хорошее энергетическое разрешение и высокая квантовая эффективность регистрации излучения. Экспериментальное определение квантовой эффективности регистрации связано с проблемой приобретения дорогостоящего оборудования и методикой точной калибровки источника излучения по интенсивности потока квантов. Следовательно, необходимы другие способы определения квантовой эффективности регистрации.

В данной работе представлен вывод аналитической зависимости для квантовой эффективности регистрации кремниевого спектрометрического детектора и приведены результаты моделирования эффективности абсорбции квантов.

Известно, что абсолютное число эффективно воздействующих на детектор квантов $S_{эф}$ зависит от интенсивности потока квантов S_0 на входном окне детектора (входного сигнала) и некоторого коэффициента пропорциональности D_{QE}, представляющего собой квантовую эффективность детектирования (detective quantum efficiency - D_{QE})

$$S_{эф} = D_{QE} \cdot S_0 . \qquad (1)$$

В работе [3] под D_{QE} понимают отношение

$$D_{QE} = \Psi^2_{вых} \big/ \Psi^2_{вх} , \qquad (2)$$

где $\Psi^2_{вых} = (S_{вых}/N_{вых})^2$ - квадрат отношения сигнал/шум на выходе детектора;

$\Psi^2_{вх} = (S_{вх}/N_{вх})^2$ - квадрат отношения сигнал/шум на входе детектора.

Однако в этом уравнении не учитывается зависимость D_{QE} от энергии рентгеновских квантов. В статье [4] нами показано, что D_{QE}, как характеристика детектора, является функцией не только эффективности абсорбции квантов в чувствительной области детектора, но и зависит от уровня интенсивности и энергии E (спектрального состава источника излучения)

$$D_{QE}(E) = \frac{[S_0(E) \cdot \eta(E) \cdot \varepsilon(E) \cdot F(I)]^2}{\left[\sigma_{ST}{}^2(E) + \sigma_D^2(E)\right]} \Bigg/ \left[\frac{S_O(E)}{\sqrt{S_O(E)}}\right]^2 , \qquad (3)$$

где $S_0(E)$ - дифференциальный спектр потока рентгеновских квантов на входе детектора за время экспозиции;

$\eta(E)$ - эффективность (вероятность) абсорбции квантов в чувствительной области детектора;

$\varepsilon(E)$ - эффективность преобразования энергии рентгеновских квантов в энергию выходного сигнала;

$F(I)$ - функция просчетов детектора и электронной системы;

I - интегральная интенсивность квантов в диапазоне энергий (интеграл от дифференциального спектра $S_0(E)$);

$\sigma_{ST}(E)$ - среднеквадратичное значение уровня шумов, обусловленное статистическими флуктуациями сигнала;

$\sigma_D(E)$ - среднеквадратичная величина уровня шумов, определяемая внутренними шумами детектора и электронного канала.

В этом уравнении в числителе приводится квадрат отношения сигнал/шум на выходе системы детектор с электронным каналом, в знаменателе квадрат отношения сигнал / статистический шум входного потока квантов.

Флуктуационная составляющая шумового сигнала на выходе определяется уровнем интенсивности сигнала и равна

$$\sigma_{ST}(E) = \sqrt{S_0(E)\cdot\eta(E)\cdot\varepsilon(E)\cdot\sigma(S_O)}\,. \qquad (4)$$

Выражение (3) после несложных преобразований можно записать в виде

$$D_{QE}(E) = S_0(E)\left\{[\eta(E)\cdot\varepsilon(E)\cdot F(I)]^2 \Big/ \left[\left(\sqrt{S_0(E)\cdot\eta(E)\cdot\varepsilon(E)\cdot\sigma(S_O)}\right)^2 + \sigma_D^2(E)\right]\right\}. \qquad (5)$$

Видно, что детекторную квантовую эффективность можно рассматривать как функциональную зависимость, которая определяет величину детекторных искажений входного спектрального состава излучения $S_0(E)$. В выражении (5) каждая составляющая входного спектра умножается на величину, меньшую единицы. Очевидно, что в идеальном случае детекторная квантовая эффективность $D_{QE}(E)$=1, когда функции $\varepsilon(E)$, $\eta(E)$ и $F(S_O)$ имеют единичный характер во всем спектральном диапазоне работы детектора и дисперсия шумовых сигналов детектора σ_D^2.

Уравнение (5) общего вида позволяет найти $D_{QE}(E)$ элементарной детекторной ячейки системы детектирования рентгеновского микрофона. На рисунке 2 представлена структурная схема детектора. Детектор состоит из кристалла кремния 4 и бериллиевого входного окна 3. Кристалл условно представлен в виде стопки 10 чувствительных микродетекторов размером (7×7×1) мм^3. Поток рентгеновских квантов от источника излучения 1 поступает на вход первого микродетектора после бериллиевого окна и диафрагмы 2 , формирующей узкий пучок излучения.

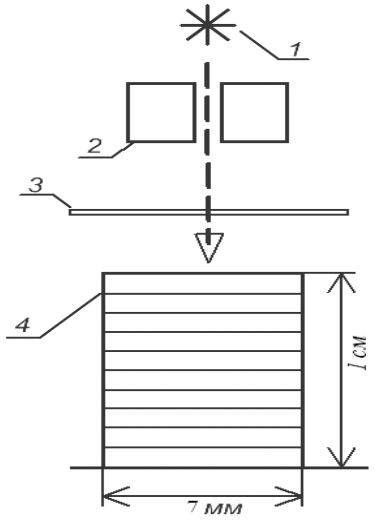


Рисунок 2 - Структурная схема детектора

Для определения $D_{QE}(E)$ используются следующие исходные данные:

а) рабочий диапазон энергий излучения источников (E_{min} - E_{max}-)= (2 - 60) кэВ, интервал дискретизации энергии ΔE=1 кэВ;

б) уравнения относительной спектральной плотности тормозного излучения рентгеновской трубки и источника с равновероятным распределением интенсивности

$$S_o(E) = J_{Eотн} = J_E / J_{E\max} = 1 - (E/E_o), \quad (6)$$

$$S_o(E) = J_{Eотн} = \begin{cases} 1, если & 0 < E \le E_O; \\ 0, если & E \ge E_O. \end{cases} \quad (7)$$

где E_0 - максимальная энергия рентгеновских квантов спектра рентгеновского излучения.

г) табличные значения зависимости полного массового коэффициента ослабления от энергии компьютерной программы XCOM .

Эффективность абсорбции $\eta(E)$ определяется вероятностью взаимодействия рентгеновского кванта с веществом детектора P и равна произведению вероятности прохождения квантом излучения входного окна детектора P_w и вероятности взаимодействия кванта с веществом детектора P_d

$$\eta(E) = P = P_w \cdot P_d . \quad (8)$$

Бериллиевое входное окно и чувствительные области кристалла имеют нелинейные зависимости коэффициентов ослабления от энергии. Следовательно, для определения выходных откликов на рентгеновские воздействия, описываемые выражениями, необходимо использовать методы анализа нелинейных систем. Для этого, производится дискретизация по энергии относительных спектральных распределений (6) и (7) путем операции свертки с дискретной последовательностью δ-функций

$$J_{vx}(E) = \sum_{i=1}^{60} J_{Eотн}\delta(E - iE). \quad (9)$$

В этом случае пропущенные (ослабленные) спектры излучения на выходе бериллиевого окна можно описать в виде одномерных массивов

$$J_{Be}(E) = P_W = \exp[-\mu_1(E)\rho_1 x_1] \cdot J_{vx}, \quad (10)$$

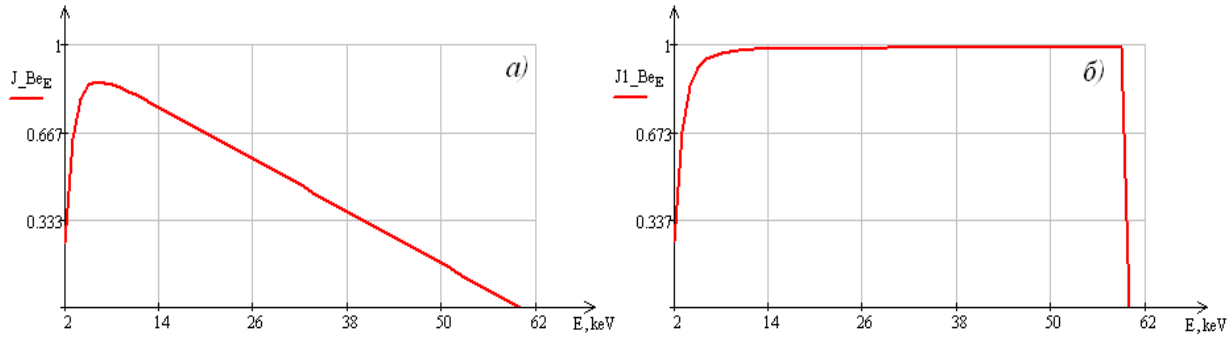
где $\exp[-\mu_1(E)\rho_1 x_1]$ – коэффициент ослабления бериллиевого окна;

$\mu_1(E)$ – полный массовый коэффициент ослабления в бериллии, зависящий от энергии, см^2/г;

$\rho_1 = 1{,}84$ — плотность объекта в рассматриваемой точке, г/см^3;

$X_1 = 0{,}01$— толщина слоя бериллия в направлении оси *x*, см.

На рисунке 3 приведены графики, описываемые выражением (10) соответственно для спектральной плотности рентгеновской трубки и источника в зависимости от энергии на выходе бериллиевого фильтра.



а) рентгеновская трубка б) источник

Рисунок 3 - Спектры пропускания на выходе бериллиевого окна

Спектры пропускания после каждой чувствительной области n можно описать двумерными массивами

$$J_{Si\ pr}(E,n) = e^{-\mu_2(E)\rho_2 x_2 n} J_{Be}, \qquad (11)$$

где $e^{-\mu_2(E)\rho_2 x_2 n}$ – коэффициент ослабления n-го микродетектора ;

n – номер чувствительной области микродетектора, n=1, 2, 3,…, 10;

$\mu_2(E)-$ массовый коэффициент ослабления в кремнии, зависящий от энергии, см^2/г;

$\rho_2 = 2{,}33$— плотность объекта в рассматриваемой точке г/см^3;

$x_2 = 0{,}1$— толщина объекта в направлении оси x, см,

Используя формулу (11), можно записать спектры поглощения рентгеновского излучения в каждом из микродетекторов в виде разностей двумерных массивов выходных спектров пропускания n–го и (n+1)–го элемента

$$J_{Si\ pg}(E,n) = J_{Si\ pr}(E,n) - J_{Si\ pr}(E,n+1). \qquad (12)$$

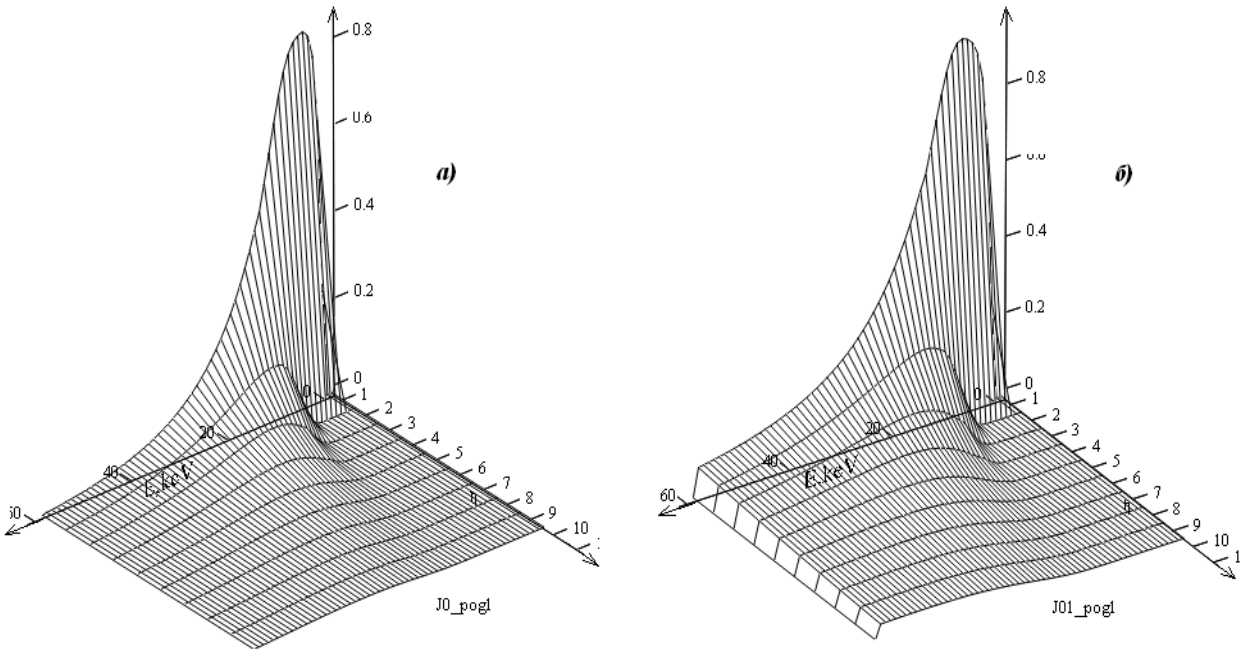
Спектры поглощения, построенные на основе выражения (12), представлены на рисунке 4. Для наглядности показаны спектры поглощения всех 10 микродетекторов.

Используя спектры пропускания, можно вычислить спектры абсорбции квантов в кристалле различной толщины. Спектры находятся вычитанием из спектра бериллиевого окна спектров каждого последующего элемента детектирующей системы

$$J_{Si\,ab}(E,n) = J_{Be}(E) - J_{Si\ pr}(E,n). \qquad (13)$$

Таким образом, получены спектры пропускания бериллиевого окна $J_{Be}(E)$ и спектры поглощения кремниевого детектора определенной толщины в диапазоне энергий, произведение которых позволяет определить эффективность абсорбции рентгеновских квантов в детекторе (рисунок 5)

$$\eta(E) = J_{Be}(E) \cdot J_{Si\,ab}(E,n). \qquad (14)$$



а - в случае рентгеновской трубки; *б* - в случае источника.

Рисунок 4- Спектры поглощения рентгеновского излучения в зависимости от энергии и номера микродетектора

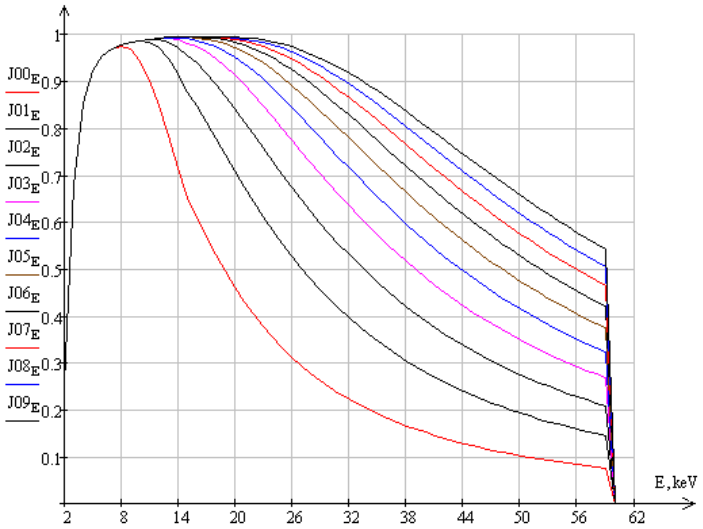


Рисунок 5 – Спектры поглощения в зависимости от общей толщины детектора

Эффективность преобразования энергии рентгеновских квантов в энергию выходного сигнала $\varepsilon(E)$ в полупроводниковом детекторе определяется эффективностью сбора заряда (ЭСЗ), на которую влияют электрофизические параметры детекторного материала и конструктивно-технические особенности детектора. Эффективность сбора заряда зависит от вероятности захвата ловушками части электронов и дырок на пути дрейфа к электродам детектора и определяется формулой [5]

$$\varepsilon(x) = Q/Q_0 = \left(L_n/d\right)\cdot\left[1-\exp\left(-x_n/L_n\right)\right]+\left(L_p/d\right)\cdot\left[1-\exp\left(-x_p/L_p\right)\right], \qquad (15)$$

где L_n, L_p-дрейфовые длины электронов и дырок соответственно;

x_n, x_p – расстояние, пройденное электронами и дырками соответственно от точки генерации носителей до соответствующего электрода.

Для кремниевых детекторов толщиной d обычно произведение времени жизни на подвижность обоих носителей заряда является достаточно большой величиной и соблюдаются неравенства

$$L_n > d;\ L_p > d, \tag{16}$$

поэтому $\varepsilon(x)$ близок к единице для детекторов толщиной менее 1 мм.

Функция $F(I)$ определяет просчеты, возникающие в связи с ограниченностью полного цикла срабатывания отдельного канала регистрации. Функцию просчетов с учетом мультипликативного характера модели определим следующим образом

$$F(I) = I_{reg} / I\,, \tag{17}$$

где I - интегральная интенсивность потока квантов в диапазоне энергий спектра $S_0(E)$, попадающих в канал регистрации за единицу времени (интенсивность потока фотонов всех энергий); I_{reg} - количество событий, регистрируемых счетчиком событий в электронном канале регистрации за единицу времени.

Оценить зависимость среднего значения частоты событий от скорости счета можно с помощью функции /4/

$$F(I) = \exp(-S_0\eta(E)\cdot\varepsilon(E)t_м/T\cdot)\,, \tag{18}$$

где $t_м$ - время разрешения электронного тракта ("мертвое время");

T - время интегрирования событий.

Дисперсия шумовой составляющей $\sigma_D^2(E)$, определяется среднеквадратичной величиной внутренних шумов детектора и входного (предварительного) усилителя $\overline{Q}_{\text{п}}$

$$\sigma_D^2 = \left(\overline{Q}_{\text{п}}\,\xi/q\right)^2, \tag{19}$$

где ξ - средняя величина энергии, расходуемая на образование одной пары носителей заряда (коэффициент конверсии, для кремния ξ =3,5 ± 0,07 эВ);

q – заряд электрона.

Подставляя формулы (11), (13), (15), (18), (19) в (5) можно получить выражение для квантовой эффективности регистрации кремниевого детектора разной толщины в заданном диапазоне энергий

$$D_{QE}(E) = \frac{S_0(E)\cdot\left[J_{Be}(E)\cdot J_{Si\,ab}(E,n)\cdot\varepsilon(E)\cdot\exp(-S_0\eta(E)\cdot\varepsilon(E)\tau/T\cdot)\right]^2}{\left[\left(\sqrt{J_{Be}(E)\cdot J_{Si\,ab}(E,n)\cdot\varepsilon(E)\cdot\exp(-S_0\eta(E)\cdot\varepsilon(E)\tau/T\cdot)}\right)^2+\left(\overline{Q}_n\,\xi/q\right)^2\right]} \qquad (20)$$

Результаты моделирования с использованием уравнения (20) могут быть применены для выбора материала чувствительной области и определения оптимальной толщины детектора рентгеновского микрофона или других приборов, не прибегая к дорогостоящему эксперименту. Интегрирование спектров поглощения определяет величину суммарной интенсивности сигналов, которая является исходной информацией для выбора адекватной по информативности и пропускной способности электронной системы съема спектрометрической информации с детектора.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 09-02-12349 офи-м " Разработка позиционно-чувствительного двустороннего стрипового спектрометрического полупроводникового детектора для мониторинга небесной сферы в рентгеновских лучах".

Список литературы

1. Акимов Ю.К. Кремниевые детекторы излучений /Ю.К. Акимов//Приборы и техника эксперимента. —2007. —№ 1—С.5-34.

2. Arefiev, V.; Pavlinsky, M.; Revnivtsev, M. Concept Study of Future x-ray Timing Mission:"The Second Workshop on" Ferrara x-ray Astrophysics up to 511 keV ", held in Ferrara (Italy), September 14-16, 2011, article # 3. Published online at http://www.fe.infn.it/astrofe2011.

3. Зеликман М.И. К определению квантовой эффективности рентгеновского излучения // Медицинская техника.2001. —№4—.С. 5-11.

4. Корнев Е.А. ,Лелюхин А.С. Квантовая эффективность регистрации рентгеновского детектора с комплементарным конвертором излучений / Корнев Е.А.// Датчики и системы. 2004. — №9. С— 50-52.

5.Толбанов О.П. Детекторы ионизирующего излучения на основе компенсированного арсенида галлия/ Толбанов О.П.//Вестник Томского государственного университета .2005. — №285. С— 155— 163.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА

Корыстова Е.В., Манаков Н.А., Чакак А.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Повышенное содержание железа в воде является весьма распространенным явлением на территории России, в том числе и в Оренбургской области.

При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. Такая вода неприемлема не только для употребления в пищу, но и для технического использования. По органолептическим признакам предел содержания железа в воде практически повсеместно установлен на уровне 0,3 мг/л [1] (а по нормам ЕС даже 0,2 мг/л).

Длительное употребление воды с высоким содержанием железа (более 0,3 мг/л) приводит к заболеваниям печени, увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на центральную нервную систему и репродуктивную функцию организма. 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 [2,3].

Несмотря на очистку воды в централизованных системах водоснабжения, из-за плохого состояния распределительной системы возможно вторичное загрязнение воды железом. Поэтому весьма актуальным является проблема очистки воды от примесей железа при индивидуальном использовании.

Железо встречается в воде в разных формах и в составе различных комплексов. Органические соединения железа, как правило, растворимы или имеют коллоидную структуру и очень трудно поддаются удалению. В связи с этим представляет интерес изучение возможностей использования магнитного поля при очистке воды от примесей железа. Известны примеры очистки воды путем наложения внешнего магнитного поля на ферромагнитную загрузку фильтра (на стальные шарики, железные опилки и т.п.) [4,5].

Нами предпринята попытка использования для очистки воды от примесей железа обычного бытового фильтра и градиентного магнитного поля. Градиентное магнитное поле формировалось полосой из 7-ми магнитов размером 25*25*10 мм, как показано на рис.1. Измерения магнитного поля осуществлялись с помощью измерителя магнитной индукции (актаком АТЕ-8702).

