МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические науки

3(225) 2015

Издательство Политехнического университета
Санкт-Петербург
2015

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Алферов Ж.И., академик РАН – председатель;
Боровков А.И., проректор по перспективным проектам;
Варшалович Д.А., академик РАН;
Глухих В.А., академик РАН;
Жуков А.Е., чл.-кор. РАН – зам. председателя;
Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Индейцев Д.А., чл.-кор. РАН;
Рудской А.И., чл.-кор. РАН – зам. председателя;
Сурис Р.А., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия – главный редактор;
Фотиади А.Э., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия – зам. главного редактора;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб.,Россия – ответственный секретарь;
Антонов В.И., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Блинов А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Кожевников Н.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Козловский В.В., д-р физ.-мат. наук,профессор,СПбПУ, СПб., Россия;
Остряков В.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Самойлов В.О., чл.-кор. РАМН, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Соловьёв А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, Франкфуртский ун-т им. И.В. Гёте, Франкфурт-на-Майне, Германия;
Таганцев А.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, Швейцарский федеральный институт технологий, Лозанна, Швейцария;
Топтыгин И.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Тропп Э.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Фирсов Д.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия.

Журнал с 1995 года издается под научно-методическим руководством Российской академии наук.

Журнал с 2002 г. входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory».

С 2008 года выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ» ISSN 1994-2354.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.

Распространяется по Каталогу стран СНГ, Объединенному каталогу «Пресса России» и по Интернет-каталогу «Пресса по подписке». Подписной индекс **71823**.

Журнал включен в базу данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), размещенную на платформе Научной электронной библиотеки на сайте http://www.elibrary.ru

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.
Тел. редакции (812) 294-22-85.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN FEDERATION

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL

Physics and Mathematics

3(225) 2015

Polytechnical University Publishing House
Saint Petersburg
2015

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL. PHYSICS AND MATHEMATICS

JOURNAL EDITORIAL COUNCIL

Zh.I. Alferov – full member of RAS, head of the editorial council;
A.I. Borovkov – vice-rector for perspective projects;
D.A. Varshalovich – full member of RAS; *V.A. Glukhikh* – full member of RAS;
A.Ye. Zhukov – corresponding member of RAS, deputy head of the editorial council;
V.K. Ivanov – Dr.Sc.(phys.-math.), prof.; *D.A. Indeitsev* – corresponding member of RAS;
A.I. Rudskoy – corresponding member of RAS, deputy head of the editorial council;
R.A. Suris – full member of RAS.

JOURNAL EDITORIAL BOARD

V.K. Ivanov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia – editor-in-chief;
A.E. Fotiadi – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia – deputy editor-in-chief;
V.M. Kapralova – Candidate of Phys.-Math. Sc., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia – executive secretary;
V.I. Antonov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Blinov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.A. Firsov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
N.M. Kozhevnikov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.V. Kozlovsky – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.M. Ostryakov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.O. Samoilov – corresponding member of RAMS, prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Solovyev – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., Johann Wolfgang Goethe University Frankfurt am Main, Germany;
A.K. Tagantsev – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland;
I.N. Toptygin – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E.A. Tropp – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia

The journal is published under the scientific and methodical guidance of RAS since 1995.

The journal is included in the List of leading peer-reviewed scientific journals and other editions to publish major findings of theses for the research degrees of Doctor of Sciences and Candidate of Sciences.

The publications are presented in the VINITI RAS Abstract Journal and Ulrich's Periodical Directory International Database.

The journal is published since 2008 as part of the periodical edition 'Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU' (ISSN 1994-2354).

The journal is registered with the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom, Information Technologies and Mass Communications (ROSKOMNADZOR). Certificate ПИ № ФС77-52144 issued December 11, 2012.

The journal is distributed through the CIS countries catalogue, the «Press of Russia» joint catalogue and the «Press by subscription» Internet catalogue. The subscription index is **71823**.

The journal is in the Russian Science Citation Index (RSCI) database.

© Scientific Electronic Library (http://www.elibrary.ru).

No part of this publication may be reproduced without clear reference to the source.

The views of the authors may not represent the views of the Editorial Board.

Address: 195251 Politekhnicheskaya St. 29, St. Petersburg, Russia.
Phone: (812) 294-22-85.

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2015

Содержание

Физика конденсированного состояния

Вейс А.Н. *Энергетический спектр $PbBi_4Te_7$ по результатам анализа коэффициентов отражения и поглощения света* 9

Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Попков В.И. *Влияние примеси титаната бария на стабильность сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$* 24

Босак А.А., Вахрушев С.Б., Набережнов А.А., Ванина П.Ю. *Особенности диффузного рассеяния синхротронного излучения на монокристалле SBN-60 при комнатной температуре*..... 32

Милинский А.Ю., Антонов А.А. *Диэлектрические свойства системы нитрат калия – нитрат аммония*..... 39

Физическая электроника

Соминский Г.Г., Сезонов В.Е., Задиранов Ю.М. *Полевые эмиттеры, изготовленные из приведенных в контакт нанослоев иттербия и углерода (статья на английском языке)* 48

Физическое материаловедение

Немаде К.Р., Уагхули С.А. *Характеристики датчиков чувствительности к сжиженному природному газу на основе металлооксидных наночастиц CuO-Ag_2O (статья на английском языке)*..... 53

Биофизика и медицинская физика

Ерофеев А.И., Матвеев М.В., Терехин С.Г., Захарова О.А., Плотникова П.В., Власова О.Л. *Оптогенетика – новый метод исследования нейрональной активности*..... 61

Матвеев М.В., Ерофеев А.И., Терехин С.Г., Плотникова П.В., Воробьев К.В., Власова О.Л. *Имплантируемые устройства для оптогенетических исследований и стимуляции возбудимых тканей* 75

Дробинцева А.О., Матюшкин Л.Б., Александрова О.А., Дробинцев П.Д., Кветной И.М., Мазинг Д.С., Мошников В.А., Полякова В.О., Мусихин С.Ф. *Цитотоксичность коллоидных квантовых точек CdSe, ZnSe:Mn и их влияние на морфологию клеток* 86

Механика

Тихомиров В.В. *Сингулярность напряжений в вершине композитного клина с внутренним функционально-градиентным материалом*..... 96

Хапилова Н.С., Залётов С.В. *Точное решение задачи о действии сосредоточенной силы на изотропное полупространство с упруго закрепленной границей* 107

Стецюк И.В. *Развитие стратифицированного течения за сферой, обтекаемой вязкой жидкостью, при наличии внутреннего или поверхностного волнения* 115

Чумаков Ю.С., Румянцев В.Д., Ащеулов Ю.В., Чекалин А.В. *Сравнительный анализ ветровых нагрузок на плоскую и ступенчатую конструкции трекеров солнечных энергоустановок*..... 124

Беляев А.К., Кудинова Н.Р., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. *Описание деформации и разрушения материалов, содержащих водород, с помощью реологической модели* 134

Радиофизика

Семенов С.Н. *Построение изображений диэлектрических объектов методом микроволновой томографии* 150

Денисов А.В., Синцов А.А. *Каноническое разложение флуктуационных помех с использованием формализма дельта-функции* 156

Мысик С.В. *Анализ акустических спектров скорости и поглощения звука в амфифильных жидкостях* 164

Теоретическая физика

Сушко Г.Б., Король А.В., Соловьев А.В. *Распространение электронов и позитронов в прямых и периодически изогнутых плоскостных и аксиальных каналах в монокристаллах кремния (статья на английском языке)* 173

Сушко Г.Б., Король А.В., Соловьев А.В. *Моделирование малоамплитудного кристаллического ондулятора на основе электронов и позитронов с энергией 20 ГэВ (статья на английском языке)* ... 185

Авторский указатель 193

Contents

Condensed Matter Physics

Veis A.N. *The energy spectrum of $PbBi_4Te_7$ on evidence derived from light reflection and absorption coefficients* 9

Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Popkov V.I. *Effect of barium titanate admixture on the stability of potassium nitrate ferroelectric phase in $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ composites* 24

Bosak A.A., Vakhrushev S.B., Naberezhnov A.A., Vanina P.Yu. *Peculiarities of diffuse synchrotron radiation scattering in the SBN-60 single crystal at room temperature* 32

Milinskiy A.Yu., Antonov A.A. *Dielectric properties of potassium nitrate – ammonium nitrate system* 39

Physical Electronics

Sominski G.G., Sezonov V.E., Zadiranov Yu.M. *Field emitters made of the contacted ytterbium and carbon nanolayers* 48

Physical Materials Technology

Nemade K.R., Waghuley S.A. *Liquefied-petroleum-gas sensing performance of CuO–Ag_2O bimetallic oxide nanoparticles* 53

Biophysics and Medical Physics

Erofeev A.I., Matveev M.V., Terekhin S.G., Zakharova O.A., Plotnikova P.V., Vlasova O.L. *The new method for studying neuronal activity: optogenetics* 61

Matveev M.V., Erofeev A.I., Terekhin S.G., Plotnikova P.V., Vorobyov K.V., Vlasova O.L. *Implanable devices for optogenetic studies and stimulation of excitable tissue* 75

Drobintseva A.O., Matyushkin L.B., Aleksandrova O.A., Drobintsev P.D., Kvetnoy I.M., Masing D.S., Moshnikov V.A., Polyakova V.O., Musikhin S.F. *Colloidal CdSe and ZnSe/Mn quantum dots: their cytotoxicity and effect on cell morphology* 86

Mechanics

Tikhomirov V.V. *Stress singularity in a top of the composite wedge with internal functionally graded material* 96

Khapilova N.S., Zaletov S.V. *The exact solution of the problem on a concentrated-force action on the isotropic half-space with the boundary fixed elastically* 107

Stetsyuk I.V. *The development of a stratified flow following over a sphere inside the viscous fluid in the presence of internal or surface waves* 115

Chumakov Yu.S., Rumyantsev V.D., Ascheulov Yu.V., Chekalin A.V. *A comparative analysis of wind pressure on flat and stair-step constructions of solar plant trackers* 124

Belyaev A.K., Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A. *The description of deformation and destruction of materials containing hydrogen by means of rheological model* 134

Radiophysics

Semenov S.N. *Imaging the dielectric objects by microwave tomography method* 150

Denisov A.V., Sintsov A.A. *Canonical decomposition of fluctuation interferences using the delta-function formalism* 156

Mysik S.V. *Analyzing the acoustic spectra of sound velocity and absorption in the amphiphilic liquids* 164

Theoretical Physics

Sushko G.B., Korol A.V., Solov'yov A.V. *Electron and positron propagation in straight and periodically bent axial and planar silicon channels* 173

Sushko G.B., Korol A.V., Solov'yov A.V. *A small-amplitude crystalline undulator based on 20 GeV electrons and positrons: simulations* 185

Author index 193

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

DOI: 10.5862/JPM.225.1
УДК 621.315.592

А.Н. Вейс

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР $PbBi_4Te_7$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Исследованы спектральные зависимости коэффициентов отражения и поглощения света (при T = 300 K) в слоистом полупроводнике $PbBi_4Te_7$, легированном примесями серебра или кадмия и собственными дефектами. Все исследованные образцы обладали высокими холловскими концентрациями электронов $n_H = (eR_H)^{-1}$, превышающими $5 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Показано, что оптические переходы в $PbBi_4Te_7$ на пороге межзонного поглощения являются прямыми и разрешенными. Установлено, что закон дисперсии электронов в этом соединении не параболичен и может быть описан в рамках кейновской модели непараболичности с учетом обменного взаимодействия свободных электронов. Оценены величины основных зонных параметров изучаемого соединения.

СЛОИСТЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК, ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ, ЗОННАЯ СХЕМА, ЗОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ.

Введение

Явление термоэлектричества, состоящее во взаимном превращении тепловой энергии в электрическую и наоборот, в настоящее время широко используется для создания термоэлектрических генераторов и охладителей. Основное достоинство подобных устройств состоит в том, что они не содержат движущихся узлов и, вследствие этого, не требуют технического обслуживания. Поэтому они находят применение в самых различных областях, начиная от простейших сумок-холодильников и устройств для зарядки аккумуляторных батарей мобильных телефонов и кончая сложными агрегатами, предназначенными для выработки электрической энергии и регулирования температуры на космических аппаратах.

К материалам, используемым для создания термоэлектрических генераторов и охладителей, предъявляются самые разнообразные требования в отношении дешевизны, экологической безопасности и надежности. Однако все они должны обладать высокой термоэлектрической добротностью ZT (T – абсолютная температура). Термоэлектрическая эффективность материалов $Z = S_0^2 \sigma \kappa^{-1}$ определяется комбинацией трех кинетических коэффициентов: термоэдс S_0, удельной электропроводности σ и теплопроводности κ; последняя имеет две составляющие: фононную (решеточную) κ_{ph} и электронную κ_e.

Следует заметить, что термоэлектрические параметры S_0, σ и κ_e взаимозависимы. Это существенным образом усложняет процесс оптимизации Z, а следовательно, и термоэлектрической добротности ZT. Достигнутые к настоящему времени значения ZT в материалах, созданных на основе теллуридов свинца, германия и висмута, не превышают 1,5 [1]. В связи с этим постоянно ведется поиск новых термоэлек-

триков, которые могли бы обладать более высокими значениями термоэлектрической добротности. Сейчас наибольшее внимание уделяется материалам, обладающим низкими значениями решеточной теплопроводности. К их числу относятся новые, в большинстве своем недавно синтезированные, слоистые тетрадимитоподобные соединения m-A^4B^6—n-$A^5_2B^6_3$ (A^4 – Ge, Sn, Pb; A^5 – Bi, Sb; B^6 – Te). Методы получения этих соединений, их кристаллографические и электрофизические свойства детально описаны в работах [2 – 8].

Гексагональные элементарные ячейки соединений m-A^4B^6—n-$A^5_2B^6_3$ образованы многослойными пакетами различных типов, упорядоченно чередующимися вдоль гексагональной оси c. Их кристаллические структуры представляют собою плотнейшую кубическую упаковку атомов теллура, часть октаэдрических пустот которой занята катионами. Это обстоятельство, наряду с большими атомными массами элементов, входящих в их состав, обуславливает низкие значения решеточной теплопроводности слоистых полупроводников m-A^4B^6—n-$A^5_2B^6_3$ за счет эффективного рассеяния фононов.

Наиболее перспективным среди всех тетрадимитоподобных соединений считается $PbBi_4Te_7$, обладающий проводимостью n-типа. Достаточно заметить, что в абсолютно неоптимизированном по своим электрофизическим параметрам кристалле $PbBi_4Te_7$, в котором холловская концентрация электронов составляла порядка $1\cdot10^{21}$ см$^{-3}$, авторами работы [6] было получено значение $ZT = 0{,}5$ при $T = 600$ K, что соответствует данным для легированного собственными дефектами теллурида висмута, обладающего на порядок более низкой концентрацией свободных дырок (около $3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Именно этот материал был избран в качестве объекта исследования в настоящей работе.

Существенное увеличение термоэлектрической добротности $PbBi_4Te_7$ возможно только в том случае, если удастся оптимизировать величины его термоэлектрических параметров S_0 и σ без существенного увеличения теплопроводности. Для этого необходимо, прежде всего, изыскать пути резкого снижения в нем концентрации свободных носителей заряда (в настоящее время величины холловской концентрации электронов n_H/B (B – холл-фактор анизотропии), измеренные при 77 K, удается варьировать в пределах $5{,}0\cdot10^{20} - 1{,}3\cdot10^{21}$ см$^{-3}$). Такого снижения можно достичь либо за счет легирования материала, либо за счет модификации его зонного спектра путем создания твердых растворов с замещениями в катионной и анионной подрешетках. Именно поэтому вопросу изучения зонных спектров слоистых тетрадимитоподобных соединений в настоящее время уделяется самое пристальное внимание. Тем не менее, успехи, достигнутые на этом пути, можно признать незначительными.