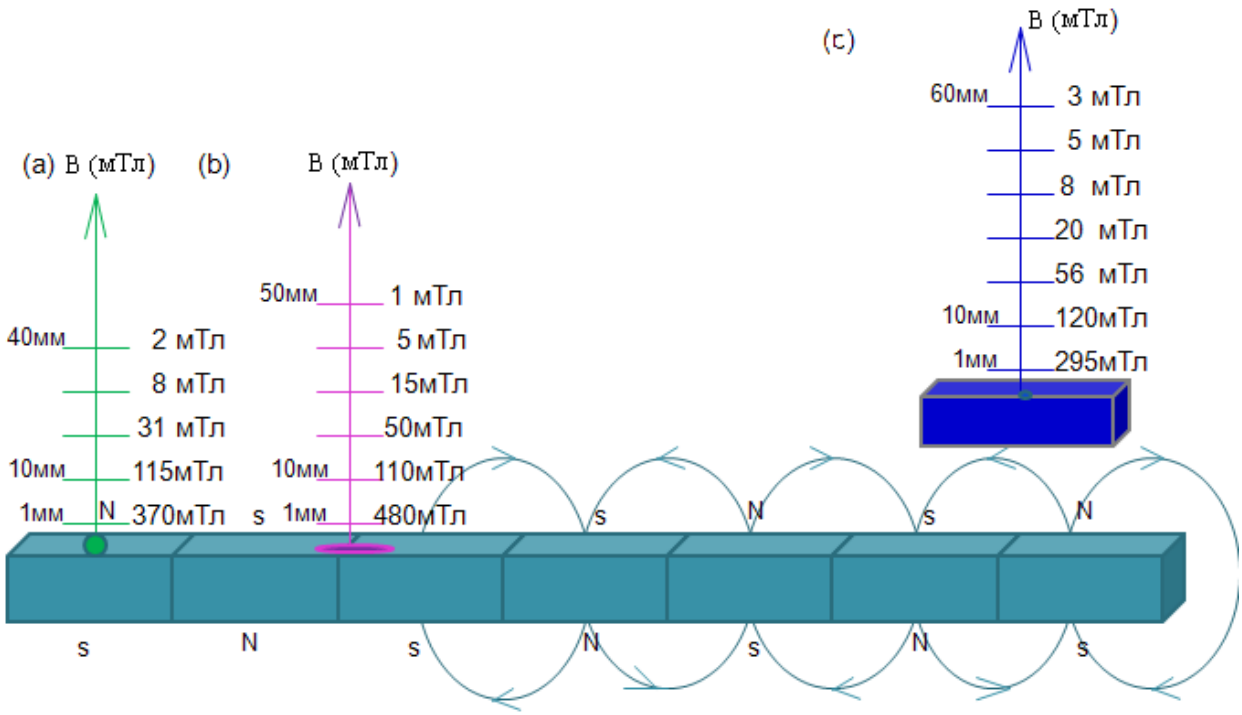


Рис. 1. Схема формирования градиентного магнитного поля для обработки воды.

a) результаты измерения магнитной индукции в вертикальном направлении от центральной части отдельного магнита в цепочке;
b) результаты измерения магнитной индукции в вертикальном направлении от места соединения магнитов;
c) результаты измерения магнитной индукции в вертикальном направлении от центральной части изолированного магнита (поверхность 25*25мм).

Питьевая вода из крана (центральный район г. Оренбурга) протекала в градиентном магнитном поле (см. рис. 2) и затем пропускалась через обычный бытовой фильтр.



Рис. 2. Полоска магнитов (снизу) и ёмкость, по которой протекает вода.

Содержание железа в воде определялось объемным трилонометрическим методом [6]. В таблице 1 приведено исходное содержание железа в воде из крана, содержание железа после пропускания через бытовой фильтр без магнитной обработки и после магнитной обработки.

Таблица 1. Содержание железа в питьевой воде до и после пропускания через фильтр и через магнитное поле и фильтр.

Питьевая вода	Содержание Fe, в мг/л
Исходное состояние	0,067
После фильтра	0,057
После магнитной обработки и фильтра	0,030

Как видно, эффективность очистки воды фильтром от железа после магнитной обработки воды возрастает. По-видимому под действием градиентного магнитного поля происходит коагуляция (слипание и укрупнение) дисперсных частиц примесей железа в потоке воды, что облегчает их задержку фильтром. В пользу этого свидетельствуют результаты оптического исследования. Как показывают измерения с помощью спектрофотометра T70/T70 + UV-VIS, в результате магнитной обработки уменьшается коэффициент поглощения воды, т.е. вода становится прозрачнее (см. рис. 3).

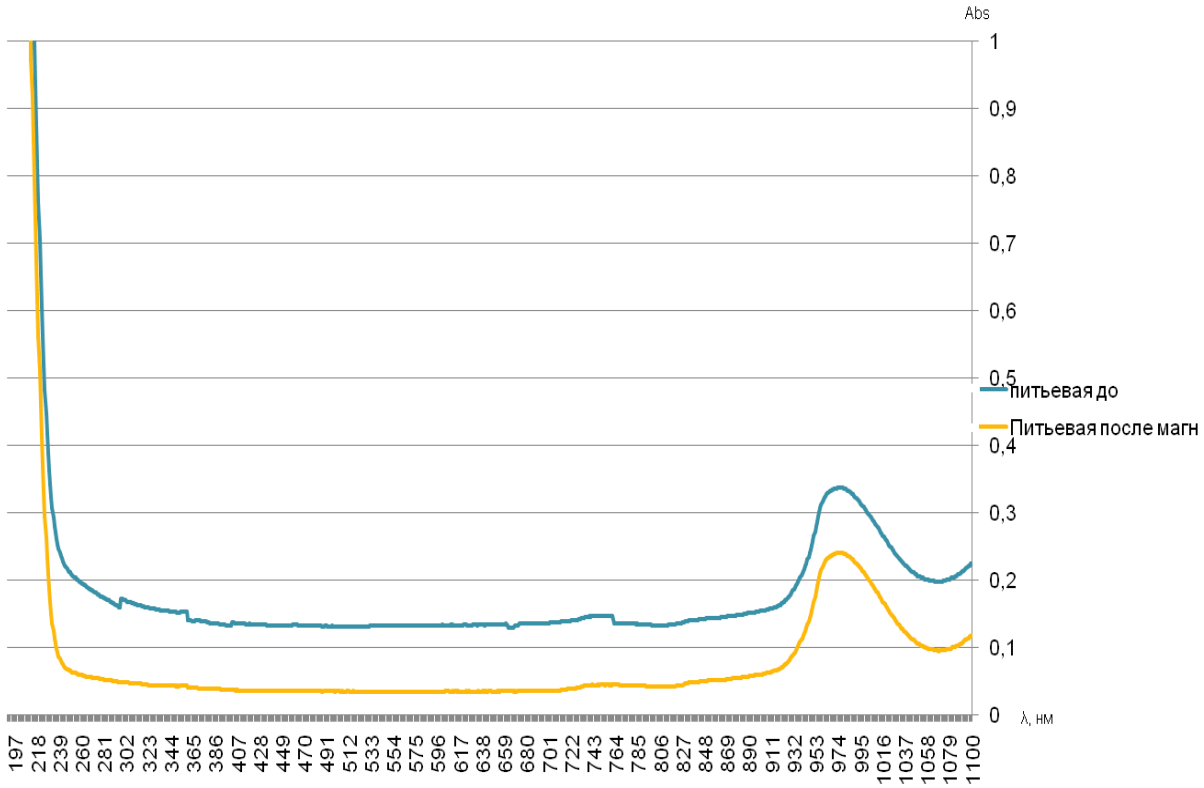


Рис. 3. Спектр поглощения питьевой воды до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) прохождения в магнитном поле.

Процесс коагуляции примесей железа может быть обусловлен их взаимным магнитостатическим взаимодействием и взаимодействием с градиентным магнитным полем. Для теоретического обоснования процесса коагуляции необходимо рассмотреть динамику наночастиц железа в воде под действием магнитного поля с учетом воздействия тепловых флуктуаций, что является предметом наших последующих исследований.

Список использованных источников

1. СанПиН 2.1.4.1074, 2002. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. - Минздрав России, Москва.

*2. **Горбачев, В.В.** Витамины. Макро- и микроэлементы / В.В. Горбачев. – Минск.: Книжный Дом Интерпрессервис, 2002. – 278с.*

*3. **Казьмин, В. П.** Йод и железо для вашего здоровья / В.П. Казьмин. - Ростов-на-Дону.: БАРОпресс, 2005. – 258с.*

*4. **Очков, В.Ф.** Магнитная обработка воды: история и современное состояние / В.Ф. Очков. – ж. «Энергосбережение и водоподготовка», 2006, № 2, с. 47-49.*

*5. **Очков, В.Ф.** Вода и магнит / ж. «Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение», 2011, № 10, с. 36-48.*

*6. **Анисова, Л.Г.** Инструкция по оперативному химическому контролю водно-химического режима станции / Л.Г.Анисова. – Оренбург - 2009, с. 2-21.*

К ВОПРОСУ О РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОДНО-ГЛИНЯНЫХ СУСПЕНЗИЙ

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

Важную роль в технологических и природных процессах играют суспензии и эмульсии, реологические свойства которых определяют их характеристики. Проблеме реологии суспензий с начала 20 в. посвящено много работ.[1, 3-7] Несмотря на это однозначного взгляда на данную проблему нет. Первая теоретическая модель вязкости сильно разбавленных суспензий невзаимодействующих сферических частиц была предложена А. Эйнштейном. Он показал, что вязкость суспензии является следствием возмущений, вносимых твердыми частицами в дисперсионную среду, и выражается следующим образом [5]:

$$\mu = \mu_0(1 + 2{,}5\varphi) \ , \quad (1)$$

где μ – вязкость суспензии;

μ_0 – вязкость дисперсионной среды;

φ – объемная концентрация твердой фазы.

Коэффициент при φ в уравнении Эйнштейна зависит от формы частиц дисперсной фазы, а именно, для сферических частиц он равен 2,5. Для частиц другой формы данный коэффициент больше 2,5. Основные положения в модели Эйнштейна [5, с. 626]:

1. Частицы дисперсной фазы – жесткие сферы, радиус которых велик по сравнению с радиусом молекул дисперсионной среды, но мал по сравнению с характеристическим размером прибора, в котором производится измерение вязкости.

2. Невозмущенное течение в вискозиметре настолько медленно, что инерционными эффектами можно пренебречь.

3. Отсутствует пристенное скольжение.

4. Концентрация частиц дисперсной фазы настолько мала, что они не взаимодействуют друг с другом из-за больших взаимных расстояний (φ≤0,15).

Данная модель не учитывала многих факторов, например, размера и формы частиц дисперсной фазы, наличие у них адсорбционных, сольватных и двойных электрических поверхностных слоев и др. Между тем данное уравнение является основой для обсуждения проблемы определения вязкости.

Согласно современным представлениям реология суспензий представляет собой результат контактного взаимодействия составляющих ее частиц, самопроизвольного, обусловленного физико-химическими факторами либо вызванного действием внешних сил, образования и разрушения смешанных структур разного типа.[6] При этом модели, построенные с точки зрения теории контактных взаимодействий, зачастую не соответствуют экспериментальным данным. До настоящего времени не решена проблема построения реологической модели на основе реально измеренных сил

взаимодействия частиц. Для расчета вязкости суспензий в промышленности применяют множество эмпирических формул, которые не только не совпадают с теоретическими данными, но и, зачастую, между собой. Таким образом, модели контактных взаимодействий, рассматривающих суспензии как гомогенные жидкости не пригодны для практических целей.

В разных работах предпринимались многочисленные попытки обобщения уравнения Эйнштейна. Наиболее общая формула нахождения вязкости имеет следующий вид [1, с. 200]:

$$\mu = \mu_0(1 + 2{,}5\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + \cdots) \quad (2)$$

Значения численных коэффициентов в разных работах имели различные значения, например, значение величины b варьировалось от 4,4 до 14,1. Но численное значение данного коэффициента зависело от количества членов суммы в уравнении (2). Например, уравнение Ванда, учитывающее взаимодействие гидродинамических потоков и столкновение частиц, имеет вид [8]:

$$\mu = \mu_0(1 + 2{,}5\varphi + 7{,}349\varphi^2) \quad (3)$$

Еще одной часто используемой полуэмпирической концентрационной зависимостью вязкости суспензии является уравнение Муни [1, с. 200], которое для сильно разбавленных суспензий переходит в уравнение Эйнштейна.

$$\mu = \mu_0 \, exp\left[\frac{2{,}5\varphi}{1-\frac{\varphi}{\varphi_{крит}}}\right] \quad (4)$$

Уравнение Муни предсказывает эффект неограниченного роста вязкости при приближении φ к $\varphi_{крит}$, где $\varphi_{крит}$ – критическая концентрация, т.е. предельно возможная максимальная степень заполнения объема твердыми частицами, зависящая от формы частиц и способа их укладки. Для твердых сферических частиц, образующих гексагональную или кубическую объемно центрированную структуры, $\varphi_{крит}$=0,74.

Многочисленные полуэмпирические формулы, рассматривающие суспензии, как гомогенные жидкости, базируются только на теории контактных взаимодействий, что справедливо только для низко концентрированных суспензий. Между тем, реальные суспензии следует рассматривать как двухфазные системы, в которых могут иметь место следующие факторы [1, с. 201],:

- несферичность диспергируемых частиц;
- наличие частиц разной формы и размера;
- деформируемость частиц наполнителя;
- неньютоновские свойства дисперсионной среды;

- физическое взаимодействие между жидкой фазой и твердыми частицами с образованием адсорбционного слоя;

- взаимодействия различного типа твердых частиц между собой.

Рассматривая все многообразие теоретических и эмпирических формул можно отметить общую закономерность - эффективная (или условная) вязкость суспензии прямо пропорциональна вязкости дисперсионной среды. Понятие «условной» или «эффективной» вязкости применимо для определенных методов и условий измерений, которые должны быть указаны.

Профессор Ходаков Г. С. в своей статье «Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальной обоснование» доказывает справедливость своей гипотезы, в основе которой лежит предположение о зависимости вязкости двухфазных сред от суммарной толщины и вязкости прослоек «свободной» дисперсионной среды.[6] А, в свою очередь, факторами, влияющими на толщину прослоек свободной жидкости, являются: взаимодействие частиц, образование и разрушение их агрегатных структур, степень наполнения суспензии, размер частиц дисперсной фазы, физико-химические характеристики их поверхности, действие ПАВ и др.

Анизометричные частицы в сдвиговом течении вращаются. В концентрированных суспензиях происходит столкновение частиц, что влияет на скорость вращения. При вращении частицы вовлекают в движение прилегающую к их поверхности дисперсионную среду, образуя вокруг себя так называемый присоединенный объем, зависящий от объемного содержания твердой фазы в суспензии. Таким образом, объем свободной дисперсионной среды уменьшается. Присоединенный объем определяет протяженность поля сил дальнодействия частиц суспензии. С повышением концентрации твердой фазы учащаются хаотические столкновения частиц, меняющие направление их движения, и вращение частиц замедляется. Присоединенные слои перекрываются и становятся тоньше. В высококонцентрированных суспензиях речь идет об объеме, присоединенном к совокупностям частиц, внутри которых заключена часть дисперсной среды. В предлагаемых формулах Ходаков учитывает также извилистость прослоек, возрастающую с увеличением концентрации твердой фазы. Итак, в реологической теории Ходакова появляются две новые физические величины: k – извилистость прослоек дисперсионной среды и Δ – относительный объем дисперсионной среды, окклюдированный агрегатами частиц, параметр неоднозначный, зависящий от многих факторов (гранулометрический состав порошка, плотность упаковки частиц, особенности взаимодействия сред), определяемый эмпирически [6].

$$\mu = \frac{5\mu_0}{1-[1{,}5(1-\varphi)^{1{,}5}+1+\Delta]\varphi}, \text{ для } \varphi \geq 0{,}5 \quad (5)$$

$$\mu = \frac{\mu_0}{1-[1{,}5(1-\varphi)^{1{,}5}+1]\varphi}, \text{ для } \varphi \leq 0{,}15 \quad (6)$$

$$\mu = \frac{k\mu_0}{1-[1{,}5(1-\varphi)^{1{,}5}+1+\Delta]\varphi}$$, для 0,15≤φ≤0,5

(7)

В нашей работе была определена условная вязкость водно-глиняных суспензий на основе порошков кирпичной глины двух фракций: (0,63-0,16) мм и (0,16-0,04) мм. Степень полидисперсности обеих фракций одинакова: коэффициенты полидисперсности $k=d_{max}/d_{min} = 4$.[2]

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта через калиброванное отверстие специального прибора – вискозиметра – при температуре t ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при установленной температуре. Условная вязкость измеряется в градусах или секундах, в зависимости от используемого вискозиметра.

Нами определялась условная вязкость суспензии на основе порошков глины с помощью вискозиметра ВЗ-4. Преимущества данного метода: простота конструкции и использования прибора, данный метод является прямым и экспрессным. Вискозиметр ВЗ-4 представляет собой пластмассовый резервуар, в нижней конической части которого установлено сопло из нержавеющей стали диаметром 4 мм. Верхний край резервуара имеет желобок для слива избытка испытуемой жидкости. Резервуар устанавливается на корпусе, опирающимся на три ножки с наконечниками, подкручивая которые, добиваются, чтобы верхние края резервуара находились в горизонтальной плоскости.

Принцип действия вискозиметра основан на определении времени истечения объема испытуемой жидкости, ограниченной резервуаром (100 мл) через сопло диаметром 4 мм.

Порядок проведения исследования.

1. Пробу испытуемого материала перемешивают, избегая образования пузырьков воздуха.
2. Перед определением условной вязкости испытуемый материал доводят до температуры 20±0,5 ^{0}C.
3. Под сопло вискозиметра помещают сосуд емкостью не менее 110 мл. Отверстие сопла снизу закрывают пальцем. В вискозиметр с избытком наливают испытуемую жидкость, до образования над верхним краем выпуклого мениска. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляют с помощью стеклянной палочки аккуратными движениями по верхнему краю вискозиметра в горизонтальном направлении. Затем отверстие сопла открывают, запуская одновременно секундомер. В момент первого прерывания струи секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с.
4. За величину условной вязкости (в секундах) принимают среднее арифметическое трех параллельных значений времени отсчета для испытуемого материала и вычисляют по формуле:

$$\mu = t \cdot K$$

(8)

где t – среднее арифметическое значение времени испытуемого материала, с;

К – поправочный коэффициент вискозиметра, указанный в паспорте прибора, в нашем случае К=0,98.

Допускаются отдельные отклонения времени истечения от среднего значения не более 2,5 %.

В качестве примера в нашей работе были определены значения вязкости по формулам Эйнштейна (1) и Кургаева:

$$\mu = \mu_0 \left(1 + 2\varphi \left[\frac{1+\varphi}{1-\varphi}\right]^2\right) \text{ для } \varphi \leq 0{,}04$$

(9)

Результаты анализа представлены на рисунке 1.

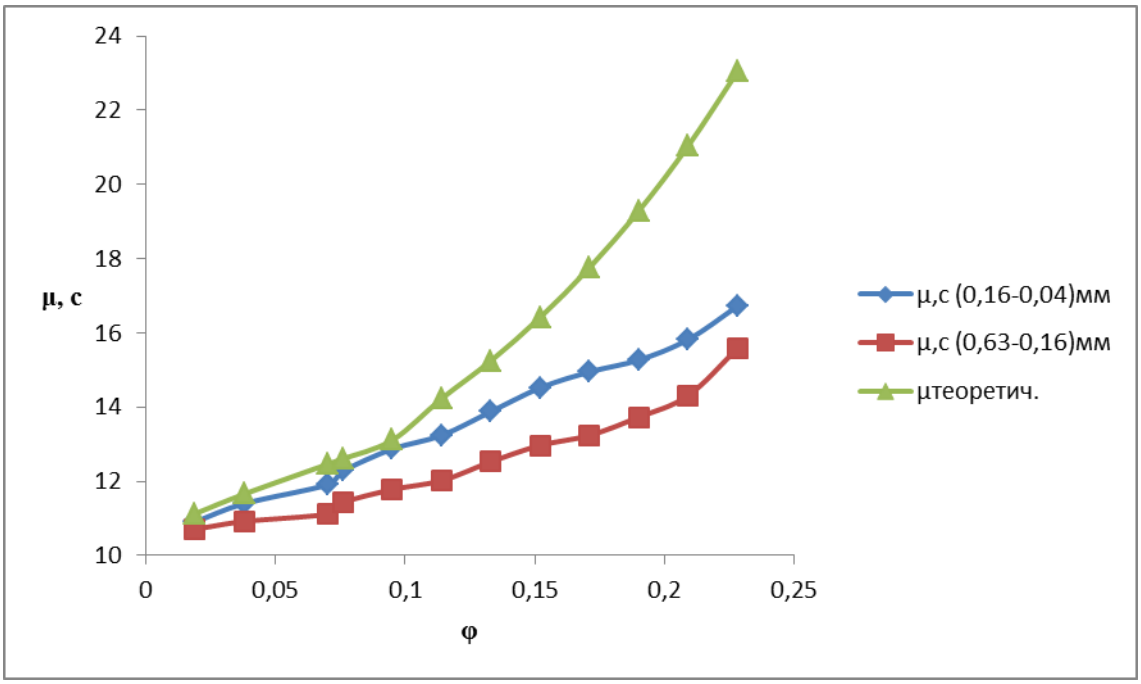


Рис.1 – Зависимость условной вязкости от объемной концентрации твердой фазы

Из рисунка 1 видно, что пользоваться такими полуэмпирическими формулами нецелесообразно, т.к. они не затрагивают целый ряд свойств исследуемых суспензий, вязкость однозначно определяется только вязкостью дисперсионной среды и объемной концентрацией твердой фазы. Например, из эксперимента видно, что на вязкость суспензий влияет дисперсность твердой фазы: чем меньше размер частиц, тем больше вязкость.

Для значений φ≤0,15 уравнение (6) согласуется с уравнением Эйнштейна. Представляет интерес определение значения Δ, зависящего от ряда параметров. На рисунке 2 приведены данные зависимости Δ=f(φ) для водно-глиняных суспензий, приготовленных на основе кирпичной глины двух фракций, где Δ_1 -

значение Δ для фракции (0,16-0,04) мм, а Δ_2 - значение Δ для фракции (0,63-0,16) мм.

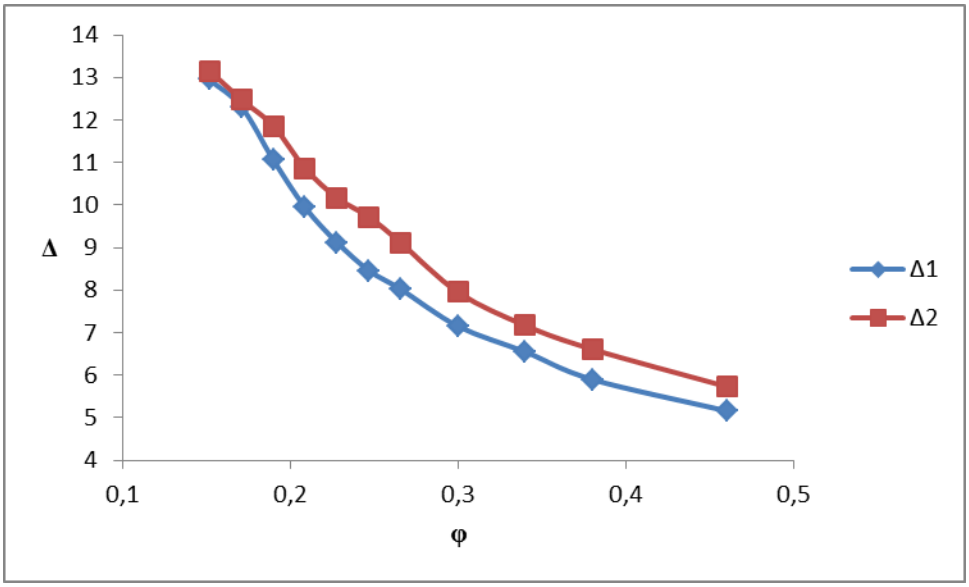


Рисунок 2 – Реологические параметры водно-глиняных суспензий для 0,15≤φ≤0,5 на основе порошков кирпичной глины двух фракций: (0,63-0,16) мм и (0,16-0,04) мм.

Таким образом, видно, что для разных фракций одной и той же глины, при одинаковых значениях объемной концентрации твердой фазы значения Δ различаются, а именно, для крупной фракции эти значения больше. Как было выше сказано, значение Δ включает в себя ряд параметров: взаимодействие частиц, образование и разрушение их агрегатных структур, степень наполнения суспензии, размер частиц дисперсной фазы, физико-химические характеристики их поверхности и пр. Определить вклад каждого из перечисленных параметров в значение Δ представляется чрезвычайно затруднительным, поскольку формы частичек глины крайне разнообразны, размеры частиц одной фракции варьируются в широких пределах и плотности частиц, принадлежащих разным фазам, также отличаются. Поэтому Δ определяется эмпирически. Анализ экспериментальных результатов показывает, что при меньшей вязкости крупная фракция окклюдирует (заключает) больший объем дисперсионной среды в своих агрегатах частиц. Возможно, это объясняется активными процессами дезагломерации крупных частиц и другими микроструктурными процессами, изучение которых требует специальных исследований.

Реологическая модель, предложенная Ходаковым, представлена также полуэмпирическими уравнениями, позволяет более полно оценивать свойства водно-глиняных суспензий.

Список литературы

1. ***Малкин, А. Я., Исаев, А. И.*** *Реология: концепция, методы, приложения / Пер. с англ. – СПб. Профессия, 2007. – 560 с. — ISBN 978-5-93913-139-1.*
2. ***Пивинский Ю.Е., Ромашин Г.М.*** *Кварцевая керамика. - М.: Металлургия, 1974, 264 с.*
3. ***Рейнер, М.*** *Реология / Пер. с англ. Н.И. Малинина, под ред. Э.И. Григолюка. - М.: Наука, 1965. - 223 с.*
4. ***Рейнер, М.*** *Десять лекций по реологии. - М.: ОГИЗ «Гостехиздат», 1947. - 135 с.*
5. ***Реология*** *: теория и приложения: пер. с англ. / под общ. ред. Ю.Н. Работнова и П.А. Ребиндера ; под ред. Ф. Эйриха. - М.: Издательство иностранной литературы, 1962. - 824 с.*
6. ***Ходаков, Г. С.*** *Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Российский химический журнал. – 2003г. – т. XLVII. - №2. – С.33-44*
7. ***Урьев, Н. Б****. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 255 с.*
8. *http://main.isuct.ru/files/publ/PUBL_ALL/55.pdf*

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

Кучеренко М.Г., Пеньков С.А., Налбандян В.М., Большаков Д.С.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Хорошо известно влияние магнитного поля на спин-селективные молекулярные процессы [1]. Так, например, детально исследована магнитная модуляция скорости аннигиляции триплетных экситонов [2]. Однако магниточувствительными могут оказаться не только процессы с участием парамагнитных частиц, но и реакции переноса энергии от электронно-возбужденных молекул к неактивированным молекулам в синглетных состояниях, если они протекают в специальных условиях. Межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие существенно трансформируется в том случае, когда молекулы находятся вблизи металлической (диамагнитной) наночастицы [3-5]. В магнитном поле твердотельная плазма металла замагничивается, обуславливая магниточувствительный поляризационный отклик на поле внешнего электрического диполя. Таким образом, межмолекулярный перенос энергии электронного возбуждения в приповерхностной зоне проводящей частицы зависит от того замагничена ли плазма металла или нет [6].

В общем случае скорость U безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения определяется через функцию спектрального отклика $\beta(\omega)$, которая может быть записана в виде суммы трех слагаемых [6]

$$\begin{aligned}\beta(\omega) \sim & \left|\mathbf{p}_D \mathbf{T}(r_{DA})\mathbf{p}_A\right|^2 + \left|\mathbf{p}_D \mathbf{T}(r_D)\mathbf{б}(\omega)\mathbf{T}(r_A)\mathbf{p}_A\right|^2 + \\ & + 2\,\mathrm{Re}\{(\mathbf{p}_D \mathbf{T}(r_{DA})\mathbf{p}_A)(\mathbf{p}_D \mathbf{T}(r_D)\mathbf{б}(\omega)\mathbf{T}(r_A)\mathbf{p}_A)^*\}\end{aligned}. \qquad (1)$$

Первое слагаемое в правой части (1) соответствует прямому ферстеровскому диполь-дипольному переносу энергии. Второй член определяет перенос энергии опосредованно через наночастицу, а третий – интерференцию между двумя первыми каналами. Векторы $\mathbf{p}_D, \mathbf{p}_A$ представляют собой переходные матричные элементы операторов электронных дипольных моментов молекул донора и акцептора; конфигурационный тензор $\mathbf{T}(r) = \mathbf{T}(ij) = r^{-3}(3\mathbf{n}_i\mathbf{n}_j - \delta_{ij})$ определяет электронное диполь-дипольное взаимодействие между частицами i и j на расстоянии r.

Дипольная динамическая поляризуемость $\mathbf{б}(\omega)$ металлической наночастицы определяется через диэлектрическую проницаемость $\mathbf{e}^{(i)}(\omega)$ объемного проводника. Диэлектрическая проницаемость замагниченной плазмы отличается от $\mathbf{e}^{(i)}(\omega)$ в отсутствие магнитного поля. Ненулевые компоненты тензора второго ранга $\mathbf{e}^{(i)}(\omega|B)$ диэлектрической проницаемости

металла в магнитном поле индукции B были определены В.Л. Гинзбургом в его теории замагниченной плазмы [7]

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega + i\gamma)}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega_L^2]},\ \varepsilon_{zz} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \qquad (2)$$

Вектор гирации $g(\omega \mid B)$, определяющий недиагональные элементы тензора $\mathbf{e}^{(i)}(\omega \mid B)$: $\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx} = ig$, имеет вид

$$g(\omega \mid B) = \frac{\omega_p^2 \Omega_L}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega_L^2]}. \qquad (3)$$

Параметры $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m}$ и $\Omega_L = eB/(mc)$ в (2)-(3) – плазменная (ленгмюровская) и ларморовская частоты электронов соответственно; γ - частота электронных столкновений (коэффициент диссипации).

Таким образом, дипольная динамическая поляризуемость $\mathbf{б}(\omega)$ эллипсоидальной наночастицы представляет собой, вслед за $\mathbf{e}^{(i)}(\omega \mid B)$, магнитозависимый тензор второго ранга

$$\mathbf{б}(\omega) = \left[\mathbf{e}^{(i)}(\omega) - \varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]\left[\mathbf{e}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1} R^3. \qquad (4)$$

Постоянная $\varepsilon^{(e)}$ в (4) представляет собой диэлектрическую проницаемость внешней среды (1 для вакуума). Тензор $\mathbf{L}^{-1} = \left[\mathbf{e}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}\mathbf{1}\right]^{-1}$ является обратным тензору $\mathbf{L}: \mathbf{L}\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{1}$.

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 изменяется.

Даже в случае сферических наночастиц зависимости функции $\beta(\omega)$ от индукции магнитного поля B оказались сложными. В значительной степени вид этих зависимостей определяется взаимной ориентацией векторов $\mathbf{p}_D, \mathbf{p}_A$ и вектора **B**.

Так на рис. 1 представлена конфигурация системы «донор-акцептор-металлическая наночастица» в случае коаксиальной ориентации векторов $\mathbf{p}_D, \mathbf{p}_A$ дипольных моментов донора и акцептора и нормальной ориентации вектора **B** индукции магнитного поля

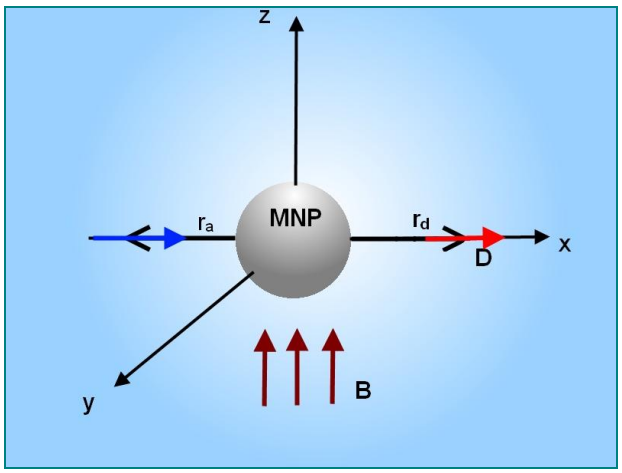


Рис. 1. Относительное расположение молекул донор-акцепторной пары и металлической наночастицы, а также взаимная ориентация векторов дипольных моментов молекул и вектора индукции внешнего магнитного поля **B**

Для такой конфигурации компонентов системы наблюдались частотно-полевые зависимости функции $\beta(\omega) = |V(\omega, B)|^2 = \left|\mathbf{p}_D \vec{G}(\mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A, \omega)\mathbf{p}_A\right|^2$ спектрального отклика, нормированной на ее значение при частоте Ми $\Omega_M^2 = \omega_p^2 / 3$ в нулевом магнитном поле, представленные на рис. 2.

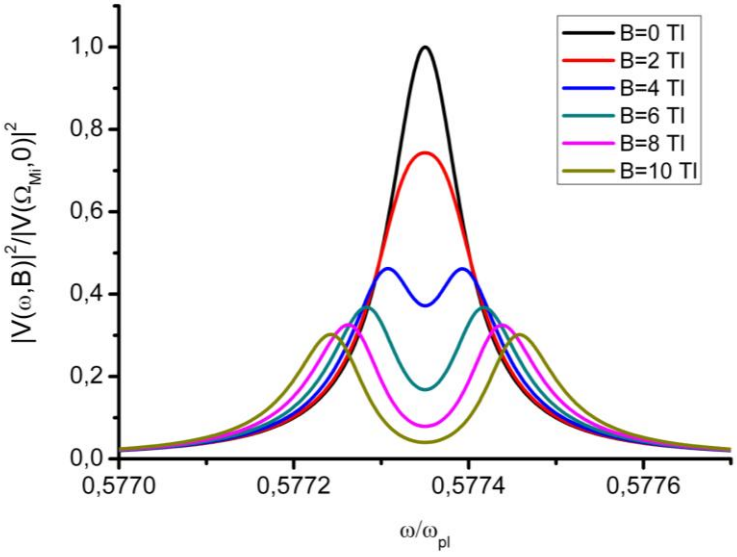
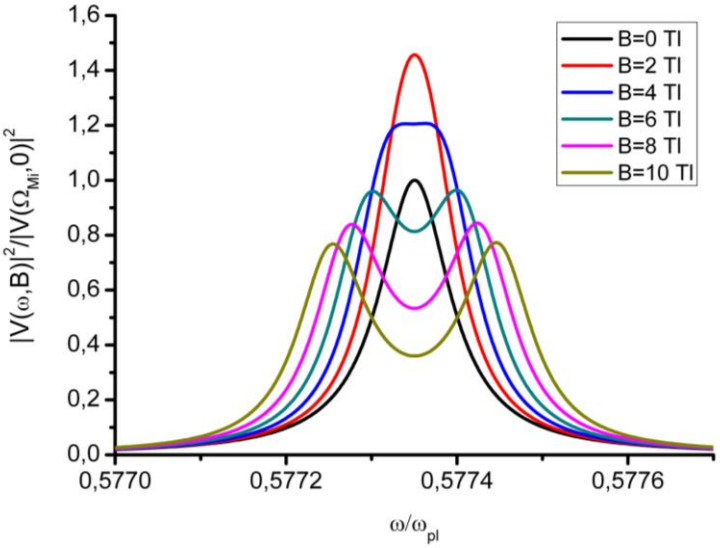


Рис. 2. Частотные зависимости функции спектрального отклика $\beta(\omega) = |V(\omega, B)|^2$ для различных значений индукции внешнего магнитного поля B (на врезке, в единицах Тесла). Параметр затухания для металла наночастицы: γ / ω_{pl} - 10^{-4}; r/R=7.

В нулевом магнитном поле на частоте Ми наблюдается резонанс функции $\beta(\omega) = |V(\omega, B)|^2$ спектрального отклика. При включении магнитного поля с индукцией 2 Тл резонансный пик уменьшается практически не деформируясь. Однако уже в поле с индукцией 4 Тл происходит расщепление спектральной полосы на два компонента, симметрично расположенных относительно частоты Ми. Дальнейшее увеличение индукции B, вплоть до 10 Тл приводит к «разбеганию» максимумов спектральных компонентов и увеличению глубины «провала» функции отклика на первоначальной резонансной частоте.

Иначе выглядят спектральные зависимости $\beta(\omega) = |V(\omega, B)|^2$ при конфигурации рис. 3. с взаимной перпендикулярной ориентацией векторов дипольных моментов донора и акцептора.



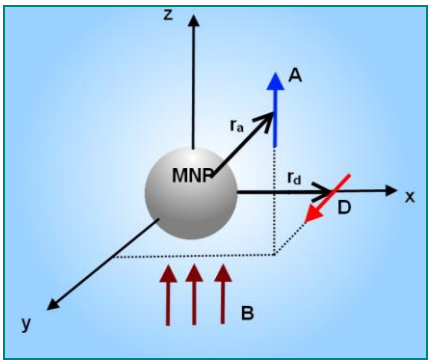
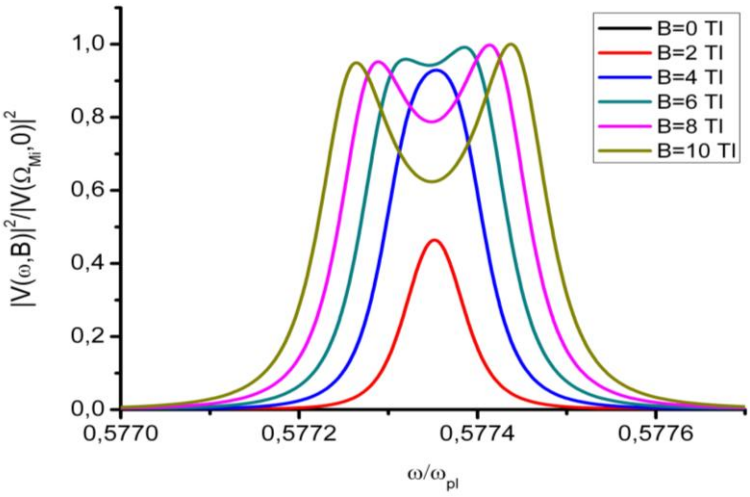


Рис. 3. Частотные зависимости функции спектрального отклика $|V(\omega, B)|^2$ для различных значений индукции внешнего магнитного поля B (в ед. Тесла) при перпендикулярной взаимной ориентации диполей.
Параметры: γ / ω_{pl} - 10^{-4}, r/R=7.

В этом случае в поле с индукцией в 2 Тл наблюдается рост резонансного пика на частоте Ми. В поле 4 Тл имеет место подавление пика, а при 6, 8 и 10 Тл вновь происходит расщепление отклика на два спектральных компонента, как и на рис.2.



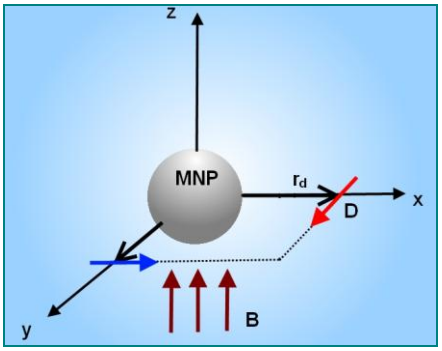


Рис. 4. Частотные зависимости функции спектрального отклика $|V(\omega, B)|^2$ для различных значений индукции магнитного поля B (Тесла) при планарно-перпендикулярной взаимной ориентации диполей.
Параметры: γ / ω_{pl} - 10^{-4}, r/R=7.

Наконец в случае планарной конфигурации диполей рис. 4 в нулевом поле резонансный пик не наблюдается (в масштабе рисунка). При включении поля имеет место рост резонансного пика (2 и 4 Тл), а затем, в более сильных полях (6-10 Тл) – расщепление на два спектральных компонента.
В соответствии с зависимостями рис. 2-4. различным образом ведут себя и графики скорости $U(B)$ безызлучательного переноса энергии в поле различной индукции B, нормированные на ферстеровскую скорость U_F. Так в случае коаксиальной ориентации диполей (рис. 1) и частотных зависимостей рис. 2 получаем полевые зависимости скорости переноса, представленные на рис. 5. С ростом индукции поля наблюдается незначительное *уменьшение* величины скорости переноса для всех значений параметра r/R.

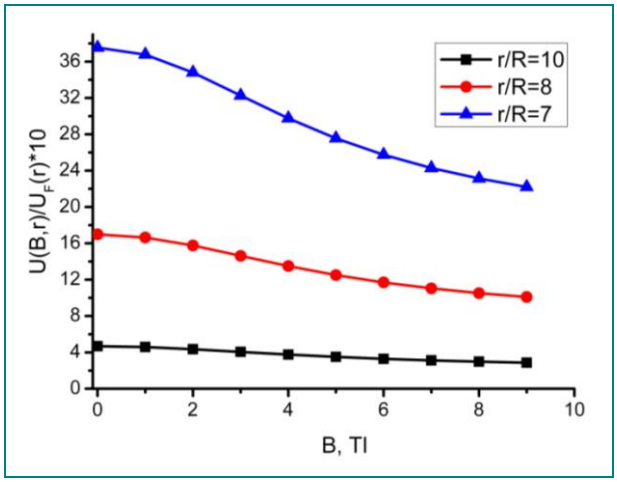


Рис. 5. Зависимости скорости $U(B)$ безызлучательного переноса энергии от индукции внешнего магнитного поля B при различных геометрических параметрах системы (значения r/R на врезке) и коаксиальной ориентации диполей.

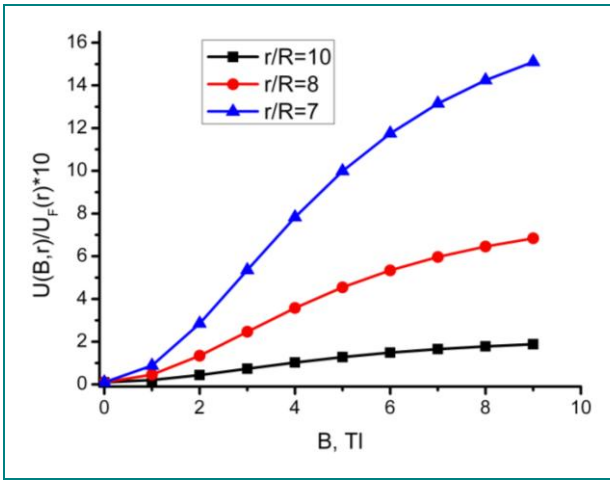


Рис. 6. Зависимости скорости $U(B)$ безызлучательного переноса энергии от индукции внешнего магнитного поля B при различных геометрических параметрах системы (значения r/R на врезке) и нормальной ориентации диполей.

В случае планарно-перпендикулярной взаимной ориентации диполей (рис. 4), наоборот, усиление внешнего магнитного поля приводит к заметному увеличению скорости безызлучательного переноса энергии для всех значений параметра r/R (рис. 6).

Особый случай возникает при пространственной конфигурации диполей, изображенной на рис. 7. Включение магнитного поля приводит к расщеплению резонансного пика на три спектральных компонента. Центральный максимум при этом остается «привязанным» к частоте Ми, а тенденция к «разбеганию» сателлитов при возрастании индукции поля сохраняется.

Функция скорости безузлучательного переноса энергии $U(r)$ определяется интегральным перекрытием трех спектров [4-5]

$$U(r) \sim \frac{1}{r^6} \int \beta(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4},$$

где $F_D(\omega), \mu_A(\omega)$ – спектры излучения и поглощения молекул донора и акцептора соответственно. Иллюстрация формирования величины $U(r)$ в результате спектрального перекрытия в нулевом поле и поле индукции B отображена на рис. 8а-8б.

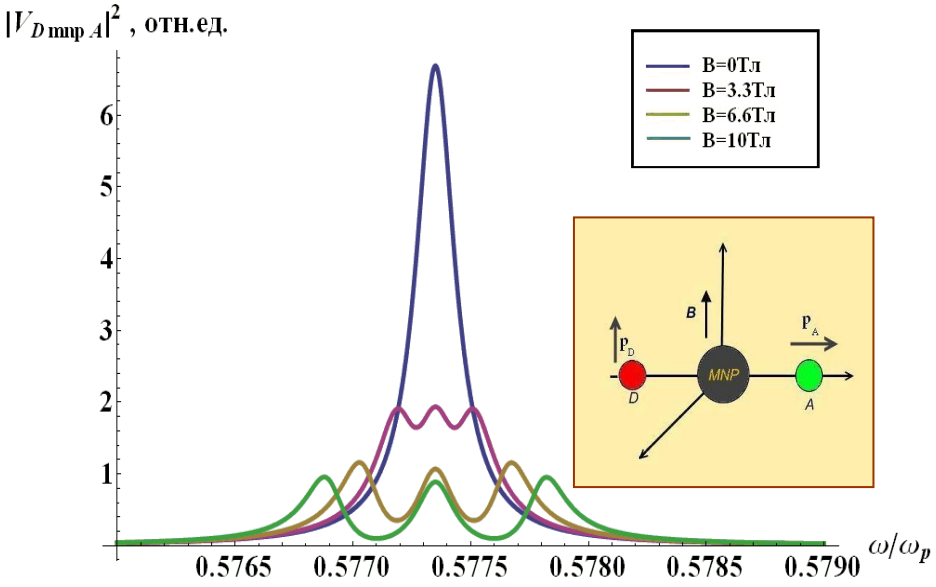


Рис. 7. Частотные зависимости функции спектрального отклика $|V_{D-MNP-A}(\omega, B)|^2$ для различных значений индукции магнитного поля B (Тесла) при линейно-перпендикулярной взаимной ориентации диполей. Коэффициент затухания $\gamma=2*10^{11}$ с$^{-1}$

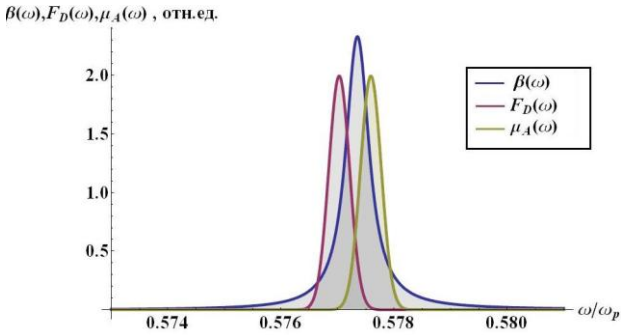


Рис. 8а. Тройное перекрытие функции спектрального отклика, спектров люминесценции донора и поглощения акцептора в отсутствие магнитного поля.