К настоящему времени для $PbBi_4Te_7$ изучены температурные зависимости основных кинетических коэффициентов [4 – 8] и спектры оптического отражения в двух образцах с холловскими концентрациями электронов $n_H/B \le 7\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ [9]. Большинство из полученных в работах [4 – 9] данных было истолковано в рамках параболической модели зоны проводимости. Исключение представляет работа [7], в которой предполагается непараболичность зоны проводимости $PbBi_4Te_7$. Однако никаких экспериментальных данных, ее подтверждающих, в работе [7] не приводится. Более того, оценки величины эффективной массы плотности состояний при $T = 77$ K ($m_d = 0{,}6\ m_0$) и ее температурной зависимости $m_d(T) = m_{d0}(T/T_0)^{0{,}25}$, приведенные в работе [7], были получены в параболическом приближении. Найденное таким образом значение m_d было приравнено авторами работы [7] к величине эффективной массы плотности состояний на уровне Ферми в $PbBi_4Te_7$ при $n_H \approx 5\cdot10^{20}$ см$^{-3}$.

Очевидно, что данных, содержащихся в работах [4 – 9], недостаточно для того, чтобы сделать какие-либо заключения об особенностях зонного спектра $PbBi_4Te_7$. Поэтому в настоящей работе были более подробно изучены спектральные зависимости коэффициента отражения R в пределах всего доступного к настоящему времени интервала холловских концентраций электронов

$n_н/B$ = (5,4 − 12,8) 10^{20} см$^{-3}$. Эти данные были дополнены результатами исследования спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения α, выполненного в образце с наименьшей концентрацией свободных носителей заряда.

Объекты исследования и методика эксперимента

Использованные в работе образцы были любезно предоставлены Л.Е. Шелимовой (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия). Они были выращены методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы. Методика выращивания кристаллов, их легирования и результаты рентгенографического исследования готовых образцов детально описаны в работах [4, 5]. Все исследованные образцы обладали электронным типом проводимости. Величины холловских концентраций электронов в них были оценены на основании измерений большой компоненты тензора Холла R_{321} (измеряемой вдоль гексагональной оси c) по формуле

$$n_н = (eR_{321})^{-1}$$

в пренебрежении холл-фактором анизотропии B.

Изменение концентрации свободных электронов в исследованных образцах достигалось посредством введения в ростовую шихту примесей кадмия или серебра. Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Оптические поверхности, необходимые для измерения коэффициента отражения, были приготовлены посредством скола кристаллов вдоль плоскостей спайности. Тонкие образцы, необходимые для исследования спектров прозрачности $T(\lambda)$ были выколоты из слитков. Их толщина d была определена при помощи профилографа-профилометра модели 250 с погрешностью ±0,25 мкм.

Таблица 1

Характеристики исследованных образцов

№	Состав	$n_н/B$, 10^{20} см$^{-3}$
1	$PbBi_4Te_7$: Ag	5,4
2	$PbBi_4Te_7$	9,9
3	$PbBi_4Te_7$: Cd	12,8

Примечание. Значения толщины образца № 1 d = 2,17 и 2,25 мкм.

Все измерения, выполненные в настоящей работе, проведены по точкам при комнатной температуре (300 K), в естественном свете, распространяющемся в направлении гексагональной оси c. Число проходов по спектру при измерении различных оптических коэффициентов было неодинаковым. При исследовании коэффициента отражения для достижения требуемой точности ($\Delta R/R \le 2$ %) оказалось достаточным выполнить 20 − 60 проходов, тогда как для достижения приемлемой точности в значениях α при измерениях прозрачности каждого из образцов потребовалось выполнить более чем 500 проходов.

Расчет коэффициента поглощения был выполнен по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left\{\left[(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 2R^2T^2}\right]\cdot(2T)^{-1}\right\}. \quad (1)$$

При расчете α в коротковолновой области спектра (при $\lambda < 4{,}8$ мкм) были использованы экспериментальные значения прозрачности, усредненные по всем проходам, и лишь в области длинных волн − сглаженные зависимости $T(\lambda)$, тогда как значения R, необходимые для расчета коэффициента поглощения, в обоих случаях определялись с использованием сглаженных кривых.

Для увеличения надежности конечных результатов, полученных в области края собственного поглощения, при исследовании спектра $\alpha(h\nu)$ в соединении $PbBi_4Te_7$:Ag были использованы два образца близкой толщины, выколотые из различных частей массивного монокристалла. Данные, полученные для каждого из них, обрабатывались отдельно, и лишь конечные результаты, полученные при анализе этих данных, были усреднены. Спектральные зависимости оптического отражения были также измерены в различных сколах массивных

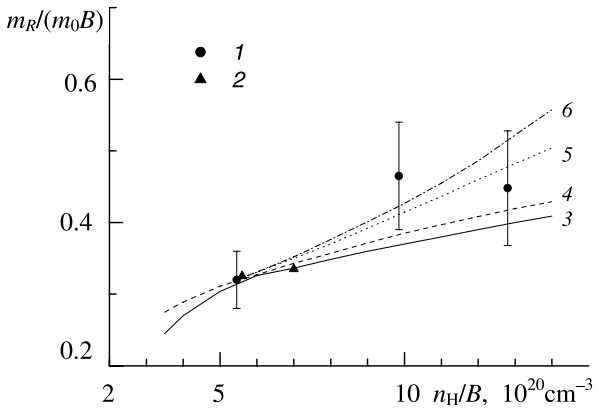


Рис. 1. Зависимости эффективных масс проводимости в $PbBi_4Te_7$ от концентрации свободных электронов, $T = 300$ K. Приведены наши экспериментальные результаты (*1*) и данные работы [9] (*2*). Линии – результаты расчета в рамках модели Кейна, выполненного по формуле (6) без учета (кривые *3*, *4*) и с учетом (*5*, *6*) обменного взаимодействия электронов, при $\beta = 0{,}1$ (*3*), 1000 (*4*); E_{g0}, эВ (*A*, эВ): 0,059 (0,005) (кривая *5*); 0,087 (0,010) (кривая *6*)

образцов (в двух для образца, содержащего серебро, и шести в остальных образцах). Это позволило выявить существование пространственных неоднородностей в распределении концентрации свободных носителей заряда, имеющих место в $PbBi_4Te_7$, легированном собственными дефектами (образец № 2 из табл. 1) или кадмием, и уменьшить степень их влияния на результаты расчета эффективных масс проводимости.

Экспериментальные результаты

Качественный анализ полученных данных. На рис. 1 показаны эффективные массы проводимости m_R/B (в зависимости от концентрации свободных электронов), определенные в плоскости скола при помощи расчета спектральных зависимостей коэффициента отражения, полученных как в настоящей работе, так и в работе [9] методом Кухарского и Субашиева [10].

При помощи указанного метода в исследованных образцах была также найдена величина высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞, которая оказалась соответствующей данным работы [9] и равной $42{,}5 \pm 2{,}0$. Результаты, приведенные на рис. 1, указывают на то, что эффективные массы проводимости в $PbBi_4Te_7$ возрастают по мере увеличения концентрации свободных электронов. Это может свидетельствовать как о непараболичности закона дисперсии в зоне проводимости изучаемого соединения, так и о существовании в ней дополнительной подзоны с большой эффективной массой плотности состояний, расположенной по шкале энергий вблизи абсолютного экстремума зоны.