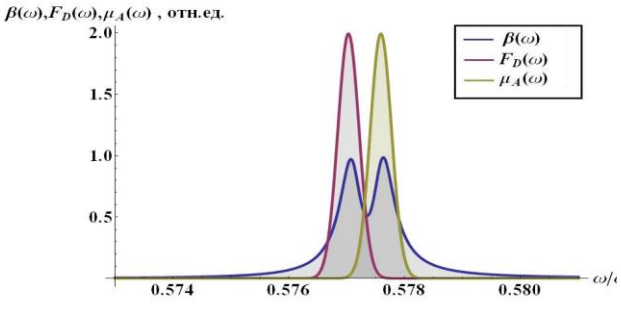


Рис. 8б. Тройное перекрытие функции спектрального отклика, спектров люминесценции донора и поглощения акцептора в магнитном поле, вызывающем расщепление функции спектрального отклика на два компонента.

В случае, когда металлическая наночастица представляет собой эллипсоид вращения, при определенной ориентации векторов дипольных моментов молекул возникает резонанс функции спектрального отклика на двух

различных частотах ниже плазменной частоты. Так, обе резонансные частоты $4.8 \cdot 10^{15}$, $6.2 \cdot 10^{15}$ c^{-1} отличались от частоты Ми. Причем если низкочастотный ($4.8 \cdot 10^{15}$ c^{-1}) резонансный пик не изменялся при вариации индукции поля (рис. 9а), то высокочастотный ($6.2 \cdot 10^{15}$ c^{-1}) резонанс был магниточувствительным (рис. 9б).

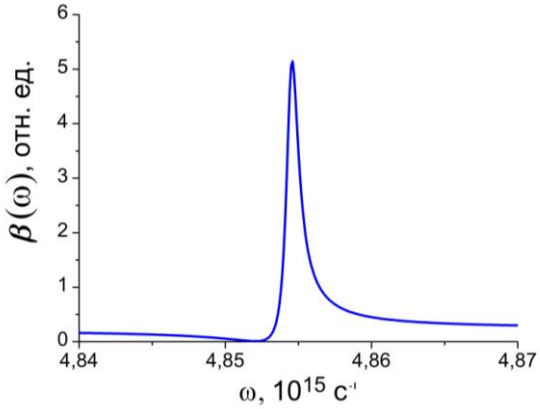


Рис. 9а. Низкочастотный плазмонный резонанс функции спектрального отклика для наночастицы в форме эллипсоида вращения. Магнитный эффект отсутствует.

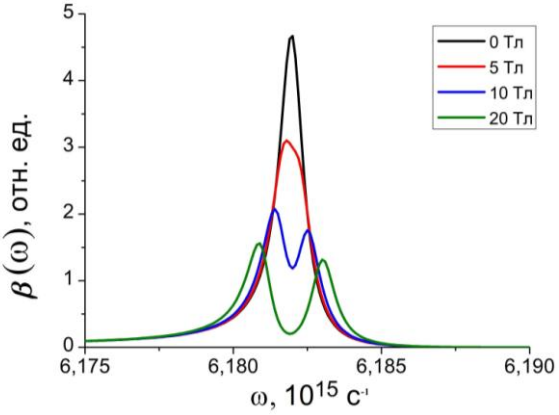


Рис. 9б. Высокочастотный плазмонный резонанс функции спектрального отклика для наночастицы в форме эллипсоида вращения. Магнитный эффект в поле индукции 5, 10 и 20 Тл. Высокополевое расщепление спектральных компонент

Для высокочастотного плазмонного резонанса функции $\beta(\omega)$ спектрального отклика в системе с наночастицей в форме эллипсоида вращения наблюдался магнитный эффект в полях с индукцией 5, 10 и 20 Тл (рис. 9б). Имело место высокополевое асимметричное расщепление спектральных компонент.

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_а) и Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. 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. ***Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.*** *Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физ. наук. 1988, Т.155, №1, С. 3-45.*
2. ***Johnson R.C., Merrifield R.E.*** *Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -N2. -P. 896-902.*
3. ***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.*
4. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.*
5. ***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*
6. ***Kucherenko M.G., Pen'kov S.A.*** *Magnetic field effect on intermolecular radiationless energy transfer near metallic nanoparticle // Book of Abstract. The 3-rd International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin June 24–29, 2012 Repino. St. Petersburg. RUSSIA - P. 64.*
7. ***Гинзбург В.Л., Рухадзе А.А.*** *Волны в магнитоактивной плазме. М.: Наука. 1975. --256 с.*

КИНЕТИКА АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И РАДИАЛЬНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОПОРАХ С ДВУЯМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Стругова Д.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Кинетика молекулярных фотореакций, протекающих в пористых материалах существенно отличается от таковой в однородных средах [1-5]. Особенно заметным это отличие становится в случае нанопористых систем, поскольку для них характерно влияние поля стенок полости на характер миграции в ней молекул реагентов [6-7]. В данной работе мы рассматриваем процесс пространственного разделения возбужденных молекул кислорода, активация которых осуществляется в пристеночной области нанопоры, а накопление – в центральной ее части. Локализация возбуждений в центральной области поры оказывается возможной в результате сформированного двуямного радиального профиля потенциала. Потенциальная яма в центре полости выполняет функцию ловушки возбужденных молекул кислорода, удерживающей эти молекулы от возврата в пристеночную яму, где возможна кросс-аннигиляция возбуждений кислорода и сенсибилизатора [7-8].

Иммобилизованные сенсибилизаторы синглетной формы электрон-возбужденного кислорода располагаются на поверхности полости и сами представляют собой электрон - возбужденные триплетные (Т) молекулярные центры [9-10].

Эффективный потенциал $V(r)$ сферической поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннард-Джонса в континуальном пределе имеет вид [11]

$$V(r)=\frac{\pi\nu a^3}{3}V_0\left(\frac{a}{r}\right)\left\{\frac{a^8}{30}\left[\frac{(9R-r)}{(R-r)^9}-\frac{(9R+r)}{(R+r)^9}\right]-a^2\left[\frac{(3R-r)}{(R-r)^3}-\frac{(3R+r)}{(R+r)^3}\right]\right\}. \quad (1)$$

Постоянные a и V_0 в (1) – параметры парного потенциала Леннард-Джонса. Расстояние $r \le R$ отсчитывается от центра сферы радиуса R; ν - концентрация атомов среды, охватывающей полость.

Бистабильный характер адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах

В порах ультрадисперсной структуры, с характерным радиусом нанометрового масштаба, влияние поля стенок полости будет ощутимым в любой ее точке. Другими словами, в порах столь малого радиуса весь объем нанополости является приповерхностной зоной [11]. Отметим, что

потенциальная яма вида (1) очень узкая, и расположена близко к границе поры (рис. 1).

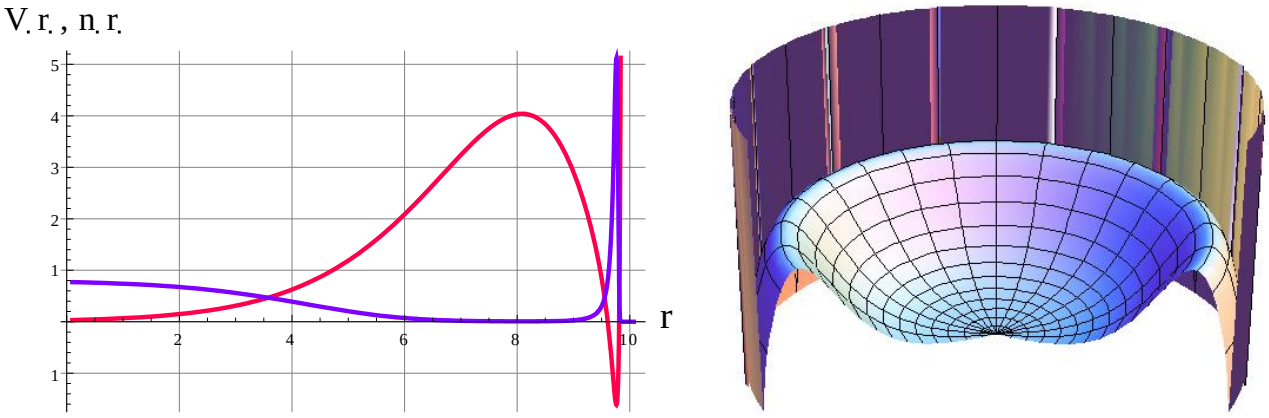


Рис. 1.

Двуямный потенциал в сферической нанопоре радиуса R=10 нм (красная кривая и 3d-фигура) и кривая соответствующей равновесной населенности синглетным кислородом приповерхностной и центральной ям.

Потенциал (1) нельзя рассматривать как формирующий бистабильные состояния, несмотря на наличие потенциальной ямы и барьера с максимумом при r=0, поскольку пространственная специфика рассматриваемого случая допускает посещение всех точек области ямы (приповерхностный сферический слой) в обход барьера. Истинно бистабильный потенциал может быть образован добавлением дополнительной барьерной части к потенциалу (1). Результирующее поле образуется в виде суперпозиции «барьерного» поля и поля притяжения, соответствующего потенциалу (1), а эффективный потенциал полости приобретает двуямный вид – две несвязные трехмерные пространственные области пониженной потенциальной энергии (рис. 1). Физической причиной образования дополнительного барьера может явиться наличие в полости макромолекулярного наполнителя или «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул.

Модельный двуямный потенциал $V(r)$ можно выбрать, например, в виде следующей суммы

$$V(r) = V_1(r) + V_b[(R-r)/L]^2 \exp[-(R-r)/L], \qquad (2)$$

где $V_1(r)$ – потенциал вида (1), V_b, L – константы. В этом случае важен учет не только уходов возбужденных молекул кислорода из приповерхностной ямы, но и их возвратов в нее из центральной зоны. Модулирование кинетики поверхностных реакций в порах будет осуществляться под влиянием таких межъямных переходов. При этом вероятность $W(t)$ пребывания частицы в приповерхностной яме

$$W(t) = \int_{R-b}^{R} g(r,\xi;t)4\pi r^2 dr \qquad (3)$$

не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению $W \to W_{eq}$, отвечающему больцмановскому распределению населенности g_{eq}

$$W_{eq} = \int_{R-b}^{R} g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr, \quad \text{где} \quad g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr} \qquad (4)$$

Равновесные населенности N_1^{eq}, N_2^{eq} в каждой ям могут быть определены на основании следующих выражений

$$N_1^{eq} = \frac{\int_0^{r_m} \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}, \quad N_2^{eq} = \frac{\int_{r_m}^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}. \qquad (5)$$

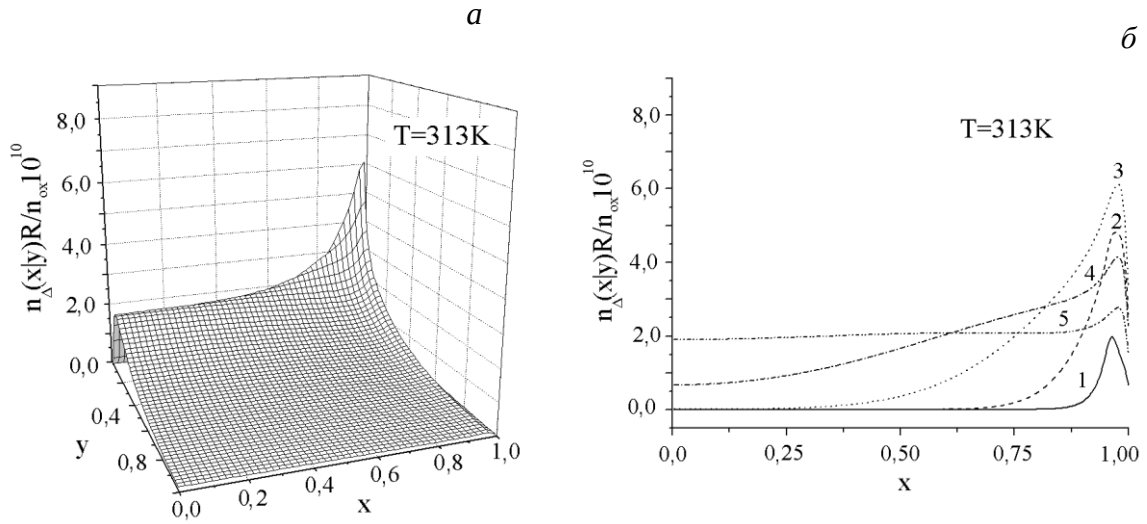


Рис. 2. Распределение синглетного кислорода в поре для потенциала (1). *а* – пространственно-временное распределение, *б* – пространственные распределения в различные моменты времени: 1 – y = 10^{-3}, 2 – y =2,5 10^{-3}, 3 – y = 10^{-2}, 4 – y = 2,5 10^{-2}, 5 – y = 5 10^{-2}

Из (5) очевидно получаем $N_1^{eq} + N_2^{eq} = 1$.

На рис. 2 представлены результаты численного решения уравнения Фоккера-Планка для радиально-распределенной концентрации $n_\Delta(r,t)$ молекул синглетного кислорода с потенциалом (1) [7-8]. Расчеты проводились при следующих параметрах модели: радиус поры $R = 2$ нм, число молекул кислорода в поре $N_{ox} = 10$, число триплетных центров в поре $N_0 = 2$, параметры потенциала Леннарда-Джонса $V_0 = 3.35 \cdot 10^{-2}$ эВ и $a = 0{,}25$ нм, коэффициент диффузии $D_\Delta = 10^{-7}$ см^2/с, константа $K_\Sigma = 5 \cdot 10^{-13}$ см^3/с скорости передачи энергии от Т-центра к молекуле кислорода, времена жизни возбуждений $\tau_\Delta = 20$ мкс, $\tau_T = 760$ мкс, температура системы $T = 313$К. На

графиках $x = r/R$ - расстояние от центра поры в единицах R, $y = t/\tau_{\Delta}$ - обезразмеренное время.

Из графиков рис. 2. виден рост скорости генерации синглетного кислорода в приповерхностной области в начальные моменты времени с последующим спадом и выравниванием концентрации по радиусу поры. Проведенные расчеты при других значениях параметров показывают, что с уменьшением температуры системы наблюдается увеличение концентрации синглетного кислорода в приповерхностной области и более медленное выравнивание, что объясняется уменьшением величины диффузионного потока. Это подтверждается и расчетами, проведенными с разными коэффициентами диффузии при фиксированной температуре. Увеличение константы скорости передачи энергии также приводит к увеличению концентрации синглетного кислорода в приповерхностной области поры [7-8].

На рис. 3 изображены аналогичные зависимости плотности мобильных возбуждений для двуямного потенциала (2). Из рисунка видно, что с течением времени на некотором расстоянии от стенок поры формируется «провал» концентрации Δ- кислорода, что связано с наличием в этой области потенциального барьера. Качественно кривые рис. 3б соответствуют кривой равновесной населенности рис. 1, однако содержат более детальную информацию о динамике формирования равновесной сегрегации в ямах.

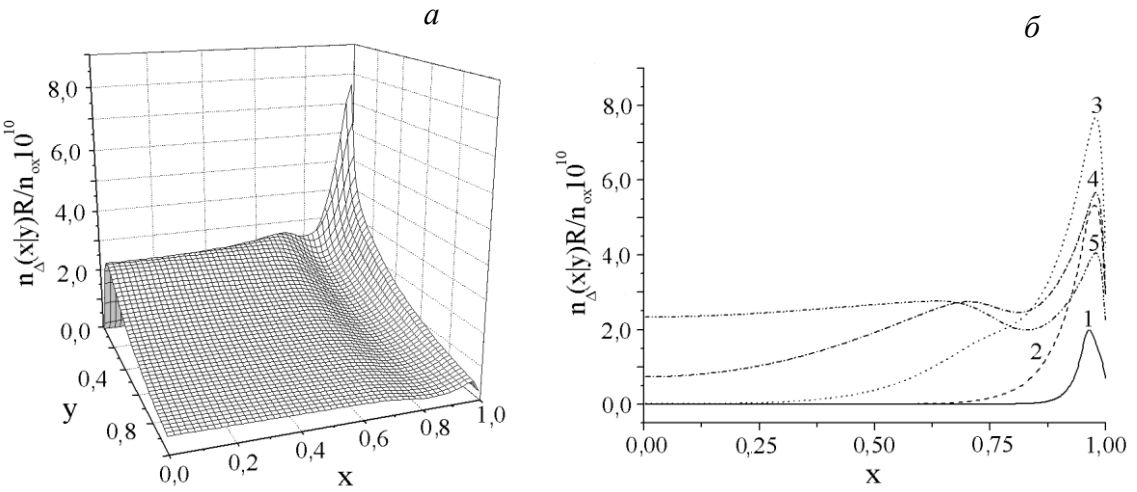


Рис. 3. Распределение синглетного кислорода в поре для потенциала (2). *а* – пространственно-временное распределение, *б* – пространственные распределения для разных моментов времени у: 1 – 10^{-3}, 2 – 2,5 10^{-3}, 3 – 10^{-2}, 4 – 2,5 10^{-2}, 5 – 5 10^{-2}.

Радиальное распределение в поле поверхности сферической поры

В общем случае для плотности вероятности $g(r, \rho; t)$ обнаружить дельта - возбуждение в точке r в момент t, если оно возникло в приповерхностном слое с координатой ρ в момент t=0 можем записать уравнение Фоккера-Планка в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} g(r,\rho;t) = D_\Delta \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial r}\right] g(r,\rho;t), \qquad (6)$$

$$g(r,\rho;0) = \frac{\delta(r-\rho)}{4\pi r^2}, \qquad 0 < r < R, \quad t = 0$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial r} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial r} g(r,\rho;t)\right]_{r=R} = 0, \quad r = R, \qquad 0 < t < \infty \qquad (7)$$

$$g(0,t) < \text{const}, \qquad r = 0 \qquad 0 < t < \infty$$

Таким образом, плотность вероятности $g(r,\rho;t)$ представляет собой функцию Грина задачи (6)-(7). Радиально-распределенная концентрация $n_\Delta(r,t)$ молекул синглетного кислорода в сферической нанопоре определяется выражением

$$n_\Delta(r,t) = n_{ox} K_\Sigma \int_0^t \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_\Delta}\right) n_T(\tau) \int_0^R g(r,\rho;t-\tau) b\delta(\rho - R) 4\pi\rho^2 d\rho\, d\tau\,. \qquad (8)$$

В случае потенциала твердой стенки функция $g(r,\rho;t)$ совпадает с функцией $G(r,\rho;t)$ Грина диффузионной задачи в свободной сферической полости и может быть записана в виде

$$G(r,\rho;t) = \frac{3}{4\pi R^3}\left[1 + \frac{2}{3}\frac{R^2}{r\rho}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(1+\lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2}\sin(\lambda_k\rho)\sin(\lambda_k r)\exp\left(-\lambda_k^2 D t\right)\right], \quad (9)$$

где $\lambda_k > 0$ те же собственные числа, являющиеся корнями уравнения $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$. Асимптотическая стадия релаксации определяется первым ненулевым собственным значением λ_1.

Эволюция радиального распределения $n_\Delta(r,t)$, определенного на основе выражений (8)-(9), представлена на рисунках 4 и 5. В качестве примера рассматривалась монодисперсная нанопористая система с R=30 нм и коэффициентом радиальной диффузии синглетного кислорода $D_\Delta \sim 10^{-8}$ см^2/с. Остальные параметры модели: $K_\Sigma = K_\Delta = 4\pi R D_\Delta$, b=0,1 нм, τ_Δ = 20 мкс, τ_T = 1 мс, n_{ox}=30 , N_0 = 10.

Аналогичные расчеты были проделаны и при значениях коэффициента диффузии $D_\Delta \sim 10^{-7}$ см^2/с и $D_\Delta \sim 10^{-6}$ см^2/с [7-8]. Результаты показывают, что с ростом коэффициента диффузии формально-кинетическое решение $n_\Delta(t)$ приближается к $n_\Delta(R,t)$ и максимумы обеих кривых сдвигаются вправо. Кроме того, с ростом коэффициента диффузии наблюдается вполне ожидаемое более быстрое выравнивание концентрации дельта-кислорода по радиусу поры.

Кинетика межъямных переходов подвижного реагента в терминах модели Крамерса

В модели Крамерса [8, 10], которая подразумевает отсутствие возвратов десорбированных молекул в приповерхностный слой, вероятность $W(t-\tau)$ отсутствия утечки частиц из ямы имеет экспоненциальный вид $W_K(t-\tau) = \exp\left[-J_K \cdot (t-\tau)\right]$, где J_K - постоянная крамерсова вероятность выхода в единицу времени из потенциальной ямы путем термоактивационного преодоления барьера. В режиме сильного трения величина J_K определяется известным выражением

$$J_K = \frac{\sqrt{V''(r_0)\,|V''(r_m)|}}{2\pi\, k_B T}\, D_\Delta \exp\left[-\frac{V(r_m)-V(r_0)}{k_B T}\right], \qquad (10)$$

где параметры $V''(r_0)$, $|V''(r_m)|$ потенциала $V(r)$ представляют собой вторые

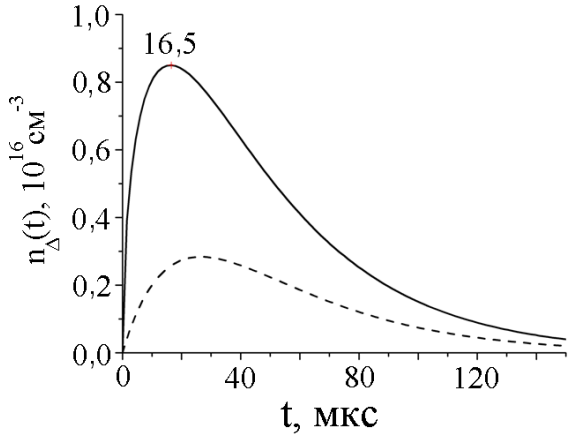


Рис. 4. Зависимость от времени концентрации Δ - кислорода: $n_\Delta(R,t)$ у поверхности поры – сплошная кривая и формально–кинетическое решение $n_\Delta(t)$ - штриховая кривая. Цифры над кривой – время выхода на максимум

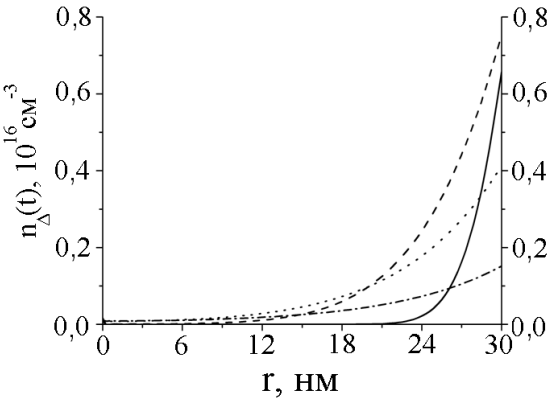


Рис. 5. Динамика распределения плотности возбуждений в поре. Радиальные профили концентрации Δ - кислорода $n_\Delta(r,t)$ в различные моменты времени t: сплошная кривая t = 5 мкс, штриховая кривая t = 30 мкс, пунктирная кривая t = 60 мкс, штрихпунктирная кривая t = 100 мкс

производные функции $V(r)$ в экстремальных точках r_0 (дно ямы) и r_m (вершина барьера), k_B – постоянная Больцмана. С увеличением температуры T амплитуда тепловых флуктуаций возрастает, и выходы молекулы из приповерхностной (сорбционной) ямы, а также из центральной ямы обратно, в приповерхностную, становятся более частыми [12]. В подходе Крамерса (10) отсутствует слагаемое, отвечающее за возвраты частиц в сорбционную яму. Для двуямных потенциалов такие возвраты будет давать ощутимый вклад в вероятность $W(t-\tau)$. Формы импульсов кросс-аннигиляционной люминесценции [13], рассчитанные для различных величин J и J_K будут иметь, таким образом, существенные отличия. Это связано с отмеченными особенностями временных зависимостей вероятностей $W(t-\tau)$ и $W_K(t-\tau)$.

В более общем случае промежуточной величины коэффициента $\gamma = k_B T/(mD_\Delta)$ трения выражение для J_K принимает вид

$$J_K = \left[\left(\frac{\gamma^2}{4} + \omega_m^2\right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2}\right]\frac{\omega_0}{2\pi\omega_m}\exp\left[-\frac{V(r_m) - V(r_0)}{k_B T}\right]. \qquad (11)$$

Характерные частоты $\omega_\alpha\,(\alpha = 0, m)$ в (11) связаны с параметрами потенциала соотношением $V''_\alpha = m\omega_\alpha^2$, в котором m – масса молекулы O_2. Переход от (11) к (10) происходит при $\gamma >> \omega_m$. Расчеты показывают [8, 10], что использование (10) правомочно при значениях коэффициента диффузии кислорода $D_\Delta \sim 10^{-7}$ - 10^{-8} см^2/с. Однако уже при $D_\Delta \sim 10^{-5}$ - 10^{-6} см^2/с необходимо использовать более строгое выражение (11).

В квазистационарном приближении Крамерса, но без упрощенных расчетов интегралов квадратурное выражение для потока из ямы принимает вид

$$J_{1\to 2} = \frac{4\pi D_1}{\int\limits_0^{r_m}\left(\int\limits_r^{r_m}\frac{1}{r'^2}\exp\left[V(r')/k_B T\right]dr'\right)\exp\left[-V(r)/k_B T\right]4\pi r^2 dr}. \qquad (12)$$

Функция $W(t-\tau)$ отсутствия утечки молекулы O_2 из ямы может быть определена на основе выражений (10)-(12) при задании двуямного потенциала $V(r)$ в явном виде.

Кинетика населенности ям при обратимых переходах

Кинетика населенности $N_i(t)$ каждой из двух (i=1,2) ям в условиях прямых и обратных переходов между ямами определяется следующим матричным уравнением $\dot{\mathbf{N}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{N}(t)$

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -J_1 & J_2 \\ J_1 & -J_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t)\end{pmatrix}. \qquad (13)$$

Вырожденность матрицы **A** обуславливает зануление одного из ее собственных значений, и пропорциональность сумме скоростей распада $J = J_1 + J_2$ – другого.

Тогда для населенностей $N_i(t)$ каждой из ям получаем

$$N_i(t) = N_i^{eq} + \left[N_i(0) - N_i^{eq}\right]\exp\left[-(J_1 + J_2)t\right]. \qquad (14)$$

Кинетика кросс-аннигиляции на поверхности полости определяется населенностью $N_1(t) = W(t)$. Если учесть, что $N_1(0) = 1$, то

$$N_1(t) = N_1^{eq} + N_2^{eq}\exp\left[-(J_1 + J_2)t\right], \quad N_1^{eq} = \frac{J_2}{J_1 + J_2}, \quad N_2^{eq} = \frac{J_1}{J_1 + J_2}. \quad (15)$$

Поскольку теория Крамерса применима для случая высокого потенциального барьера, намного превосходящего энергию теплового движения, в случае когда высота барьера сравнима с энергией теплового движения для рассматриваемой нами задачи она будет давать неточный результат. В такой ситуации необходимо решать уравнение Фоккера-Планка для плотности вероятности $g(r,t)$ обнаружения молекулы в момент времени *t* на расстоянии *r* от центра поры и рассчитывать вероятность отсутствия десорбции по формуле (3). Для простоты рассмотрим одномерную задачу. В этом случае уравнение Фоккера-Планка принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x,t) = D\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial g}{\partial x} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial x} g(x,t)\right], \quad (16)$$

где D – коэффициент диффузии, k_B – постоянная Больцмана, T – температура системы, V – потенциальная энергия молекулы кислорода, имеющая двуямный вид (рис. 6).

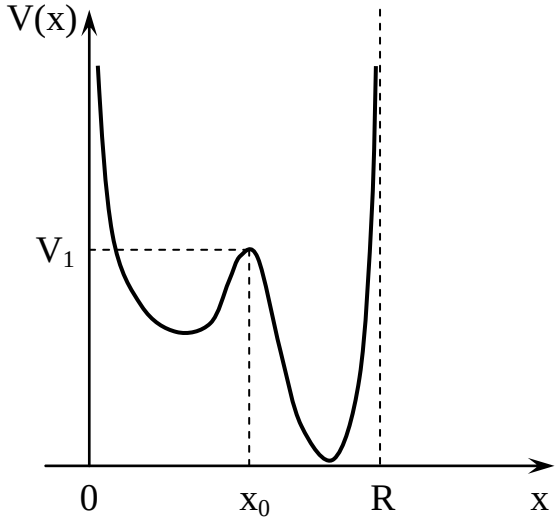


Рис. 6 Схематическое изображение одномерного двуямного потенциала

Граничные условия для функции $g(x,t)$ поставим в виде

$$\left[\frac{\partial g}{\partial x} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial x} g(x,t)\right]_{\substack{x\to 0 \\ x\to R}} = 0\ . \quad (17)$$

В качестве начального условия выберем дельта-функциональное распределение $g(x,0) = \delta(x-\xi)$, где точка ξ есть точка генерации синглетного кислорода.

Будем искать решение уравнения (16) в виде

$$g(x,t) = \sum_n G_n(x)\exp[-\lambda_n^2 Dt],$$

где λ_n^2 - собственное значение оператора Фоккера-Планка. Собственнаяфункция $G_n(x)$ удовлетворяет следующему уравнению

$$\frac{d^2 G_n}{dx^2} + \frac{1}{k_B T}\left(\frac{dV}{dx}\right)\frac{dG_n}{dx} + \left[\frac{1}{k_B T}\left(\frac{d^2 V}{dx^2}\right) + \lambda_n^2\right] G_n = 0. \quad (18)$$

Используя подстановку $u_n = G_n \exp[V(x)/(2k_B T)]$, приведем уравнение (16) к виду

$$\frac{d^2u_n}{dx^2}+\left[\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)-\left[\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{dV}{dx}\right)\right]^2+\lambda_n^2\right]u_n=0. \qquad (19)$$

Граничные условия для функции u_n получаем из (17)

$$\left[\frac{du_n}{dx}+\frac{1}{2k_BT}\frac{dV}{dx}u_n(x)\right]_{\substack{x\to 0\\ x\to R}}=0\ . \quad (20)$$

Задача (19)-(20) для двуямного потенциала общего вида, как на рисунке 6, не имеет аналитического решения. Поэтому заменим его потенциалом, состоящим из линейных функций и бесконечно высоких стенок (рис. 7)

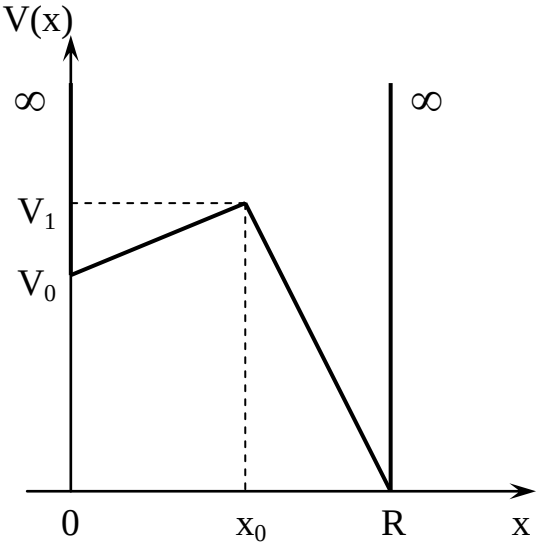


Рис. 7 Схематическое изображение одномерного двуямного линеаризованного потенциала

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x\le 0,\\ V_0+k_1x, & 0<x<x_0,\\ \dfrac{V_1R}{R-x_0}-k_2x, & x_0<x<R,\\ \infty, & x\ge R,\end{cases} \qquad (21)$$

где $k_1=(V_1-V_0)/x_0$, $k_2=V_1/(R-x_0)$.

Уравнение (19) с кусочно-линейным потенциалом (21) принимает простой вид

$$\frac{d^2u_n}{dx^2}+\left[\lambda_n^2-\left[\frac{k_{1(2)}}{2k_BT}\right]^2\right]u_n=0. \qquad (22)$$

Граничные условия (20) в случае потенциала (21) преобразуются к виду $u_n(0)=u_n(R)=0$, т.к. производная потенциальной энергии в точках x=0 и x=R обращается в бесконечность и необходимо предположить, что

$$\frac{du_n}{dx}=-0\cdot\infty=\text{const}.$$

Тогда, решая уравнение (22), получаем

$$u_n=\begin{cases}u_1=A_n\sin[q_{n1}x], & 0<x<x_0,\\ u_2=B_n(\sin[q_{n2}x]-\mathrm{tg}[q_{n2}R]\cos[q_{n2}x]), & x_0<x<R,\end{cases} \qquad (23)$$

где $q_{n,1(2)}^2=\lambda_n^2-\left[k_{1(2)}/(2k_BT)\right]^2$. В точке $x=x_0$ должны выполняться условия

$$u_1(x_0)=u_2(x_0), \qquad (24)$$

$$\left[\frac{du_1}{dx}+\frac{1}{2k_BT}\frac{dV}{dx}u_1(x)\right]_{x\to x_0}=\left[\frac{du_2}{dx}+\frac{1}{2k_BT}\frac{dV}{dx}u_2(x)\right]_{x\to x_0}. \qquad (25)$$

Подстановка решения (23) в условия (24)-(25) приводит к уравнению для определения собственных значений оператора Фоккера-Планка λ_n^2

$$q_{n1}\mathrm{ctg}[q_{n1}x_0]+q_{n2}\mathrm{ctg}[q_{n2}(R-x_0)]=-\frac{k_1+k_2}{2k_BT} \qquad (26)$$

и связи между коэффициентами A_n и B_n: $A_n=-\dfrac{\sin[q_{n2}(R-x_0)]}{\sin[q_{n1}x_0]\cos[q_{n2}R]}B_n$.

Таким образом, для плотности вероятности $g(x,t)$ можно записать выражения

$$g(x,t)=\exp[-V/(2k_BT)]\sum_n B_n\exp[-\lambda_n^2Dt]\times \\ \times\begin{cases}-\dfrac{\sin[q_{n2}(R-x_0)]\sin[q_{n1}x]}{\sin[q_{n1}x_0]\cos[q_{n2}R]}, & 0<x<x_0,\\ -\dfrac{\sin[q_{n2}(R-x)]}{\cos[q_{n2}R]}, & x_0<x<R.\end{cases} \qquad (27)$$

Если в начальный момент молекула кислорода находилась в правой яме, то подстановка (27) в начальное условие дает

$$\delta(x-\xi)=-\frac{\exp[-V/(2k_BT)]}{\cos[q_{n2}R]}\sum_n B_n\sin[q_{n2}(R-x)].$$

И теперь, наконец, находим коэффициенты B_n

$$B_n=-\frac{2\cos[q_{n2}R]}{R}\int_0^R\delta(x-\xi)\exp[V(x)/(2k_BT)]\sin[q_{n2}(R-x)]dx= \\ =-\frac{2\cos[q_{n2}R]}{R}\exp[V(\xi)/(2k_BT)]\sin[q_{n2}(R-\xi)].$$

Теперь, зная функцию $g(x,t)$, можем найти вероятность отсутствия десорбции из правой – приповерхностной – ямы на основе интеграла (3).

Работа поддержана грантами РФФИ (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. ***Бурлацкий С.Ф., Иванов И.Ф.*** *Кинетика гибели на ловушках в допороговых перколяционных системах // ЖЭТФ. 1988. Т.94. С. 331.*
2. ***Drake J.M., Levitz P., Turro J.N., Nitsche K.S., Cassidy K.F****. // J. Phys. Chem. 1988. V.92. P.4680.*
3. ***Levitz P., Drake J.M., Klafter J.*** *// J. Chem. Phys. 1988. V.89, P.5224.*
4. ***Drake J.M., Levitz P., Sinha S.K., Klafter J.*** *// Chem. Phys. 1988. V.128. P.199.*
5. ***Левин П.П.*** *Кинетика замедленной флуоресценции при тушении триплетного состояния эозина молекулярным кислородом на пористой поверхности окиси алюминия // Хим. физика. 2000. Т.19. С. 100.*
6. ***Борман В.Д., Тепляков В.В., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И.*** *Молекулярный транспорт в субнанометровых каналах // ЖЭТФ. 2000. Т.117. С. 1094.*
7. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Человечков В.В.*** *Кинетика кросс-аннигиляции локализованных электронных возбуждений в потенциальном поле стенок пористой наноструктуры // Химическая физика и мезоскопия.- 2011.– Т.13.- № 4.– С. 483-493.*
8. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.*
9. ***Кучеренко М.Г.*** *О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсибилизаторами // Химическая физика. 2001 . Т .20. №3. С. 31-36; Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург:ОГУ. 1997. 386 с.*
10. ***Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М.*** *Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Хим. физика. 2006. –Т. 25. - №8. –С. 95-102.*
11. ***Кучеренко М.Г.*** *К вопросу о кинетике молекулярной десорбции // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№5 (15). – С. 92-97.*
12. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.*** *Влияние индуцированной фононами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // Оптика и спектр. 2006. -Т. 100. -№1. С. 82-87.*
13. ***Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.*** *Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей в кислородсодержащих нанопористых материалах // Вестник ОГУ. 2012. №9. С. 89-95.*

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТКАНЯХ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ МЫШЕЙ ЛИНИИ BYRB

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

В работе представлены результаты изучения кинетики замедленной флуоресценции и фосфоресценции органических красителей в опухолевых и нормальных тканях мышей. На основе анализа эффективности конкурирующих каналов релаксации триплетных состояний зондов выявлены характерные особенности и отличия длительного послесвечения в здоровых и пораженных тканях.

Методы и объекты исследования

Исследованы ткани молочной железы здоровых самок и особей со спонтанными злокачественными опухолями мышей линии BYRB [1].

Экспериментально измерялась *ЗФ* (λ_{max} = 570 нм) и фосфоресценция (λ_{max} = 680 нм) образцов тканей, окрашенных водным раствором эритрозина (или эозина) при фотовозбуждении лазерным импульсом длительностью 10 нс (λ_{ex} = 532 нм). Кинетика длительной люминесценции регистрировалась с помощью фотоумножителя с управляющим электродом для "запирания" ФЭУ на время вспышки лазера.

Образцы помещали в герметичную термостатируемую камеру. Газовый состав в камере регулировался дозированной продувкой газообразным азотом с чистотой 99.5%.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана характерная кинетика *ЗФ* эритрозина в опухолевой ткани молочной железы мыши при различной концентрации кислорода в атмосфере над образцом.

Наибольшая интенсивность сигнала (кривая 1, рис.1) зарегистрирована при естественном составе воздуха через 2 мкс после «отпирания» ФЭУ. По мере увеличения времени продувки камеры азотом и, следовательно, уменьшения концентрации кислорода, участок нарастания сигнала на кривой исчезает, амплитуда сигнала падает и кинетика становится монотонно затухающей (кривые 2 – 4, рис. 1).

Мы полагаем, что на временном отрезке от 0 до ~10 мкс кривая *ЗФ* складывается из трех составляющих, имеющих различную природу [2-4]:

$$I_{ЗФ}(t) = A_1 N_T(t) N_\Delta(t) + A_2 N_T^2(t) + A_3 N_T(t), \qquad (1)$$

где A_1, A_2 и A_3- неотрицательные константы, $N_T(t)$ - концентрация триплет-возбужденных молекул красителя, $N_D(t)$ - концентрация синглетного кислорода.

Первое слагаемое в этом уравнении определяет составляющую люминесценции, обусловленную синглет-триплетной $T_1 + {}^1\Delta_g(O_2)$ аннигиляцией (*СТА*), второе – триплет-триплетной $T_1 - T_1$ аннигиляцией (*ТТА*), а третье – термостимулированной *ЗФ* (*ТЗФ*).

Кривая 1 на рис. 1 демонстрирует нарастание *ЗФ* на начальном участке благодаря накоплению синглетного кислорода в процессе столкновений триплет-возбужденных молекул красителя с молекулярным кислородом в основном (триплетном) состоянии. С уменьшением содержания кислорода в среде при неизменной концентрации красителя эффект нарастания *ЗФ* за счет *СТА* не проявляется на фоне быстро спадающих во времени *ТТА* и *ТЗФ* (1). Этот режим затухания *ЗФ* реализован в кривых 2, 3 и 4 на рисунке 1.

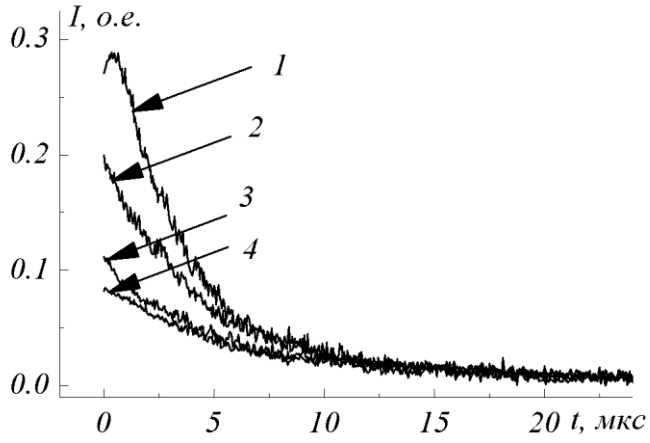


Рисунок 1. Кинетика *ЗФ* эритрозина в опухолевой ткани молочной железы мыши при различной концентрации кислорода в камере с образцом: 1 – нормальный состав; 2…4 –продувка азотом в течение 1, 5 и 10 сек соответственно.

Для определения доли аннигиляционных вкладов в регистрируемый сигнал была исследована кинетика *ЗФ* красителей в двух крайних случаях: после длительной продувки камеры азотом и при естественном составе воздуха в камере. Полученные экспериментальные кривые ЗФ для нормальной и опухолевой ткани при малой и большой концентрации кислорода в камере показаны на рисунке 2 (кривые с номером 1 на вставках ***A*** и ***B, D*** и ***E,*** рис. 2, соответственно).

Из рисунка видно, что как в здоровой, так и в опухолевой ткани при естественном составе воздуха над образцами и, следовательно, значительной концентрации молекулярного кислорода в клетках, кинетика *ЗФ* имеет на коротких временах участок нарастания, которого нет при малых концентрациях кислорода. При этом в здоровых и патогенных тканях кинетика *ЗФ* существенно различается.

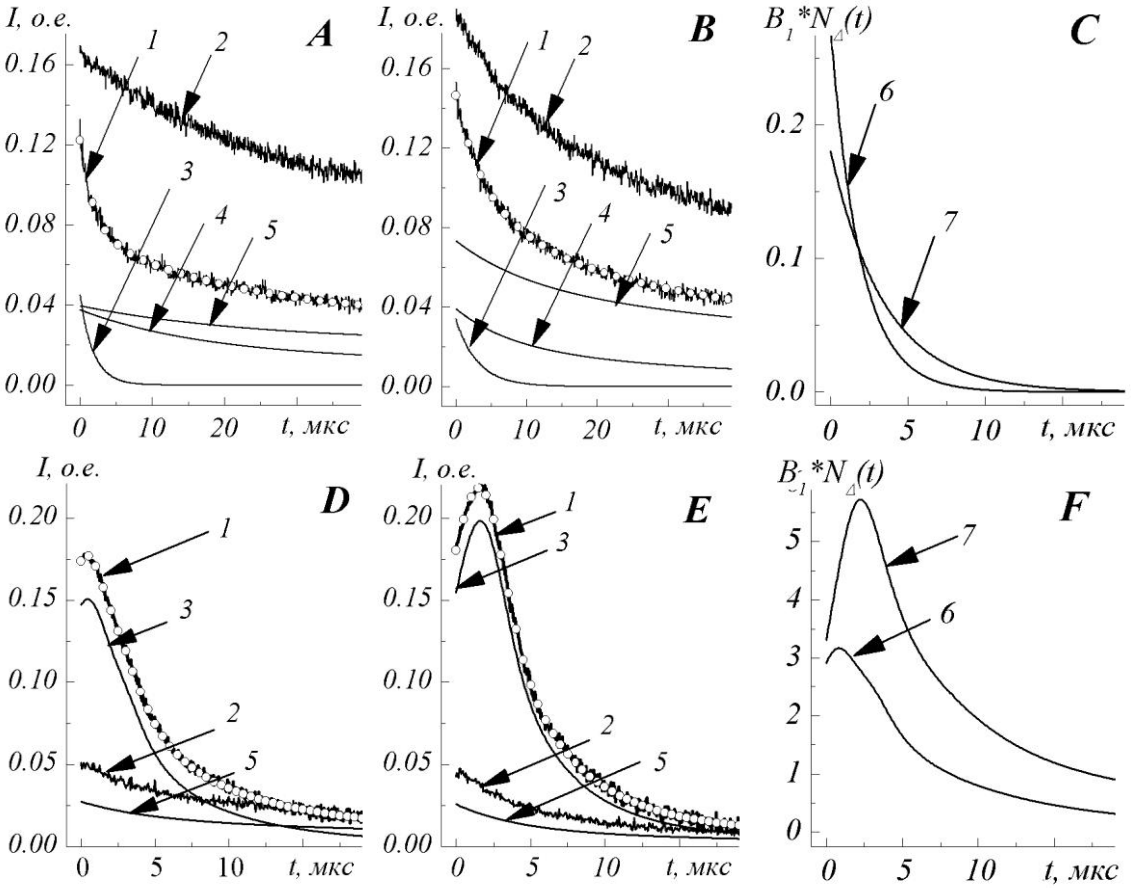


Рисунок 2. Разложение кинетики замедленной флуоресценции (1) на составляющие, обусловленные синглет-триплетной аннигиляцией (3), триплет-триплетной аннигиляцией (4) и термоактивированной замедленной флуоресценцией (5) в атмосфере азота (верхний ряд) и при естественном составе воздуха (нижний ряд); (2) - фосфоресценция; вставки ***A*** и ***D*** - здоровая ткань, вставки ***B*** и ***E*** - опухоль. Кружками показана аппроксимация *ЗФ*. На вставках ***C*** и ***F*** кривые 6 и 7 - изменение концентрации синглетного кислорода в нормальной ткани и в опухоли соответственно.