Для того чтобы определить тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения, наблюдаемых в $PbBi_4Te_7$, составляющие α_N, связанные с межзонными

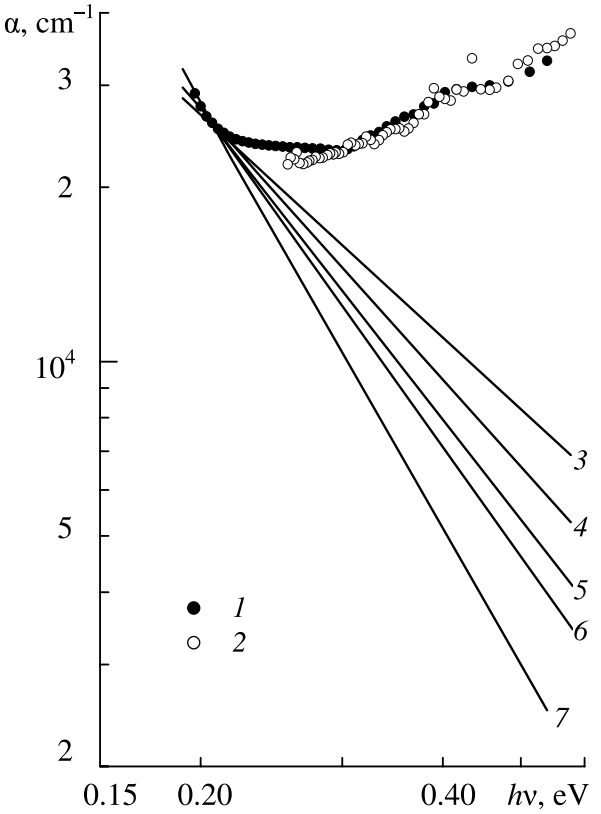


Рис. 2. Спектры коэффициента поглощения α в $PbBi_4Te_7$ при $n_H/B = 5{,}45 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ ($T = 300$ K). Символы – экспериментальные данные; *d*, мкм: 2,17 (*1*), 2,25 (*2*). Линии *3* – *7* – варианты экстраполяции поглощения свободными электронами, использованные при выделении спектров межзонного поглощения из экспериментальных данных

переходами, были выделены из экспериментальных кривых посредством вычитания поглощения света свободными электронами. Для этого поглощение свободными электронами было экстраполировано в коротковолновую область спектра по закону

$$\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}.$$

Из данного соотношения видно, что в двойном логарифмическом масштабе, в котором представлены экспериментальные результаты на рис. 2, зависимость α_{fc} ($h\nu$) должна изображаться прямой линией с наклоном $-n$.

Поскольку участок спектра, в котором поглощение свободными электронами можно считать доминирующим, слишком узок, на основании имеющихся экспериментальных данных невозможно точно определить значение показателя степени n в выражении для α_{fc}. Поэтому при выделении спектра межзонного поглощения в $PbBi_4Te_7$ брался целый набор значений параметра n в выражении для α_f, меняющихся в пределах 1,4 – 2,5 (см. рис. 2, прямые *3* – *7*). Один из результатов, полученный вычитанием зависимости α_{fc} ($h\nu$), а именно прямой *5* на рис. 2, представлен на рис. 3, *a* (кривые *1* и *2*).

Тип оптических переходов в $PbBi_4Te_7$ на пороге межзонного поглощения был определен путем сопоставления экспериментальных данных, представленных на рис. 3, с результатами расчета коэффициента поглощения, выполненного по формулам

$$\alpha_N \sim \int_0^b \sqrt{E_c(b - E_c)}(1 - f_c)dE_c, \qquad (2)$$

$$\alpha_N = \alpha_0\{1 + \exp[E_{g0} + \mu_n(1 + m_{dn} / m_{dp}) - h\nu] \cdot [(1 + m_{dn} / m_{dp})kT]^{-1}\}^{-1}. \qquad (3)$$

Данные формулы описывают непрямые и прямые разрешенные межзонные оптические переходы электронов соответственно. В формулах (2), (3) α_N и α_0 – коэффициенты

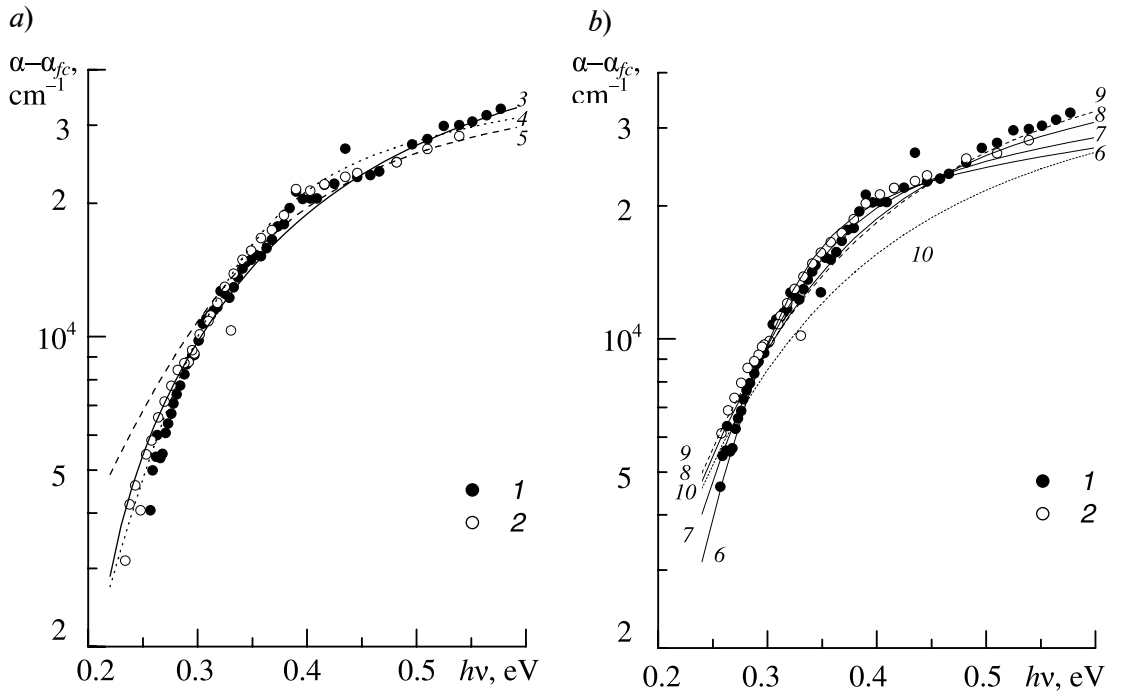


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента межзонного поглощения в $PbBi_4Te_7$, полученные из экспериментальных данных рис. 2 вычитанием составляющих α_{fc} двумя способами (*a*, *b*): *a* – вычтена зависимость *5* рис. 2; *b* – вычтены последовательно зависимости *3* – *7* рис. 2 и проведено усреднение значений α по всем полученным при этом результатам.
Линии – результаты расчета, выполненного по формуле (3), при E_{gN} = 0,3 эВ и разных значениях E_{g0}, эВ: 0,2 (кривая *3*); 0,1 (*4*); 0,0 (*5*); на рис. 3,*b* $\Delta E_i^{\max}$ = 0,296 эВ и m_{dn}/m_{dp}: 0,5 (кривая *6*); 1,0 (*7*); 2,0 (*8*); 3,0 (*9*); кривая *10* рассчитана при E_{gN} = 0,271 эВ и m_{dn}/m_{dp} = 3,0; d = 2,15 мкм (*1*) и 2,25 мкм (*2*)

поглощения в полупроводнике с вырожденным и невырожденным газом свободных носителей заряда соответственно;

$$\alpha_0 = A\,(h\nu - E_{g0})^{1/2}$$

(E_{g0} – ширина запрещенной зоны в невырожденном образце, A – коэффициент пропорциональности); μ_n – химический потенциал электронов; m_{dn}, m_{dp} – эффективные массы плотности состояний на дне зоны проводимости и в потолке валентной зоны соответственно; E_c – энергия электронов в зоне проводимости, отсчитываемая от ее дна;

$$b = h\nu - E_{g0} + h\nu_{ph},$$

(энергией фонона $h\nu_{ph}$ в расчетах пренебрегалось); f_c – фермиевская функция.