При анализе этих кривых учитывалось, что функция времени $N_T(t)$ в выражении (1) пропорциональна мгновенному значению интенсивности фосфоресценции образца $I_{фос}(t)$, т.е

$$I_{ЗФ}(t) = B_1 I_{фос}(t) N_Δ(t) + B_2 I^2_{фос}(t) + B_3 I_{фос}(t), \qquad (2)$$

где B_1, B_2 и B_3 – неотрицательные постоянные коэффициенты.

Технически с помощью вычислительных средств подбирались такие значения коэффициентов B_2 - B_3 и такие параметры пробных функций $B_1*N_Δ(t)$, при которых правая часть (2) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную кривую $I_{ЗФ}(t)$ по методу наименьших квадратов.

Для случая малых концентраций кислорода в клетках в качестве пробной функции $N_Δ(t)$ взята затухающая экспонента, отражающая предположение о том, что при малой концентрации кислорода и большой концентрации триплетных возбуждений величина $N_Δ(t)$ только убывает, т.к. практически весь

триплетный кислород переведен в синглетное состояние уже к моменту окончания лазерной вспышки. Для больших концентраций кислорода в клетках в качестве $N_{\Delta}(t)$ бралась сумма трех или четырех лоренцевых кривых, обеспечивающих участки нарастания и спада кривой.

Результаты такой аппроксимации при малой и большой концентрациях кислорода для здоровой и опухолевой тканей показаны на рисунке 2 (кружки на вставках ***A*** и ***B, D*** и ***E*** рис. 2, соответственно). Коэффициенты B_2 и B_3 сведены в таблицу 1. Там же приведены относительные вклады (оцененные по площади под соответствующей кривой) в сигнал *ЗФ* от процессов *СТА*, *ТТА* и *ТЗФ*.

Из рисунка видно, что сделанные предположение относительно вида $N_{\Delta}(t)$ позволяют удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные кривые *ЗФ* при обеих концентрациях кислорода в камере как для нормальных, так и для опухолевых тканей.

Таблица 1. Подгоночные коэффициенты в уравнении (2) и относительные интегральные вклады различных типов длительного послесвечения в общий сигнал

Параметр	малая концентрация кислорода		естественная концентрация кислорода	
	патология	норма	патология	норма
B_2	0.39	0.24	0.00	0.00
B_3	1.11	1.37	0.55	0.54
Интегр. вклад *СТА*	0.04	0.04	0.83	0.65
Интегр. вклад *ТТА*	0.25	0.41	0.00	0.00
Интегр. вклад *ТЗФ*	0.71	0.55	0.17	0.35

Анализ данных таблицы 1 свидетельствует о том, что в атмосфере азота относительный вклад *ТТА* в *ЗФ* заметно больше в нормальной ткани. Причиной тому может быть меньшая вязкость цитоплазмы, приводящая к большей подвижности молекул флуорофора и росту вероятности их взаимодействия. Различия в вязкости цитоплазмы в здоровых и опухолевых клетках установлены в работе [5-9]. Полученные нами результаты подтверждают эти выводы и дают косвенный метод оценки вязкости цитоплазмы в клетках.

Заметим, что интенсивность и длительность свечения, обусловленного *СТА*, в здоровой и опухолевой тканях отличаются, но относительный интегральный вклад этого процесса в кинетику *ЗФ* в разных тканях при малой концентрации кислорода одинаков. Равенство вкладов можно объяснить тем, что "выгорание" синглетного кислорода в здоровых тканях идет быстрее за счет большей подвижности молекул в менее вязкой цитоплазме. Этот предположение подтверждается кинетикой безразмерных функций $B_1*N_D(t)$ (вставка ***C*** на рис. 2), отражающих ход концентрации синглетного кислорода.

Сравнение кривых *ЗФ* и данных табл. 1 при большой и малой концентрациях кислорода в камере показывает, что в целом изменение

относительных вкладов трех составляющих *ЗФ* соответствует ожидаемому возрастанию роли *СТА* при увеличении концентрации кислорода. Вместе с тем нужно отметить, что это возрастание необычно велико, поскольку оно привело к полному исчезновению вклада в сигнал от триплет-триплетной аннигиляции в образцах.

Обращает на себя внимание существенная разница в ходе безразмерных функций $B_1*N_D(t)$ при большой концентрации кислорода в камере (вставка ***F*** на рис. 2). Мгновенные значения $B_1*N_D(t)$ через коэффициент B_1 зависят от условий образования столкновительных пар флуорофор - кислород, т.е. потенциально могут быть индикаторами специфического состояния клеток. С другой стороны, $B_1*N_D(t)$ через $N_D(t)$ увеличивается с ростом концентрации молекулярного кислорода в клетке. Однако представляется маловероятным, что столь значительное отличие кривых $B_1*N_D(t)$ у нормальной и опухолевой тканей объясняется разными в концентрациями молекулярного кислорода в клетках.

Известно [10-13], что в клетках тканей человека и животных имеют место механизмы, поддерживающие сравнительно "безопасную" концентрацию кислорода и его активных форм (*АФК*) в цитоплазме. К ним относят защитные меры надклеточного уровня, снижающие снабжение клеток кислородом, а также внутриклеточные процессы - четырехэлектронное восстановление внутриклеточного кислорода при участии цитохромоксидазы без освобождения свободных радикалов; ферментативное удаление образовавшегося супероксидного анион-радикала и перекиси водорода, антоксидантную нейтрализацию *АФК* и др. Однако в наших экспериментах все эти механизмы либо выключены (нет кровоснабжения), либо недостаточно эффективны по сравнению с мощным диффузионным потоком кислорода прямо из атмосферы через мембрану клетки. В этих условиях концентрация молекулярного кислорода внутри разных клеток должна определяться только его внешним парциальным давлением и растворимостью в цитоплазме.

Таким образом, заметное увеличение $B_1*N_Д(t)$ в пораженных тканях по сравнению с нормальными (вставка ***F*** на рис. 2) обусловлено не разными исходными концентрациями кислорода в клетках, а более благоприятными условиями для образования синглетного кислорода и процессов *СТА*. Однако обратное соотношение эффективностей *СТА* в этих же образцах при пониженных концентрациях кислорода (табл. 1 и вставка ***C*** на рис. 2) не соответствует этому предположению.

С учетом этих противоречивых обстоятельств можно дать следующую интерпретацию полученных результатов. По-видимому, наблюдаемые сигналы *ЗФ* обусловлены суперпозицией свечения молекул красителя, адсорбированных мембраной, связанных внутри- и межклеточными белками, и молекул, растворенных в воде цитоплазмы. При естественном составе воздуха над образцами кислород, имея высокую концентрацию и большую подвижность, успевает "потушить" триплетные возбуждения молекул красителя в воде еще до «отпирания» ФЭУ и начала регистрации сигналов.

При этом в эксперименте фиксируется только *ЗФ* от красителя, связанного белками и находящегося в мембране, где подвижность кислорода и доступность красителя для него значительно меньше.

С этой точки зрения следует считать, что найденная нами разница в ходе $B_1*N_\Delta(t)$ и в характеристиках *ЗФ* в разных тканях при большой концентрации кислорода скорее обусловлены отличиями в свойствах их мембран, внутри- и межклеточных белков. В этих условиях кинетика *ЗФ* определяется в основном процессами синглет-триплетной аннигиляции и *ТЗФ* связанных люминофоров. Этот вывод подтверждается отсутствием в наблюдаемом сигнале *ЗФ* вклада от *ТТА*, которая у связанных люминофоров и должна быть полностью «выключена». Отметим в этой связи, что изменения мембран и внутриклеточного состава в патологических тканях установлены в ряде работ [14-20].

При малых концентрациях кислорода экспериментально регистрируется *ЗФ* как связанных белками, так и растворенных в воде цитоплазмы молекул красителя, что приводит к другим значениям B_2 и B_3 и, возрастанию роли *ТТА* в процессе. Об участии в формировании общего сигнала диффузионно-подвижных молекул красителя в цитоплазме свидетельствует заметный интегральный вклад *ТТА* в *ЗФ* (таблица 1).

Выводы

Анализ экспериментальных кривых замедленной флуоресценции и фосфоресценции эритрозина в биотканях *in vitro* свидетельствует о сложном характере релаксации долгоживущих возбуждений люминофора. Очевидно, что для окончательных выводов о природе составляющих замедленной флуоресценции люминофоров в тканях необходимы дополнительные исследования. Тем не менее, заметные различия в характере сигналов в нормальных и патогенных тканях, позволяют надеяться на разработку альтернативного метода диагностики биотканей.

Список литературы

1. *Moiseeva E. V. Original Approaches to Test Anti-breast Cancer Drugs in a Novel Set of Mouse Models. Proefschrift Universiteit Utrecht, 2005. p. 191.*
2. *Kenner R.D., Khan A.U. Molecular oxygen enhansed fluorescence of organic molecules in polymer matrices: a singlet oxygen feedback mechanism // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 5. P. 1877-1882.*
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, том 110, № 1, с. 72–75.*
4. *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.*
5. *Charles Margraves, Kenneth Kihm, Sang Youl Yoon and other, Simultaneous measurements of cytoplasmic viscosity and intracellular vesicle sizes for live human*

brain cancer cells// Biotechnology and Bioengineering, Vol. 108, No. 10, October, 2011.
6. Tomasz Kalwarczyk, Natalia Ziebacz, Anna Bielejewska and other, Comparative analysis of viscosity of complex liquids and cytoplasm of mammalian cells at the nanoscale// NanoLett, 11, 2011 – p. 2157-2163.
7. Bicknese S., Periasamy N., Shohet S. B., and Verkman A.S. Cytoplasmic viscosity near the cell plasma membrane: measurement by evanescent field frenquency – domain microfluorimetry// Biophysical Journal, Vol. 65, September 1993 – p. 1272-1282.
8. Yasuo Hashimoto and Naomi Shinozaki, Measurement of cytoplasmic viscosity by fluorescence polarization in phytohemagglutinin – stimulated and unstimulated human peripheral lymphocytes// The Journal of Histochemistry and Cytochemistry, Vol. 36, No. 6, p. 609-613, 1988.
9. Andrea M. Mastro, Mihael A. Babich, William D. Taylor, and Alec D. Keith, Diffusion of a small molecule in the cytoplasm of mammalian cells// Journal of Cell Biology, Vol. 81, June 1984. – p. 3414-3418.
10. Atlante A., Calissano P., Bobba A and other, Cytochrome C is released from mitochondria in a reactive oxygen species (ROS) – dependent fashion and can operate as a ROS scavenger and as a respiratory substrate in cerebellar neurons undergoing excitotoxic death// J. Biol. Chem., №24, 2000. – p. 275.
11. Julio F. Turrens Mitochondrial formation of reactive oxygen species// Journal of Physiology, Vol. 552, № 2, 2003. – p. 335-444.
12. Чеснокова Н. П., Понукалина Е.В., Бизенкова М.Н. Источники образования свободных радикалов и их значение в биологических системах в условиях нормы// Современные наукоемкие технологии, № 6, 2006. – с. 28-34.
13. Чеснокова Н. П., Понукалина Е.В., Бизенкова М.Н. Общая характеристика источников образования свободных радикалов и антиоксидантных систем// Успехи современного естествознания, № 7, 2006. – с. 37-41.
14. Stern R. G., Milestone B. N., Gatenby R. A., Carcinogenesis and the plasma membrane// Medical Hypotheses, Vol. 52, № 5, 1999. – p. 367-372.
15. Barbara Szachowicz-Petelska, Izabela Dobizynska, Stanislaw Sulkowski and Zbigniew Eigaszewski, Characterization of the cell membrane during cancer transformation// Journal of Environmental Biology, Vol. 31, № 5, September 2010. – p. 845-850.
16. Голованов М. Г. Биофизическая структура внешнего слоя плазматической мембраны опухолевых клеток (гликокаликса)// Вестник РОНЦ им. Н. Н. Блохина РАМН, т. 17, № 1, 2006.
17. Jinyi Wang, Zong Fang Wan, Wenming Lui and other, Atomic force microscope study of tumor cell membranes following treatment with anti-cancer drugs// Biosensors and Bioelectronics, Vol. 25, 2009. – p. 721-727.
18. Kiyohide Kojima Molecular aspects of the plasma membrane in tumor cells// J. Med. Sci., Vol. 56, 1993. – p. 1-18.

19. James K. Selkirk, Elwood J. C., and Morris H. P., Study on the proposed role of phospholipid in tumor cell membrane// Cancer Research, Vol. 31, Januery 1971. – p. 27-31.
20. Ora A. Weisz Organelle acidification and disease// Backwell Munksgaard, 2003, Vol. 4, p. 57-64.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФАЗА БЕРРИ В СПИН-ЗАВИСИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Пичугина Е.С.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Геометрическая фаза Берри – фаза, набегающая при прохождении квантомеханической системой замкнутой траектории в пространстве параметров при циклическом адиабатическом воздействии. Экспериментальные проявления геометрической фазы Берри в ЯМР-спектроскопии, ЯКР, колебательных процессах.

Цели работы – проверить, способна ли геометрическая фаза Берри проявляться в спин-зависимых селективных процессах, - новый способ управления спиновой эволюции.

Рассмотрена эволюция спинового состояния электрон-дырочной или радикальной пары, состоящей из двух частиц с электронными спинами S=1/2 в начальном синглетом состоянии, которое описывается вектором:

$$|S\rangle = 2^{-1/2}|a_1\beta_2 - \beta_1 a_2\rangle$$

Или матрицей плотности

$$\rho = |S\rangle\langle S| = \frac{1}{2}\left\{|\alpha_1\beta_2\rangle\langle\alpha_1\beta_2| - |\alpha_1\beta_2\rangle\langle\beta_1\alpha_2| - |\beta_1\alpha_2\rangle\langle\alpha_1\beta_2| + |\beta_1\alpha_2\rangle\langle\beta_1\alpha_2|\right\}$$

Очевидно, что каждый из спинов находится в некогерентной суперпозиции состояний и описывается матрицей плотности [2].

$$Tr_2^1\rho = \frac{1}{2}\left\{|\beta_1\rangle\langle\beta_1| + |\alpha_1\rangle\langle\alpha_1|\right\}$$

Эта матрица описывает состояние неполяризованного спина; она пропорциональна единичной матрице и, следовательно, не изменяется при унитарных преобразованиях, описывающих физические воздействия, например, повороты под действием радиочастотных импульсов. Поэтому, на первый взгляд, любой поворот спина не должен приводить к каким-либо наблюдаемым эффектам. Представляется очевидным, что поворот такого спина по замкнутой траектории, возвращающей спин в исходное состояние, тоже не способен изменять состояние системы.

Однако в данной работе показано, что последовательные повороты одного из спинов так, чтобы он двигался по замкнутой траектории и возвращался в исходное состояние, переводят радикальную пару в суперпозицию синглетного и триплетного состояний:

$$|S\rangle \Rightarrow |\Psi\rangle = c_1|S\rangle + c_2|T_0\rangle$$

Коэффициенты c_1 и c_2 являются тригонометрическими функциями фазы Берри, появляющейся в результате циклической эволюции одного из спинов. Рассмотрим подробнее последовательные повороты.

Повернем неполяризованный спин S_1 по замкнутой траектории по оси x на $\left(-\frac{\pi}{2}\right)$, затем по оси z на $\left(-\frac{\pi}{2}\right)$ и по оси y на $\left(-\frac{\pi}{2}\right)$.

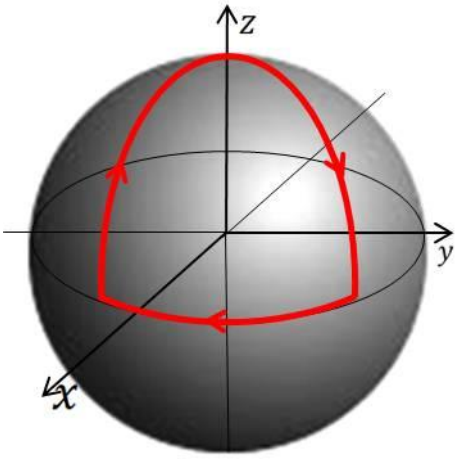


Рис. 1. Поворот спина по траектории $\left(-\frac{\pi}{2}\right)_X;\left(-\frac{\pi}{2}\right)_Z;\left(-\frac{\pi}{2}\right)_Y$

Оператор последовательных поворотов:

$$R_1 = R_y\left(-\frac{\pi}{2}\right)R_z\left(-\frac{\pi}{2}\right)R_x\left(-\frac{\pi}{2}\right) = 2^{-1/2}\left(1+i\sigma_z\right)$$

Результатом последовательных поворотов является состояние:

$$\left|\Psi_1\right\rangle = R_1\left|S\right\rangle = 2^{-1/2}\left(\left|S\right\rangle + i\left|T_0\right\rangle\right),$$

которое является суперпозиция синглетного и триплетного состояний. Таким образом, показано, что поворот неполяризованного спина способен приводить к наблюдаемым эффектам, если этот спин изначально является партнером коррелированной спиновой пары. Эта траектория трудно реализуема в реальных экспериментах, т.к. поворот вокруг оси x связан с техническими трудностями поворота только одного спина.

Повернем неполяризованный спин S_1 по замкнутой траектории двумя радиочастотными импульсами по оси x на угол π и обратно по оси U угол –π.

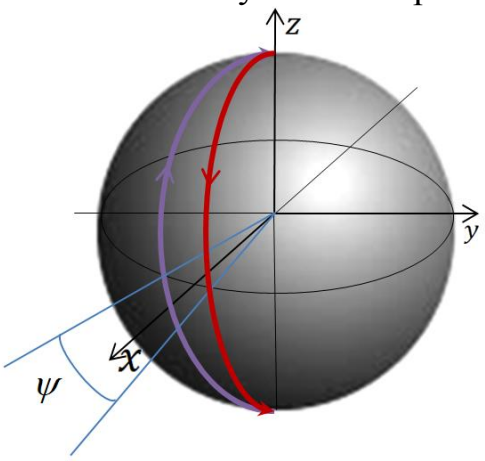


Рис. 2. Поворот спина по траектории $(\pi)_X;(-\pi)_U$.

Оператор последовательных поворотов:

$$R_2 = R_U(-\pi)R_x(\pi) = Cos\varphi + i\sigma_z Sin\varphi$$

где $U_\sigma = \vec{U}\vec{\sigma}$

$$U = \sigma_x Cos\varphi + \sigma_y Sin\varphi$$

Результатом последовательных поворотов является состояние:

$$R_2|S\rangle = -Cos\varphi|S\rangle + iSin\varphi|T_0\rangle$$

Которое является когерентной суперпозиции синглетного и триплетного состояний. Эта траектория реализуема в реальных экспериментах с помощью радиочастотных импульсов. Вероятность рекомбинации спин-зависимой пары зависит от угла ψ.

Повернем неполяризованный спин S_1 по замкнутой траектории по оси x на угол $\left(\frac{\pi}{2}\right)$, затем по оси z на угол φ и по оси U на угол $\left(\frac{\pi}{2}\right)$

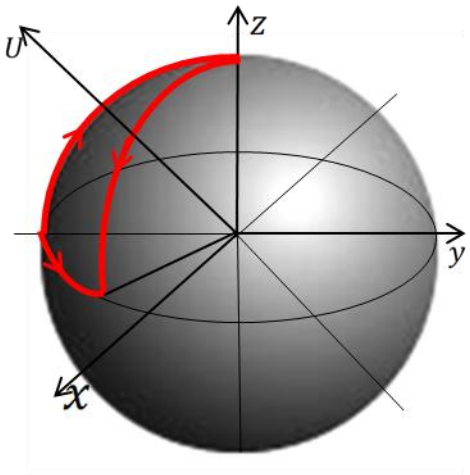


Рис. 3. Поворот спина по замкнутой траектории $\left(\frac{\pi}{2}\right)_X;(\varphi)_Z;\left(\frac{\pi}{2}\right)_U$.

Оператор поворотов:

$$R_3 = R_U\left(\frac{\pi}{2}\right)R_z(\varphi)R_x\left(\frac{\pi}{2}\right) = Cos\frac{\varphi}{2} - i\sigma_z Sin\frac{\varphi}{2}$$

Результат последовательных поворотов:

$$R_3|S\rangle = Cos\frac{\varphi}{2}|S\rangle - iSin\frac{\varphi}{2}|T_0\rangle$$

Спиновая эволюция зависит от угла φ.

Вероятность спин-селективной рекомбинации пропорциональна вероятности синглетого состояний пары:

$$W_S = P_S\rho P_S = P_S\left(R_i|S\rangle\langle S|R_i^+\right)P_S$$

Вероятность рекомбинации спинового состояния электрон-дырочной или радикальной пары по траектории $\left(-\frac{\pi}{2}\right)_X;\left(-\frac{\pi}{2}\right)_Z;\left(-\frac{\pi}{2}\right)_Y$ равна:

$$W_1 = \frac{1}{2}$$

Вероятность рекомбинации радикальной пары по траектории $(\pi)_X;(-\pi)_U$ равна:

$$W_2 = Cos^2 \frac{\psi}{2}$$

Вероятность рекомбинации спинового состояния электрон-дырочной пары по траектории $\left(\frac{\pi}{2}\right)_X ; (\varphi)_Z ; \left(\frac{\pi}{2}\right)_U$ равна:

$$W_3 = Cos^2 \varphi$$

Вероятность синглетного состояния и вероятность рекомбинации – тригонометрические функции геометрической фазы φ или ψ.