Здесь необходимо отметить, что при больших энергиях квантов света ($h\nu >> E_{g0}$ в случае непрямых переходов, или $h\nu >> E_{gN}$ в случае прямых) частотные зависимости $\alpha_N(h\nu)$, определяемые формулами (2) и (3), асимптотически приближаются к зависимостям $\alpha \sim (h\nu)^2$ и $\alpha \sim (h\nu)^{1/2}$, характерным для непрямозонных и прямозонных полупроводников с невырожденным газом свободных носителей заряда. Это обстоятельство позволяет считать, не прибегая к расчетам, что данные, представленные на рис. 3, *а*, удовлетворяют зависимости (3) для прямых разрешенных переходов. В свою очередь, это означает, что абсолютные экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в $PbBi_4Te_7$ расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна, а волновые функции электронов в них обладают противоположной четностью.

Более того, уже на этапе качественного анализа экспериментальных данных, с помощью формулы (3) можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны легированного полупроводника E_{gN}. Такая возможность обусловлена тем обстоятельством, что в коротковолновой области спектров $\alpha_N(h\nu)$ различия между величинами α_0 и α_N при $h\nu >> E_{gN}$ невелики. Они определяются фактором

$$\{1 + \exp(E_{gN} - h\nu)\,[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}\}$$

(указанный фактор не зависит от E_{g0}), который экспоненциально быстро приближается к единице при возрастании энергии квантов света $h\nu$. В частности, уже при

$$h\nu - E_{gN} \geq 0{,}15 \text{ эВ}$$

различие между величинами α_0 и α_N не превышает 6 %. Поэтому для оценки величины E_{gN} достаточно выполнить простую подгонку кривой $\alpha_N(h\nu)$, построенной с использованием формулы (3), к экспериментальным данным, варьируя значения E_{gN} и коэффициента пропорциональности A.

Именно этим способом на начальном этапе были проанализированы экспериментальные данные по оптическому поглощению в $PbBi_4Te_7$, представленные на рис. 3, *а* кривыми *1* и *2*. Расчет зависимостей $\alpha_N(h\nu)$ был выполнен в приближении $m_{dn} = m_{dp}$ при E_{g0}, равном 0; 0,1 и 0,2 эВ. Результаты расчета представлены на рис. 3, *а* линиями (кривые *3* – *5*). Получено, что в $PbBi_4Te_7$ $E_{gN} \approx 0{,}3$ эВ.

Количественный анализ спектров межзонного поглощения. Конечная цель исследования состояла не только в определении величины E_{gN}, но и в оценке ширины запрещенной зоны E_{g0} в $PbBi_4Te_7$ с невырожденным газом свободных носителей заряда. Но для такой оценки необходимо иметь спектр межзонного поглощения в $PbBi_4Te_7$ с невырожденным газом свободных носителей заряда, а он на данном этапе исследований пока неизвестен. Поэтому следовало прежде всего установить, не содержит ли зависимость (3) каких-либо особенностей, указывающих на возможность определить спектр межзонного поглощения в образце с невырожденным газом свободных электронов, а следовательно, найти величину E_{g0} на основе результатов исследования межзонного поглощения в сильно легированном кристалле. Для этого нужны, как минимум, две точки α_{0i}, принадлежащие зависимости $\alpha_0(h\nu)$, которая в полупроводниках с непараболическим законом дисперсии спрямляется в координатах α_0^2, $h\nu$. В этом случае искомый параметр E_{g0} можно легко найти по отсечке прямой $\alpha_0(h\nu)$ на оси абсцисс. Если оптическая ширина запрещенной зоны сильно легированного кристалла E_{gN} известна, то одну из необходимых

для расчета точек можно сразу найти: при $h\nu = E_{gN}$, в соответствии с выражением (3), $\alpha_N = \alpha_0/2$. Другую также нетрудно определить с помощью формулы (3), поскольку отношение α_0/α_N не зависит от E_{g0}.

Таким образом, при анализе формулы (3) следовало выявить такие особенности спектров $\alpha_N(h\nu)$, которые бы позволили определить величину E_{gN} сильно легированного кристалла независимо от данных по поглощению в образце с невырожденным газом свободных носителей заряда. При тщательном анализе спектров $\alpha_N(h\nu)$ оказалось, что подобные особенности в них действительно существуют.

Прежде всего было установлено, что производная по энергии от $\alpha_N(h\nu)$ имеет максимум при энергии $h\nu^{\max}$, определяемой выражением

$$\theta^{\max} = \varepsilon_{gN} - \ln\{[2\varepsilon_F^2 - 2\varepsilon_F + 1 + 2(\varepsilon_F^4 - 2\varepsilon_F^3 + \varepsilon_F^2 - 2\varepsilon_F)^{1/2}] \cdot (4\varepsilon_F^2 + 4\varepsilon_F - 1)^{-1}\}, \quad (4)$$

где

$$\theta^{\max} = h\nu^{\max}[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1},$$

$$\varepsilon_{gN} = E_{gN}[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1},$$

$$\varepsilon_F = \mu_n[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}.$$

Отметим, что различия между $h\nu^{\max}$ и E_{gN} уменьшаются по мере увеличения ε_F (рис. 4).

Другая особенность спектров $\alpha_N(h\nu)$, позволяющая определить величину E_{gN}, была обнаружена при графическом анализе зависимостей $\alpha_N^2(h\nu)$, построенных по формуле (3) при наперед заданных (и поэтому известных) значениях E_{gN} и E_{g0}. Для этого спектры $\alpha_N^2(h\nu)$ были разбиты на участки

$$\alpha_N^2(h\nu_i - 0{,}005) - \alpha_N^2(h\nu_i + 0{,}005)$$

протяженностью 0,01 эВ по шкале энергий, и через их концы были проведены секущие, удовлетворяющие выражению

$$\alpha_N^2 = B \cdot h\nu + C, \quad (5)$$

в котором

$$B = \frac{\alpha_N^2(h\nu_2) - \alpha_N^2(h\nu_1)}{h(\nu_2 - \nu_1)},$$

$$C = \alpha_N^2 - B \cdot h\nu.$$

Оказалось, что зависимости отсечек секущих на оси энергий $\Delta E_i(h\nu_i)$ представляют собою кривые с максимумом (рис. 5, *а*). При этом было установлено, что в образцах с вырожденным газом свободных носителей заряда величины $\Delta E_i^{\max}$ в максимумах зависимостей $\Delta E_i(h\nu_i)$ близки к значениям E_{gN}, использованным в расчетах (рис. 5, *b*). Незначительное различие между $\Delta E_i^{\max}$ и E_{gN} может быть учтено в конечном результате. Отметим, наконец, что спектральный интервал

$$(h\nu_i - 0{,}005) - (h\nu_i + 0{,}005),$$

в пределах которого реализуется значение $\Delta E_i^{\max}$, не содержит энергии $h\nu^{\max}$, отвечающей максимуму наклона кривой $\alpha_N(h\nu)$. Это, в принципе, позволяет использовать различные участки спектров межзонного поглощения сильно легированных образцов для оценки величины E_{gN} и повышает тем самым ее надежность.

Разработанный метод был положен в основу количественного анализа экспериментальных данных по поглощению, полученных в $PbBi_4Te_7$. Из-за значительного разброса значений α_N, обусловленного не только экспериментальными ошибками, но и неопределенностью в величине показателя степени n в энергетической зависимости α_{fc}, определение оптической ширины запрещенной зоны E_{gN} было выполнено, в основном, при помощи построения зависимостей $\alpha_N^2(h\nu)$ и отыскания максимальных величин отсечек $\Delta E_i^{\max}$ этих зависимостей на оси энергий. При этом была проана-

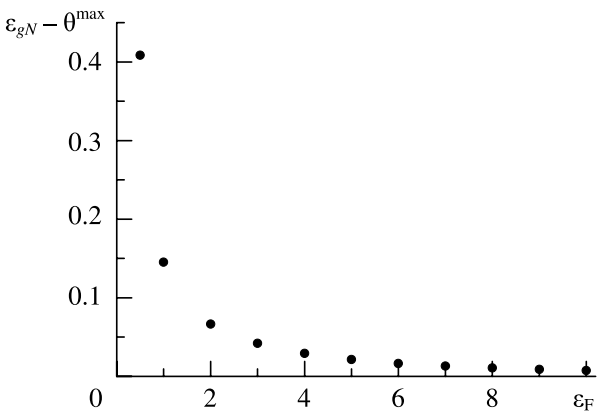


Рис. 4. Зависимость разности ($\varepsilon_{gN} - \theta^{\max}$) от энергии уровня Ферми ε_F (см. формулу (4))

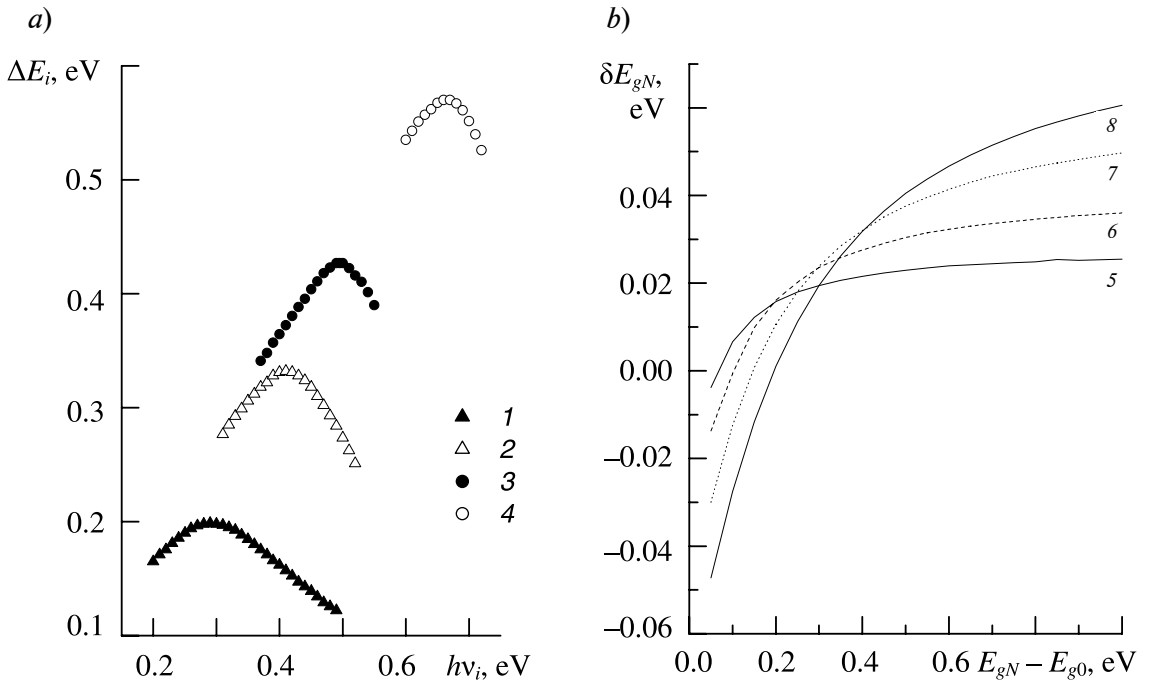


Рис. 5. Результаты количественного анализа спектров (см. текст). Зависимости отсечек ΔE_i от $h\nu_i$ (*a*) и поправок к оптической ширине запрещенной зоны δE_{gN} от разности $(E_{gN} - E_{g0})$ (*b*). *a* – значения $(E_{gN} - E_{g0})$, эВ: 0,20 (кривая *1*); 0,35 (*2*); 0,45 (*3*); 0,60 (*4*); *b* – значения m_{dn}/m_{dp}: 0,5(кривая *5*); 1,0 (*6*); 2,0 (*7*); 3,0 (*8*)

лизирована вся совокупность данных для $\alpha_N = \alpha - \alpha_{fc}$, полученных вычитанием различных вариантов спектральных зависимостей коэффициента поглощения света свободными электронами (эти зависимости представлены на рис. 2 кривыми *5* – *7*). Это позволило определить значения $\Delta E_i^{\max}$ и оценить погрешности $\delta E_i^{\max}$, возникающие при обработке экспериментальных кривых указанным выше методом.

Возможные значения ширины запрещенной зоны E_{g0i} в $PbBi_4Te_7$ с невырожденным газом свободных электронов оценивались по отсечкам секущих, построенных по формуле (5). Все нужные для этого точки были определены по экспериментальным значениям α_N с помощью формулы (3). Первые (базовые) точки представляли собой значения α_0, найденные при величинах $h\nu$, ближайших к $\Delta E_i^{\max}$, а также к $\Delta E_i^{\max} \pm \delta E_i^{\max}$. В качестве вторых точек были взяты значения α_0, определенные при

$$h\nu > \Delta E_i^{\max} \ (h\nu > \Delta E_i^{\max} \pm \delta E_i^{\max}).$$

Полученные таким образом результаты были усреднены с использованием распределения Стьюдента с надежностью $s = 0{,}95$. При этом были исключены все данные, выходящие за пределы интервала – $E_{gN} \le \Delta E_i^{\max} \le E_{gN}$. Расчеты были выполнены для дискретных значений m_{dn}/m_{dp}, равных 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0.

Оказалось, что в соединении $PbBi_4Te_7$

$$\Delta E_i^{\max} = (0{,}296 \pm 0{,}08) \text{ эВ},$$

а величины E_{g0} возрастают при увеличении отношения m_{dn}/m_{dp}. Полученные результаты приведены в табл. 2. Там же представлены поправки δE_{gN}, найденные на основании данных, приведенных на рис. 5, *b*, значения

$$E_{gN} = \Delta E_i^{\max} + \delta E_{gN}$$

и химического потенциала электронов

$$\mu_n = (E_{gN} - E_{g0})[m_{dp}/(m_{dn} + m_{dp})].$$

Разумеется, учет поправок к оптической ширине запрещенной зоны сильно легированного полупроводника должен сопровождаться уменьшением величин отсечек прямых $\alpha_0^2(h\nu)$, построенных по формуле

Таблица 2

Результаты определения энергетических параметров соединения $PbBi_4Te_7$

m_{dn}/m_{dp}	E_{g0}, эВ	δE_{gN}, эВ	E_{gN}, эВ	μ_n, эВ
0,5	0,035 ± 0,029	0,0195	0,316	0,187
1,0	0,082 ± 0,036	0,0180	0,314	0,116
2,0	0,141 ± 0,032	0,001	0,297	0,052
3,0	0,175 ± 0,026	−0,025	0,271	0,024

Обозначения: E_{g0} − ширина запрещенной зоны в невырожденном образце, δE_{gN} − поправка к оптической ширине запрещенной зоны, $E_{gN} = \Delta E_i^{\max} + \delta E_{gN}$, μ_n − химический потенциал электронов.

(5) на оси абсцисс. Прямой расчет, выполненный по формуле (5) при $m_{dn}/m_{dp} = 1$, с использованием в качестве базовых точек значений α, найденых при $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN}$, или при $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN} \pm \Delta E_{gN}$, показал, что снижение среднего значения ширины запрещенной зоны в кристалле с невырожденным газом свободных электронов невелико и не превышает 6 мэВ. Поскольку погрешность в средних значениях E_{g0}, обусловленная разбросом экспериментальных значений α, впятеро выше, столь незначительную поправку к значениям E_{g0} можно не учитывать.