Если $\varphi = \pi/2$ или $\psi = \pi$, то вероятность спин-селективной рекомбинации равна нулю.

Примесь триплетного состояния может служить физической мерой геометрической фазы Берри. Появление подобной геометрической фазы может изменять вероятность спин-зависимых процессов типа рекомбинации электрон-дырочной пары в полупроводниках.

Результаты и выводы:

1. Движение неполяризованного спина по замкнутой траектории изменяет состояние спин-коррелированной пары в результате изменения геометрической фазы.

2. Вид замкнутой траектории движения спина S=1/2 определяет геометрическую фазу спиновой эволюции.

3. Изменение геометрической фазы может изменить вероятность спин-зависимых процессов.

4. Выбор траектории спиновой эволюции может выключать спин-селективную рекомбинацию.

5. Измерение скорости спин-селективной рекомбинации при циклической эволюции несет информацию о геометрической фазе.

Литература

*1. **Д. Н. Клышко** «Геометрическая фаза Берри в колебательных процессах», УФН, Том 163, №11, 1993.*

*2. **В. М. Файн**. Квантовая радиофизика. Том 1. М: 1972.*

*3. **S. Filipp et al**., arXiv:0812.3757v1 [quant-ph] 19 Dec 2008.*

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ СКВОЗНЫМ АННОДИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

Русинов А.П., Студеникин А.А., Кускарбаев З.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Одним из перспективных и доступных наноматериалов является анодированный оксид алюминия. Он активно используется, в том числе и в оптике, в качестве регулярной пористой матрицы с возможностью контролируемого заполнения пор различными реагентами[1-2]. При этом сами процессы синтеза оксида и дальнейшей его модификации требуют дальнейшего изучения.

В данной работе рассмотрен синтез пористой структуры на поверхности алюминиевой фольги (сплав А99, толщина 40 мкм) в кислотном электролите (20% водный раствор H_2SO_4) при постоянной плотности тока (1-10 А/дм^2). Выбором геометрии электродов был реализован режим сквозного анодирования металла, время анодирования при этом составляло от 10 до 40 минут в зависимости от плотности тока. В данном режиме образовывалась однородная пористая пленка оксида, толщиной 50-60 мкм, обладающая некоторыми преимуществами перед матрицей из оксидного слоя на поверхности металла. В частности, это оптическая прозрачность матрицы, позволяющая проводить световое воздействие на матрицу и ее сквозное оптическое зондирование в произвольных направлениях.

Выявлен интересный экспериментальный факт, на заключительной стадии сквозного анодирования алюминиевой фольги, когда толщина слоя металла составляет 3-5 мкм, рост пор происходит не перпендикулярно к поверхности металла, а под углом к ней. Этот факт объясняется тем, что электрическое сопротивление слоя фольги возрастет с уменьшением толщины металлического слоя, при этом искажаются линии напряженности электрического поля и линии плотности тока соответственно. Вдоль этих линий и происходит рост пор анодированной матрицы.

Полученные в процессе анодирования пористые матрицы далее окрашивались молекулами органических красителей с помощью методики электрополевой инжекции, основанной на том, что молекулы органических красителей в воде диссоциируют на ионы, и, помещая раствор красителя в электрическое поле нужного знака, можно получить интенсивный поток ионов красителя в поры оксидной матрицы. Аналог этой методики позволяет получать на дне оксидной поры металлические наночастицы электролизом водного раствора соли металла.

Важным применением полученных наноструктур является использование их в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора-датчика для определения концентрации кислорода в различных средах. Информативным сигналом при этом является сигнал кинетики замедленной флуоресценции или фосфоресценции красителя, параметры

данного люминесцентного сигнала определяются целым комплексом физико-химических характеристик матрицы чувствительного элемента и, в том числе, концентрацией кислорода в ней.

Использование пористой матрицы имеет ряд преимуществ:

- большая эффективная площадь поверхности пористой матрицы определяемая, в основном, внутренней поверхностью пор вмещает большое число молекул фотохрома и формирует более интенсивные сигналы свечения, что ведет к повышению чувствительности метода;

- слабая связанность внутренннего объема пор с внешней средой, определяемая величиной отношения «длина поры / диаметр поры» приводит к уменьшению средней по поре концентрации кислорода и, тем самым уменьшает чувствительность метода и сдвигает рабочий диапазон сенсора в область более высоких концентраций кислорода;

- возможность в процессе анодирования алюминия синтеза пористой матрицы с заданными параметрами пор, в частности с заданным отношением «длина поры / диаметр поры», и, коме этого, экранировка входных отверстий пор полимерными пленками (поливиниловый спирт) или слоями ПАВ позволяют в широком диапазоне изменять чувствительность сенсора (~100 раз). Таким образом, можно настраивать сенсор на заданный рабочий диапазон концентраций, полностью охватывая концентрации кислорода в газовой смеси от 5 мБар до 1 Бар.

- возможность выбором определенной конфигурации электродов и определенного режима анодирования добиваться роста пор не нормально (перпендикулярно к поверхности), а под углом к поверхности пористой матрицы, вплоть до практически касательного направления. При этом отношение «длина поры / диаметр поры» увеличивается от 100-500 (при нормальной ориентации пор) до порядка 10^4-10^5, что открывает возможности для дальнейшего изменения чувствительности;

- реализация режима сквозного аннодирования тонких слоев алюминия, что позволяет проводить инициирование сенсора излучением лазера накачки и регистрацию люминесцентного сигнала с направлений, противоположных чувствительной поверхности анализатора.

В целях определения пригодности синтезированных нами композитных пористых наноструктур для регистрации концентрации кислорода и подбора оптимальных параметров этого процесса нами проведен ряд экспериментов по изучению влияния окружающей среды на спектры люминесценции образцов пористых анодных матриц.

Так на рисунке 1 представлен спектр люминесценции образцов пористых анодных матриц окрашенных эозином в кислородо- и азотосодержащей атмосфере. Из графиков видно, что интенсивность люминесцентного свечения зависит от среды проведения эксперимента – в азотосодержащей она выше. Это связано с тем, что молекулы кислорода активно тушат метастабильные состояния эозина, тем самым уменьшая квантовый выход люминесценции в целом. Аналогичные измерения были проведены и для окрашенных пористых матриц с заполнителем. Так на

рисунке 2 представлен спектр оксидного слоя окрашенного эозином и заполненного пропанолом. Как видно из рисунка, качественно эффект не изменяется, но увеличивается интенсивность спектров и возрастает амплитуда эффекта. Однако, практическое использование данного эффекта в датчике кислорода затруднено, так как он носит интегральный характер и не линеен по концентрациям кислорода и длинам волн.

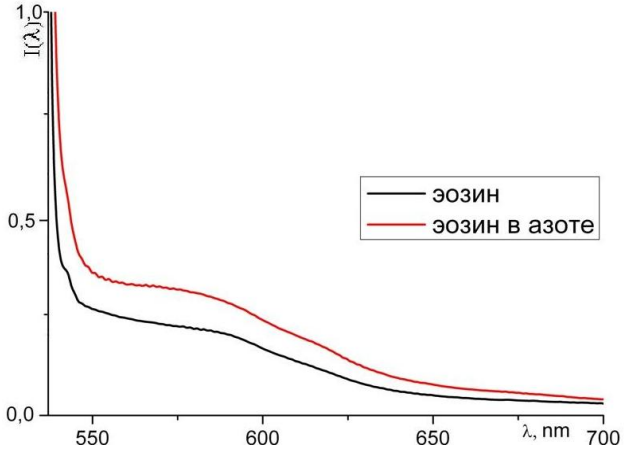


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов пористых анодных матриц окрашенных эозином в кислородо- и азотосодержащей атмосфере

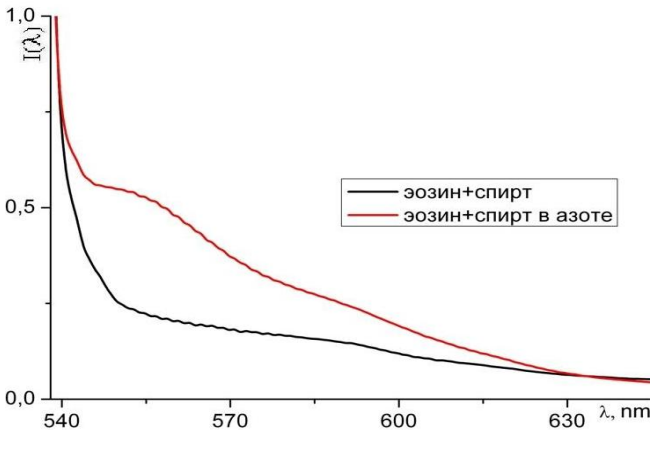


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов окрашенных эозином + растворитель спирт в кислородо- и азотосодержащей атмосфере

Значительно больший объем информации о лазериндуцированных процессах в композитной матрице можно получить, регистрируя сигналы кинетики замедленной флуоресценции или фосфоресценции. Соответственно это сильно повышает точность определения параметров исследуемой системы по люминесцентному каналу, и, в частности измерение концентрации кислорода. Концентрацию кислорода можно определять по времени релаксации люминесцентной кривой, по интенсивности и временному сдвигу максимума люминесцентного отклика и т.д. Тем самым можно обеспечить большую чувствительность датчика и его более широкий рабочий диапазон.

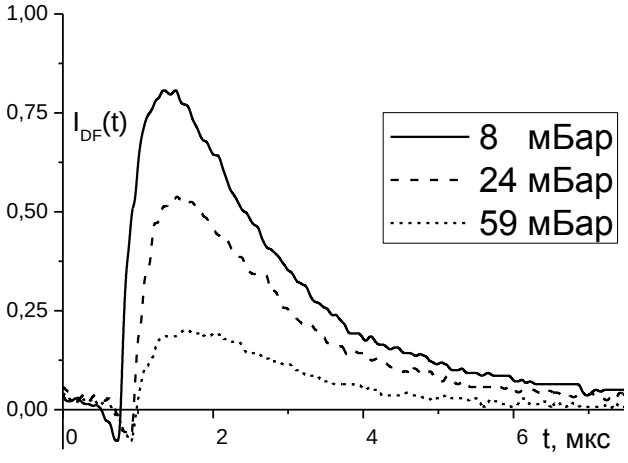


Рис. 3. Кинетика сигналов люминесценции образцов окрашенных эозином при различных давлениях воздуха

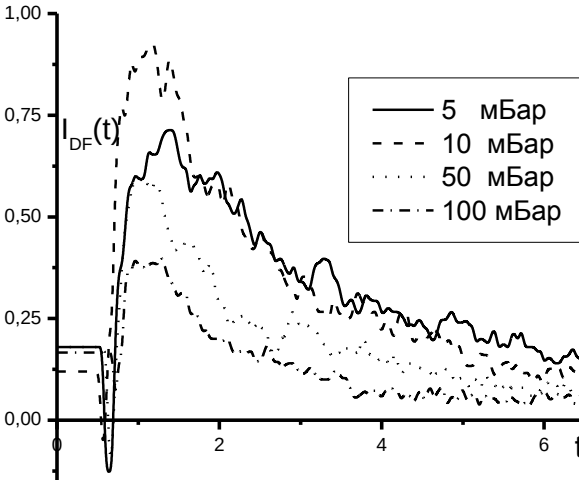


Рис. 4. Кинетика сигналов люминесценции образцов окрашенных эозином после закупорки пор при различных давлениях воздуха

В качестве чувствительных элементов для датчика концентрации кислорода нами были апробирован ряд образцов, изготовленных на основе пористых матриц оксида алюминия и окрашенных эозином. Образцы отличались степенью окрашивания (время окрашивания 10 и 15 минут), размером пор (травление в растворе оксида хрома в течение 5 мин), наличием заполнителя (вода, пропанол) и закупориванием пор в результате высокотемпературной обработки (кипячение в воде). Кинетические кривые для наиболее подходящих образцов приведены ниже.

Как видно из рисунка 3 чувствительный элемент на основе сплошного пористого слоя окрашенного эозином в течение 10 мин без дополнительной модификации имеет достаточно высокую чувствительность к давлению воздуха (и соответственно к концентрации молекул кислорода) в диапазоне малых давлений до 0,05 Бар. При этом изменение времени релаксации, как и сдвиг максимума кривой сигнала люминесцентного отклика, незначительны. Наиболее характерным параметром, отражающим изменение концентрации кислорода, является интенсивность сигнала в максимуме кривой. Причем если в диапазоне 0-20 мБар интенсивность уменьшается линейно с увеличением давления, то в диапазоне больших давлений скорость уменьшения сигнала резко возрастает.

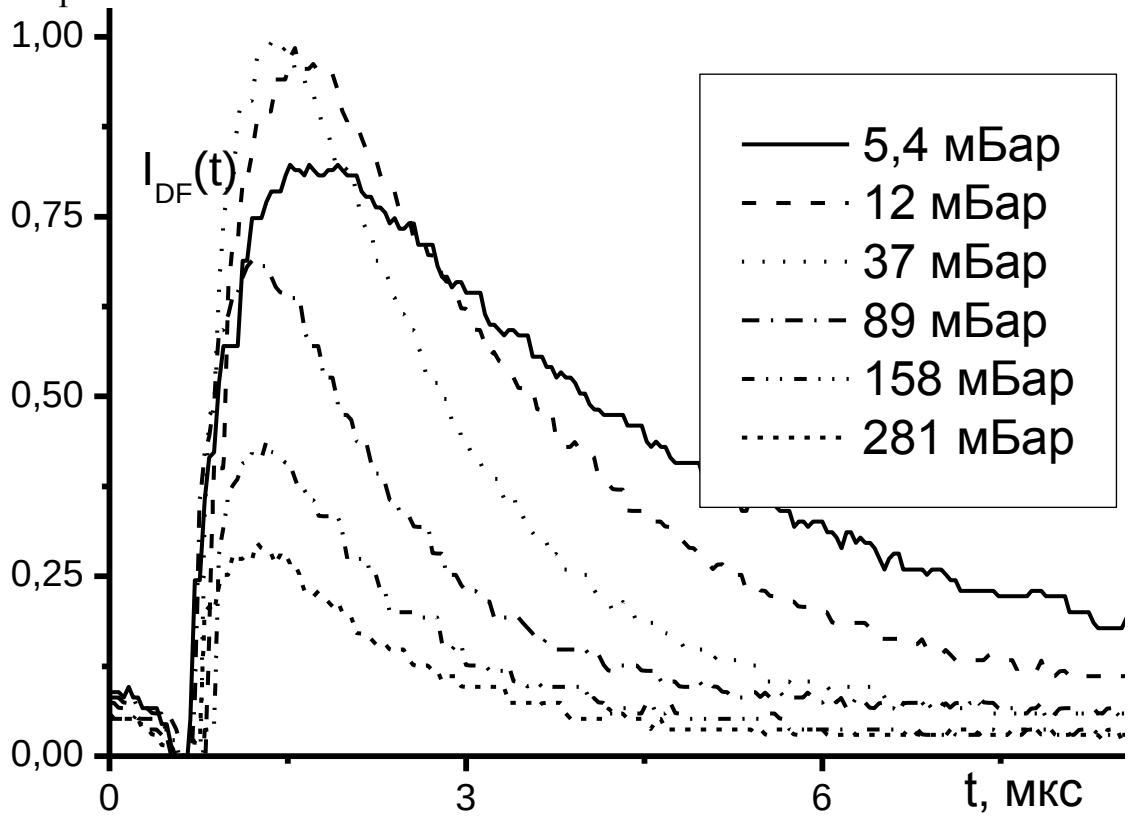


Рис. 5. Кинетика сигналов люминесценции образцов окрашенных эозином и заполнением пропиленовым спиртом при различных давлениях воздуха

На рисунке 4 показана кинетика люминесцентного отклика для аналогичного образца пористой матрицы, окрашенной эозином в течение 10 мин, только на заключительном этапе прошедшем термообработку (кипячение в воде) в течение 5 мин. Можно отметить, что интенсивность люминесцентных

сигналов от данного образца снижена 2-3 раза по сравнению с предыдущим. Претерпевает изменения и зависимость вида кривых люминесцентного отклика от концентрации кислорода: во-первых, расширяется диапазон чувствительности датчика от 0 до 0,1 Бар, во-вторых, помимо изменения интенсивности сигнала в максимуме кривой, при изменении концентрации кислорода значительно меняется и время релаксации кривой. Однако практическое использование данного сенсора затруднено, так как и зависимость времени релаксации и максимум кривой люминесцентного отклика существенно не линейны. Последний параметр, кроме того, еще и не монотонен, так как интенсивность максимума кривой на малых давлениях (до 10 мБар) с ростом давления увеличивается, а при больших (более 10 мБар) - уменьшается.

Анализируя данные образца, представленного на рисунке 5, пористая матица которого сначала была окрашена эозином в течение 10 мин, а потом заполнена растворителем – пропиловым спиртом; можно констатировать, что интенсивность люминесцентного сигнала от него имеет достаточно большую амплитуду. При этом сигнал люминесцентного отклика существенно изменяется с изменением концентрации молекул кислорода. Как видно из рисунка определение концентрации можно строить на двух параметрах кривой отклика, времени релаксации и амплитуде максимума кривой, при этом на малых давлениях большую точность дает первый параметр, а на больших давлениях – второй. Подобное решение позволяет существенно повысить точность измерения реагента и расширить диапазон чувствительности люминесцентного датчика. Как видно, именно этот образец обладает наилучшими параметрами по интенсивности свечения, чувствительности и ширине рабочего диапазона.

Список источников

1. *Одынец, Л.Л. Анодные оксидные пленки / Л.Л. Одынец, В. М. Орлов. – М.: Наука, 2009. – 200 с.*
2. *ZX. Su, WZ. Zhou, Adv. Mater; 19, 20, 3663–7, (2008)*
3. *C. Sample, A.A. Golovin., Phys. Rev., E74, 041606, (2006)*

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Филяк М.М., Каныгина О.Н., Васильченко А.С.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В последние десятилетия интерес к анодному оксиду алюминия, формируемому электрохимическим анодированием, значительно возрос в связи с перспективами использования этого материала в современных областях науки и техники: приборостроении, микро- и наноэлектронике, интегральной оптике.

Технология анодирования известна давно, но в последнее время она стала активно совершенствоваться в связи с возможностью применения процесса анодирования для получения пористых пленок с заданной морфологией и, как следствие, с определенными свойствами.

Анодный оксид алюминия обладает специфической наноразмерной ячеисто – пористой структурой. Морфологические параметры анодной пленки (размер оксидной ячейки, диаметр поры, толщина стенки поры, толщина барьерного слоя, толщина пористого слоя) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока [1].

Было принято считать, что природа электролита, используемого для анодирования алюминия, является основным фактором, который влияет на морфологию анодной пленки. Традиционными электролитами, анодирование в которых приводит к формированию пористых пленок, являются водные растворы кислот (серной, щавелевой и ортофосфорной), частично растворяющие анодный оксид. Опыты по анодированию алюминия в щелочных растворах проводились рядом авторов [2, 3], но эти исследования не получили должного развития. Объем таких исследований не соответствует возможностям анодного окисления алюминия и его сплавов в щелочных растворах, отсутствуют экспериментальные данные по систематизации свойств таких оксидов.

Целью данной работы является определение толщины и скорости роста анодного оксида алюминия, полученного анодированием в щелочном электролите, в зависимости от режимов анодирования.

Как показывают литературные источники [1, 3], на протяжении всего процесса анодирования наблюдается непрерывное изменение плотности тока и изменение морфологии пленки, связанное с изменением плотности тока. В начале процесса плотность тока быстро уменьшается, затем возрастает и достигает локального максимума. После достижения максимальной величины плотность тока остается практически постоянной. Такой характер изменения тока специфичен для образования пористой пленки.

В первые секунды анодирования происходит увеличение толщины барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению плотности тока. Когда барьерный слой становится достаточно толстым, электрическое поле ослабляется, ток достигает минимального значения. Переход от снижения плотности тока к увеличению

характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Плотность тока линейно увеличивается и достигает максимума. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства плотности тока сформировавшаяся структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет.

В качестве образцов были выбраны толстые алюминиевые подложки из листового алюминия с содержанием чистого алюминия 99,6% размером 30× 20 × 2 мм. Перед анодированием образцы механически шлифовали, полировали, обезжиривали и отмывали. Анодирование проводили в электролитах на основе гидроксида натрия NaOH с концентрациями 0.05, 0.08 и 0,1 М в потенциостатическом режиме при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30 В. Время анодирования составило 60 мин. В течение всего процесса анодирования снимались зависимости силы тока от времени (хроноамперограммы).

По виду хроноамперограмм (рисунок 1) установлено [4], что в щелочных электролитах возможно формирование как пленок барьерного типа, так и пористых пленок. При низких значениях концентрации электролита формируются барьерные пленки, при увеличении становится возможным формирование пористого оксида.