Обсуждение результатов

Прежде чем приступить к анализу полученных результатов, следовало оценить возможный интервал изменения величины отношения m_{dn}/m_{dp}, удовлетворяющий экспериментальным данным. С этой целью были сопоставлены усредненные значения $\alpha_N = \alpha - \alpha_{fc}$ с расчетными зависимостями $\alpha_N(h\nu)$. Последние были построены с использованием усредненных энергетических параметров энергетического спектра $PbBi_4Te_7$ (см. табл. 2) при $E_{gN} = 0{,}296$ эВ и изменяющейся величине отношения m_{dn}/m_{dp}. Спектры $\alpha_0(h\nu)$, необходимые для расчета поглощения в сильно легированном образце, были построены по двум точкам с использованием формулы (5). В качестве первой из них было выбрано значение $h\nu = E_{g0}$, при котором $\alpha_0 = 0$, в качестве второй − $h\nu = E_{gN}$ (либо $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN}$ в том случае, если учитывались поправки к E_{gN}), когда $\alpha_0 = 2\alpha_N$. Очевидным критерием для оценки служило согласие экспериментальных данных с расчетными кривыми. Кроме этого, указанное согласие между значениями α_N должно было сохраняться при учете поправок δE_{gN} к значению оптической ширины запрещенной зоны сильно легированного кристалла. Эти поправки зависят от разности величин E_{gN} и E_{g0}.

Полученные результаты показаны на рис. 3, *b*. Видно, что наилучшее совпадение расчетных зависимостей $\alpha_N(h\nu)$ с экспериментальными данными наблюдается при m_{dn}/m_{dp}, равном 0,5 и 1,0. При увеличении m_{dn}/m_{dp} согласие экспериментальных точек с расчетными кривыми ухудшается, в особенности в средней части экспериментальных спектров, где вклад поглощения свободными электронами уже не столь существен, а экспериментальные ошибки в значениях α еще не слишком велики. Расчет также показал, что введение поправок δE_{gN} при $m_{dn}/m_{dp} \le 2$ не нарушает согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями $\alpha_N(h\nu)$, тогда как при $m_{dn}/m_{dp} = 3$ наблюдается резкое несоответствие между экспериментальными и расчетными значениями α_N (см. кривую *10* на рис. 3, *b*).

Все вышеизложенное позволяет предположить, что величина отношения m_{dn}/m_{dp} в $PbBi_4Te_7$ лежит в интервале 0,5 − 1,0. Отсюда следует, что величина энергетической щели E_{g0} между абсолютными экстремумами зоны проводимости и валентной зоны в исследованном кристалле не превосходит 0,12 эВ.

Рассмотрим теперь концентрационную зависимость эффективных масс проводимости в плоскости скола, показанную на рис. 1. Сразу же заметим, что в спектрах поглощения $PbBi_4Te_7$ при энергиях квантов света, меньших 0,45 эВ, не было выявлено каких-либо признаков существования дополнительных подзон, расположенных вблизи абсолютного экстремума зоны проводимости. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое в эксперименте возрастание эффективных масс проводимости в $PbBi_4Te_7$ обусловлено непараболичностью закона дисперсии электронов.

В большинстве узкощелевых материалов, в частности в соединениях A^4B^6 и $A^5{}_2B^6{}_3$, для описания концентрационной зависимости эффективных масс проводимости электронов и дырок при $T = 300$ K успешно используется кейновская модель непараболичности (см., например, работы [11 – 14]). Согласно этой модели, концентрационная зависимость эффективных масс проводимости определяется выражением [15]

$$m_R / B = (m_{R0} / B)\frac{{}^0L_0^{3/2}(\mu^*,\beta^*)}{{}^0L_{-1}^{3/2}(\mu^*,\beta^*)}, \qquad (6)$$

где m_{R0} – эффективная масса проводимости на дне зоны; $\mu^* = \mu/kT$ – приведенный химический потенциал; $\beta^* = kT/E_g^*$ (E_g^* – эффективный зазор взаимодействия, как правило, равный E_{g0} [11 – 14]); ${}^nL^m{}_k$ – обобщенные интегралы Ферми

$${}^nL_k^m = \int_0^\infty -\left(\frac{\partial f_c}{\partial z}\right) z^n (z+\beta^* z^2)^m (1+2\beta^* z)^k \, dz, \qquad (7)$$

($z = E/kT$ – приведенная энергия).

Необходимые для расчета концентрационной зависимости эффективных масс проводимости значения μ^* можно найти из выражения для концентрации свободных носителей заряда, которое в модели Кейна имеет вид

$$n_H / B = \frac{2\pi}{3h^3}(2m_{d0}kT / B^{2/3})^{3/2}\,{}^0L_0^{3/2}(\mu^*,\beta^*), \qquad (8)$$

где m_{d0} – эффективная масса плотности состояний на дне зоны.

Из формул (6) – (8) видно, что величины эффективных масс проводимости зависят от четырех параметров: m_{R0}, m_{d0}, β^* и B. Большое количество параметров, а также значительный интервал допустимых значений μ в образце с $n_H/B = 5{,}45\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ не позволяют определить величины m_{R0} и m_{d0}. В связи с этим цель выполненного анализа эффективных масс проводимости состояла прежде всего в том, чтобы выявить механизм формирования закона дисперсии электронов в $PbBi_4Te_7$, который обуславливает быстрый рост значений m_R в узком интервале концентраций свободных электронов.

Проведенный анализ показал, что при любых значениях $\beta^* = \text{const}$ (n_H/B), лежащих в интервале 0,1 – 1000, можно подобрать такие значения эффективных масс m_{R0} и m_{d0} на дне зоны проводимости, которые позволяют согласовать расчетные кривые с экспериментальными точками при «низких» значениях n_H/B (см. рис. 1, кривые *3*, *4*). При этом величина отношения m_{d0}/m_{R0} оказывается равной 8 – 12. Однако при более высоких значениях n_H/B расчетные кривые проходят ниже экспериментальных точек. Это свидетельствует о том, что заметное влияние на свойства $PbBi_4Te_7$ может оказывать обменное взаимодействие свободных носителей заряда [16]. Специфика проявления этого эффекта в полупроводниках с кейновским законом непараболичности состоит в том, что при возрастании концентрации свободных носителей заряда происходит смещение заполненной электронами или дырками зоны в глубь запрещенной зоны. Вследствие этого уменьшается ширина энергетической щели между абсолютными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости, что и приводит к возрастанию параметра непараболичности β^* [11].

Вопрос о влиянии обменного взаимодействия свободных носителей заряда на ширину запрещенной зоны полупроводников был подробно рассмотрен в работе [16]. В ней было показано, что сужение запрещенной зоны ΔE_g^{ee} за счет электрон-электронного взаимодействия определяется выражением

$$\Delta E_g^{ee} = -Bn_H^{1/3}, \qquad (9)$$

где

$$B = 2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 \varepsilon_\infty^{-1} \frac{(\gamma M)^{2/3}}{[(1-\gamma)\gamma]^{1/2}} \operatorname{arctg}\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right);$$

$\gamma = m_t/m_l$; m_l^{-1}, m_t^{-1} – продольная и поперечная компоненты тензора обратных эффективных масс; M – число эквивалентных долин.