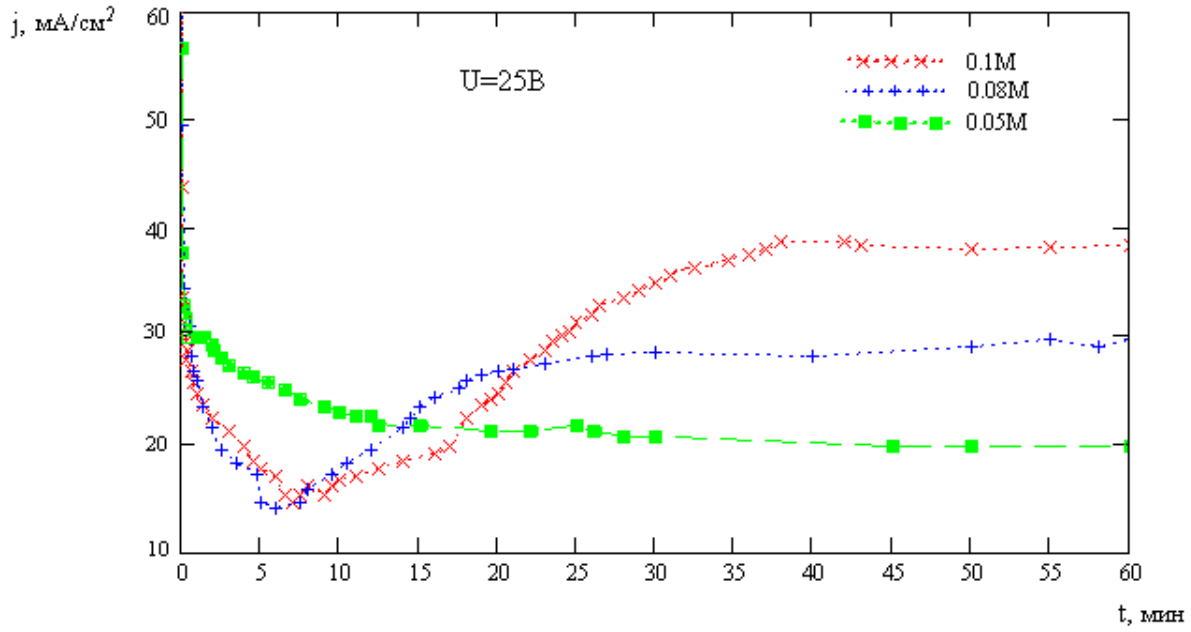
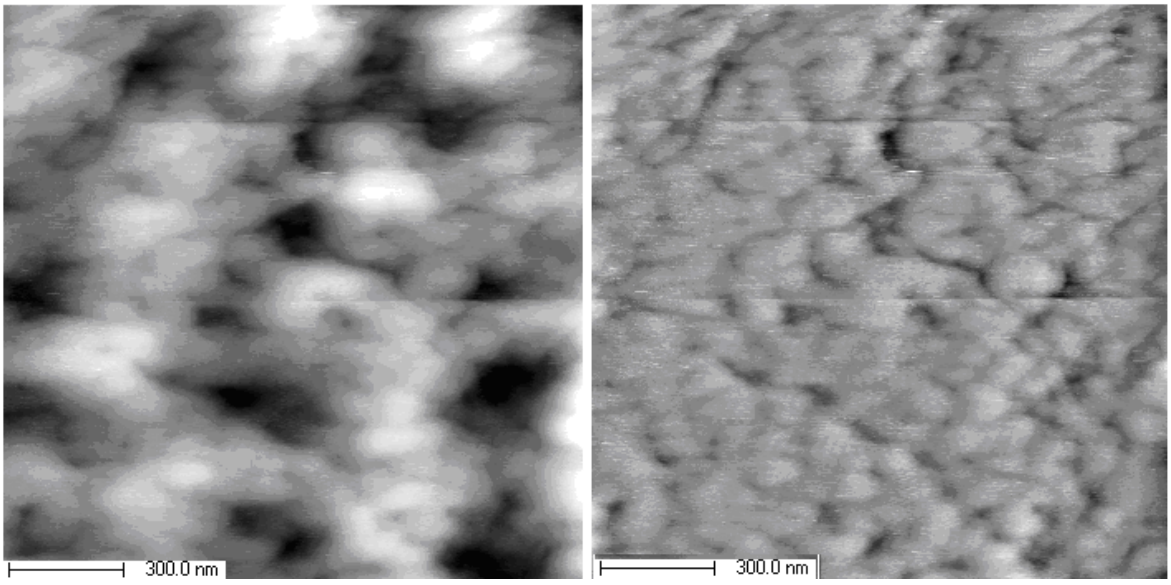


Рисунок 1 – Хроноамперограмма образцов, анодированных при напряжении 25 В в растворе NaOH с концентрациями 0.05, 0.08 и 0.1 М.

Справедливость этого утверждение подтверждается экспериментально микрофотографиями пленок. Исследование проводили на атомном силовом микроскопе SMM – 2000 (Россия), метод исследования: контактная атомно–силовая микроскопия. Сканирование проводили, начиная с максимально возможного поля, равного 30х30 мкм, до 400х400 нм.

Микрофотографии пленок анодного оксида алюминия, полученных анодированием в 0,1М и 0,05М растворах NaOH при U = 25В приведены на

рисунке 2. Использование АСМ позволило зафиксировать наличие пор на поверхности пленки, анодированной в 0,1М растворе NaOH (рисунок 2а). Измеренный по профилю диаметр пор составил 150 – 200 нм. Поверхность образца, анодированного в 0,05М растворе (рисунок 2 б) беспористая, волнистая, что соответствует морфологии барьерного окисла.



а б

Рисунок 2 – АСМ – изображения поверхности анодного оксида алюминия, полученного анодированием в 0,1М (а) и 0,05М (б) растворе NaOH при напряжении 25 В.

Для определения толщины анодного оксида был применен гравиметрический метод [5, 6]. Метод основан на определении массы покрытия после анодирования и после стравливания анодной пленки [6]. Относительная погрешность гравиметрического метода составляет ±10 %.

Увеличение массы образца при анодном окислении можно рассматривать как результат процесса анодного электрохимического образования пленки. Если считать, что при анодировании кислород ассимилируется в виде окиси алюминия на поверхности алюминиевого образца, то результатом будет являться увеличение массы образца

Для исследования влияния режимов анодирования на толщину оксида алюминия в щелочных электролитах был проведен ряд процессов в растворах NaOH с концентрациями 0,05, 0,08 и 0,1 М при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30В в течение одного часа.

Затем образцы промывали водой, высушивали и взвешивали. После этого анодную пленку селективно стравливали. Травитель подбирался таким образом, чтобы, стравливая оксид, он не затрагивал алюминиевое основание: раствор, содержащий 1,5 мл ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и 3мг хромового ангидрида Cr_2O_3 в 50 мл воды. Удаление оксида проводили при температуре

90°С в течение 15 мин. После удаления анодного слоя образцы промывали водой, высушивали и взвешивали повторно.

Среднюю толщину покрытия $d_{ок}$ (мкм) вычисляли по формуле [6]:

$$d_{ок} = \frac{(m_1 - m_2)\cdot 10^4}{S \cdot \rho}$$

где m_1, m_2– массы образца после анодирования и стравливания анодного слоя соответственно, S – площадь анодного оксида, ρ – плотность анодного оксида.

В таблице 1 представлены рассчитанные значения толщины анодного оксида, полученные при различных режимах анодирования пленок алюминия. Расчеты проведены по результатам пяти измерений. Время анодирования – 60 мин.

Таблица 1 – Толщина пленок анодного оксида алюминия при разных режимах анодирования.

Концентрация раствора NaOH, моль/л	Напряжение анодирования, В	Толщина пленки анодного оксида алюминия, мкм
0,05	10	2,8 ± 0,1
	15	3,6 ± 0,1
	20	4,5 ± 0,1
	25	6,1 ± 0,2
	30	6,7 ± 0,1
0,08	10	3,6 ± 0,1
	15	4,4 ± 0,1
	20	5,5 ± 0,2
	25	6,8 ± 0,1
	30	7,9 ± 0,1
0,1	10	4,7 ± 0,1
	15	5,8 ± 0,2
	20	7,9 ± 0,1
	25	8,4 ± 0,2
	30	9,9 ± 0,1

Исходя из толщины окисной пленки, определяли скорость роста анодного оксида алюминия.

На рисунке 3 представлены зависимости скорости роста анодного оксида алюминия от напряжения анодирования при разных концентрациях электролита на основе NaOH.

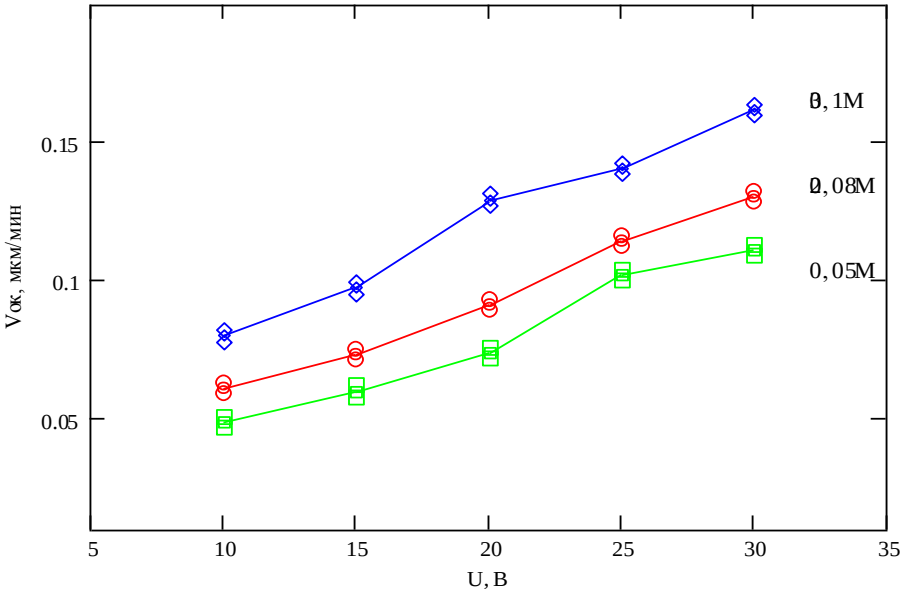


Рисунок 3 – Зависимости скорости анодной пленки от напряжения анодирования при концентрациях раствора NaOH 0,05 М, 0,08 М и 0,1 М.

На рисунке 4 показаны зависимости скорости роста анодной пленки от концентрации электролита при напряжениях анодирования: 10, 20 и 30 В.

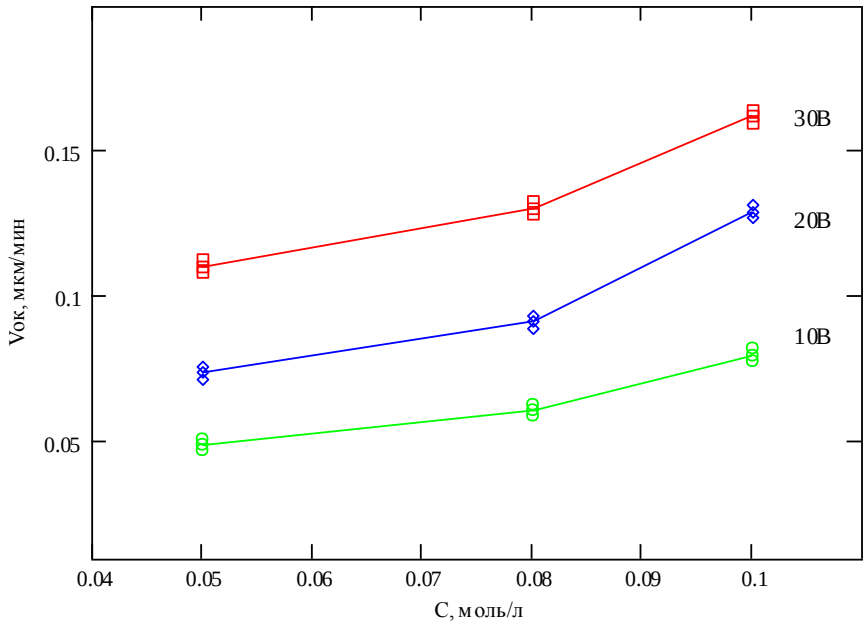


Рисунок 4 – Зависимости скорости анодной пленки от концентрации раствора NaOH при напряжениях анодирования: 10, 20 и 30 В.

Из графиков видно, что скорость роста анодного оксида алюминия пропорциональна напряжению анодирования и концентрации электролита. Тангенсы углов наклона графиков *dVок/dU* на рисунке 3 при концентрациях электролита 0,05, 0,08 и 0,1М равны соответственно 0,33, 0,36 и 0,42. С увеличением концентрации электролита повышается не только скорость роста

анодной пленки, но и *dVок/dU* – градиент скорости по напряжению. Рисунок 4 подтверждает этот вывод. При низких концентрациях (первый участок графика) тангенсы угла наклона *dVок/dC* для 10, 20, 30 В составили 0,4, 0,56 и 0,66 соответственно. При высоких концентрациях (второй участок) – 0,95, 1,9 и 1,55 соответственно. Максимальное значение *dVок/dC* наблюдается при 20 В.

Для уточнения результатов предполагается определение толщины окисла и скорости роста анодной пленки профилометрическим методом и методом светового сечения [5, 6].

Список литературы

1. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing / Nanostructured Materials in Electrochemistry/ Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim. : WILEY -VCH, 2008. – P.1 – 116.

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

3. *Araoyinbo, A.O. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Araoyinbo, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, A. Aziz // Azian Journal of Materials Science. –2010. – № 2. – P. 63 – 68.*

4. Филяк, М.М. Пленки анодного оксида алюминия в технологии микро– и наноэлектронных устройств / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Энергетика: состояние, проблемы, перспективы, труды Всероссийская научно-технической конференции, Оренбург, ОГУ / – 2012. – С. 376 – 380.

5. ГОСТ 9.031-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия анодно – оксидные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Общие требования и методы контроля. – Введ. 1975–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 14 с.

6. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Введ. 1990– 01–01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 41 с.

ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЙ ИЗЛОМОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ФРАГМЕНТАРНЫХ СТРУКТУР

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

Термостойкие материалы, в частности, керамики, привлекают в последнее время пристальное внимание. Это связано с широкими возможностями их применения в качестве электроизоляторов, тиглей и т.д. Поверхности разрушения керамических образцов после термоудара традиционно обрабатывают методом фрактографии. Однако существует проблема «описания» характеристик изломов пористой структуры, характерной для данного вида материала и различных технологий его получения. Известно [1-2], что подобные структуры, как правило, имеют фрагментарную природу, однако работ, касающихся количественного описания подобных структуры изломов, практически нет.

В качестве объектов исследования выбрана керамическая масса следующего минералогического состава (%): кварц - (28…30), каолин – (59…60), гидрослюдинит – (8…10). Цилиндрические образцы диаметром 10 мм, после сушки обжигали при температуре 1100 ^{0}C с выдержкой 0 и 2 часа; скорость нагрева печи – 6 ^{0}C/мин. В результате образовалась полифазная структура с различной пористостью: объем закрытых пор в обеих партиях одинаковый – менее 2 %. Открытая пористость образцов, обожженных с двухчасовой выдержкой, оказалась в 4 раза меньше и составила около 2 %.

Под термостойкостью понимают свойство материалов выдерживать термические напряжения, создаваемые резкими перепадами температур. Для испытания стойкости к термоударам [3] использовали муфельную печь типа СНОЛ, обеспечивающую максимальную температуру 900 ^{0}C, сосуд объемом 10 л с проточной водой, обеспечивающей повышение температуры воды после погружения образцов не более, чем на 1 ^{0}C. На высоте 2 см от дна сосуда размещали проволочную сетку и ртутный термометр с ценой деления 0,2 ^{0}C. Определение стойкости к термоударам проводили путем осуществления последовательных циклов, состоящих из нагрева образцов в электропечи, выдержки при заданной температуре в течение 30 минут и последующего резкого охлаждения в воде в течение 15 минут. Время переноса образцов из печи в воду составило менее 5 с. При первом цикле в печи установили температуру на 100 ^{0}C выше температуры охлаждающей среды. При каждом последующем цикле перепад температур увеличивали на 50 ^{0}C. После каждого цикла образцы высушивали в течение двух часов при температуре 120±5 ^{0}C, охлаждали и с помощью фуксина проверяли наличие трещин на поверхности образца.

Фрактографические исследования с помощью цифрового оптического микроскопа Bresser JUNIOR USB, работающего в отраженном свете, показали, что после термоудара появляется текстура – радиально ориентированные

фрагменты структуры. При определенном повороте источника освещения заметно, что плотные участки структуры образуют треугольные возвышенности, вершины которых сходятся к центру. Трещины распространились преимущественно по границам этих областей – фрагментов. Цифровая обработка изображений велась в модульной программе анализа данных СЗМ Gwyddion. В первую очередь она предназначена для анализа полей высот, полученных различными техниками сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, МСМ, СТМ, СБОМ), но в общем случае её можно использовать для анализа любых полей высот или изображений. Gwyddion является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом, выпущенным под лицензией GNU General Public License (GNU GPL). С помощью этой программы осуществлялся поиск границ между фрагментами. Правильное обнаружение границ и верная интерпретация данных оказывает влияние на значения уже в первом знаке после запятой [4,5].

Для анализа фрагментарной структуры определяли границы фрагментов, имеющие более темный фон. С этой целью оригинальные изображения обрабатывались интерполированием данных под «маской» решением уравнения Лапласа. Далее цифровое изображение пересекалось шестью центральными прямыми, по которым строились профили поверхности в реальных координатах. Наконец, определялись средняя и максимальная высота фрагментов, их относительная площадь.

В образцах, спеченных без выдержки, после первого же цикла видны фрагменты, длина и площадь которых в 10 раз больше, чем в плотной керамике (обожженной с двухчасовой выдержкой). Высота фрагментов Hf составляла около 2 мм (рис.1, а), а концентрация Cf (площадь, занятая фрагментами, по отношению к площади излома) – 20 % (рис. 1,б). Фазовый состав представлен в основном пластичным каолинитом, обладающим «рыхлой» кристаллической решеткой. В более плотной структуре фрагменты невелики и занимают 10% от поверхности излома. Каолинит разложился на

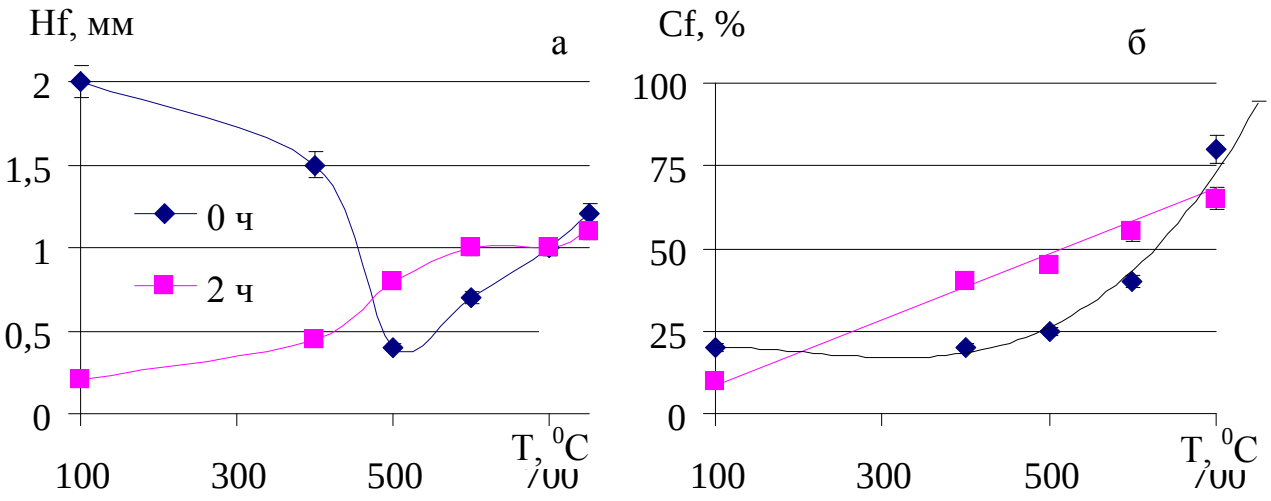


Рисунок 1 – Зависимость высоты фрагментов (а) и их концентрации (б) от величины термоудара ΔT для образцов, обожженных при 1100 ^{0}C с выдержками 0 и 2 часа.

твердые прочные, но хрупкие фазы: муллит, корунд и кристобалит. Чем меньше фрагменты, тем больший путь проходит трещина, рассеивая энергию. С увеличением перепада температур размеры конусообразных или треугольных фрагментов в уплотненной структуре растут, а в пористой – уменьшаются. Релаксации напряжений в «недопеченной» структуре способствует возможность смещения отдельных частей фрагментов относительно друг друга при термическом нагружении. Поэтому после термоудара в 400 ^{0}C (рис. 2, а) в более рыхлых образцах высота фрагментов уменьшается до 1,5 мм, а в более плотных – увеличивается до 0,5 мм.

Можно предположить, что вершина фрагмента является «фокусом» трещины (местом, откуда начинается ее распространение) или концентратором напряжения, из которого идут две магистральные трещины по сторонам фрагмента. Чем меньше эти области, их высота и площадь, тем более разветвлена трещина, тем с большей диссипацией энергии она продвигается, тем выше термостойкость образца. Тепловая энергия, благодаря термическому расширению кристаллов и стеклофазы переходит в механическую. Та, в свою очередь, преобразуется в упругую деформацию и медленнее – в перестройку структуры. Отдельные элементы структуры могут объединяться в более крупные, действуя самосогласованно и образуя диссипативные структуры.

Перепад в 500 ^{0}C увеличил размеры фрагментов в 8 раз в образцах по сравнению с исходными. Макроструктура представлена большими грядами, идущими от поверхности к центру (рис. 2, б). Эти фрагменты занимают уже 40% площади и сами состоят из мелких областей, размеры которых на порядок меньше. Термоудар в 600 ^{0}C (рис. 2, в) увеличил значения Hf в обеих партиях образцов до 1-2 мм, однако фрагменты занимают в менее плотных 30%, а в более плотных – 50 % площади излома. Возникает различие в числе концентраторов напряжений по объему. За плотность концентраторов выбрано число вершин фрагментов, приходящихся на единицу площади излома. При ΔT=600 ^{0}C эта величина в менее плотном образцах ниже, что указывает на прошедшую релаксацию напряжений. Энергия вершины трещины уходит на полиморфный переход $\beta \rightarrow \alpha$-кварц с увеличением объема. Если окружающая трещину матрица способна выдержать возникающие в результате увеличения микрообъема растягивающие напряжения, то этот объем, по принципу Ле-Шателье-Брауна [6], вынужден уменьшаться, плотно сжимая между собой стенки трещин. Таким образом, сжимающие напряжения могут остановить трещину, не позволяя ей превратиться в катастрофическую. К сожалению,



Рисунок 2 – Фрагментарная структура образцов кремнеземистой керамики после термоудара в 400, 550, 650, 700 и 750 ^{0}C, соответственно, X 3

накопление α-фазы за счет самопроизвольного перехода приводит в конце концов к потере прочности, а затем и потере термостойкости.

Подъем ΔТ до 700 ^{0}С (рис. 2, г) приводит к увеличению плотности концентраторов напряжения ещё в два раза. Высота фрагментов не меняется, хотя они занимают уже около 80% поверхности излома. Наконец, при ΔТ=750 ^{0}С, концентрация фрагментов достигает 90 % в более и 80 % - в менее пористых образцах. На рисунке 2, д хорошо видны крупные фрагменты.

Выводы: 1. Наиболее термостойкой является кремнеземистая керамика, полученная спеканием при температуре 1100 ^{0}С, без выдержки. 2. С помощью относительного простого метода цифрового анализа изображения поверхности излома кремнеземистой керамики оказалось возможным не только установить образование самоупорядоченных структур, но и получить корреляцию с результатами исследования стойкости к термоударам.

Список источников

1. Беляков А.В. Создание термостойких структур в керамике (обзор) / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Стекло и керамика. - 1998. - №2. - С. 22-24.

2. Каныгина О.Н. Разрушение керамических материалов со сложным составом под действием термических напряжений / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. Т.7. - №8. – Бишкек: 2007. - С.18-22. ISSN 1694-500 X

3. ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний.

4. Никитаев В.Г. Модель цифровой обработки изображений шлифов керамических материалов для оценки пористости. / В.Г. Никитаев, А.Н. Проничев // Современные наукоемкие технологии. – 2009. - №9. – С.114-115.

5. Кульков С.Н. Фрактальная размерность поверхностей пористых керамических материалов. / С.Н. Кульков, Ян Томаш, С.П. Буякова. // Письма в ЖТФ. – 2006. – т. 32, вып. 2 – С. 51-55.

6. Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.