Ранее формула (9) успешно применялась для объяснения данных по оптическому поглощению и отражению, полученных в селениде (PbSe) и теллуриде (PbTe) свинца [11], а также при интерпретации особенностей концентрационной зависимости эффективных масс проводимости в теллуриде висмута Bi_2Te_3 с проводимостью n-типа [12]. Поскольку в упомянутых соединениях значения M, γ и ε_∞ известны, величины параметра B в них можно было вычислить. Они оказались равными 0,03 эВ в PbSe, 0,018 эВ в PbTe и 0,0093 эВ в n-Bi_2Te_3. В отличие от названных соединений, параметры зонного спектра (M и γ) для $PbBi_4Te_7$ до сих пор неизвестны. Можно только предполагать, основываясь на существовании в нем ван-дер-ваальсовых связей между слоевыми пакетами, что в этом соединении изоэнергетические поверхности обладают сильной анизотропией. Поэтому для проверки выдвинутого предположения о заметном влиянии обменного взаимодействия электронов на параметры энергетического спектра $PbBi_4Te_7$ оставался один путь – подобрать такое значение параметра B в формуле (9), которое бы позволило совместить расчетные зависимости эффективных масс проводимости с экспериментальными данными в пределах всего исследованного интервала холловских концентраций электронов. Основой такого подбора могли служить результаты исследования оптических свойств образца с $n_H/B = 5{,}45\cdot10^{20}$ см$^{-3}$. Затем следовало проанализировать, насколько подобранные таким образом значения B согласуются с возможным энергетическим спектром $PbBi_4Te_7$. Это накладывало ограничения как на значения параметра B, которые не могли быть слишком большими, так и на величину энергетической щели E_{g0} в образце с концентрацией электронов $n_H/B = 5{,}45\cdot10^{20}$ см$^{-3}$, которая не должна была быть слишком малой. Такие ограничения позволяют при расчете эффективных масс проводимости избежать возникновения бесщелевого состояния ($E_{g0} = 0$) внутри исследованного интервала холловских концентраций электронов. Указанное состояние при дальнейшем увеличении n_H/B станет устойчивым из-за невозможности пересечения электронных состояний с одинаковым импульсом и разной симметрией волновых функций [17].

Некоторые результаты, полученные при расчете эффективных масс проводимости в $PbBi_4Te_7$ в рамках модели Кейна, с учетом обменного взаимодействия электронов и в предположении $E_g^* = E_{g0}$, показаны на рис. 1 (кривые *5* и *6*). Оказалось, что минимальная ширина запрещенной энергетической щели E_{g0} в полупроводнике $PbBi_4Te_7$ с концентрацией свободных электронов $n_H/B = 5{,}45\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ составляет 0,06 эВ. Именно при таком значении E_{g0} возможно совмещение расчетных кривых с экспериментальными значениями m_R/B при разумных значениях параметра B. При этом величина параметра B в формуле (9) оказывается равной 0,005 эВ. При увеличении E_{g0} значение параметра B возрастает: при $E_{g0} = 0{,}08$ эВ оно достигает значения 0,010 эВ и становится равным 0,015 эВ при $E_{g0} = 0{,}12$ эВ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что учет обменного взаимодействия свободных носителей заряда действительно позволяет согласовать расчетные зависимости $m_R/B(n_H/B)$ с экспериментальными точками при разумных значениях параметра B. Кроме того, результаты указывают на необходимость учета этого эффекта при трактовке экспериментальных данных, полученных в $PbBi_4Te_7$.

Все вышеизложенное позволяет считать, что в $PbBi_4Te_7$ с наибольшей вероятностью $m_{dn} = m_{dp}$, а величина энергетической щели E_{g0} в кристалле с наименьшей концентрацией свободных электронов ($n_H/B = 5{,}45\cdot10^{20}$ см$^{-3}$) при $T = 300$ К составляет $0{,}082 \pm 0{,}036$ эВ; при этом значениям E_{g0}, расположенным в верхней половине доверительного интервала, следует отдать предпочтение. Последнее утверждение основано на том, что число эквива-

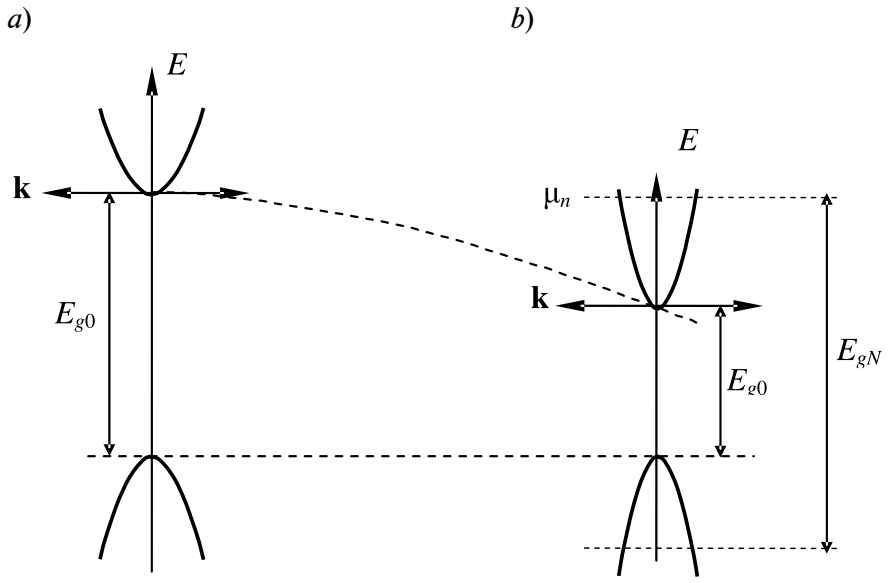


Рис. 6. Энергетическая схема полупроводника $PbBi_4Te_7$ с невырожденным (*a*) и вырожденным (*b*) газом свободных электронов

лентных долин M, входящее в формулу (9), для $PbBi_4Te_7$ неизвестно. Если $M \le 2$, то использование значения параметра $B = 0{,}005$ эВ может привести к затруднениям при объяснении аномально большой анизотропии γ поверхностей постоянной энергии в изучаемом соединении. Помимо числа долин M, в формулу (9) входит функция

$$F(\gamma) = \gamma^{2/3}[\gamma(1-\gamma)]^{-1/2}\mathrm{arctg}[\gamma(1-\gamma)^{-1}],$$

которая изменяется от нуля (при $\gamma = 0$) до единицы (при $\gamma = 1$), причем быстрее всего $F(\gamma)$ возрастает в интервале $\gamma = [0 - 0{,}01]$; на верхней границе этого интервала ее значение оказывается равным 0,7. Поэтому уже при $M = 2$ величина γ, отвечающая значению $B = 0{,}005$ эВ, не превышает 0,02. Подобные значения γ ни в одном из известных полупроводников ранее не наблюдались. Именно по этой причине, значения B, лежащие в интервале 0,010 – 0,015 эВ, более предпочтительны. В этом случае в кристалле с невырожденным газом свободных электронов величина энергетической щели E_{g0} при $T = 300$ K может составлять 0,16 – 0,24 эВ.

Полученная нами энергетическая схема полупроводника $PbBi_4Te_7$, которая отвечает экспериментальным данным, представлена на рис. 6.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что $PbBi_4Te_7$ представляет собою узкощелевой прямозонный полупроводник, в котором оптические переходы на пороге межзонного поглощения являются разрешенными. Показано, что существенное влияние на закон дисперсии электронов в этом соединении оказывает обменное взаимодействие свободных носителей заряда.

Автор данной статьи считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность Л.Е. Шелимовой, предоставившей образцы для экспериментов, и М.К. Житинской, выполнившей измерение их электрофизических свойств.

Работа поддержана Минобрнауки Российской Федерации (государственное задание).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Szczeh J.R., Higgins J.M., Jin S.** Enhacement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostrucrured materials // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. Iss. 12. Pp. 4037 – 4055.

[2] **Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е. и др.** Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe–Bi_2Te_3 и PbTe–Sb_2Te_3 // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. Вып. 12. С. 1440 – 1447.

[3] **Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов П.П. и др.** Кристаллическая структура и термоэлектрические свойства слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Термоэлектричество. 2012. № 2. С. 42 – 54.

[4] **Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др.** Анизотропные термоэлектрические материалы для термогенераторов на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Перспективные материалы. 2008. № 2. С. 28 – 38.

[5] **Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Карпинский О.Г. и др.** Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений $PbSb_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 165 – 171.

[6] **Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др.** Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах Ge(Sn, Pb)Te–Bi_2Te_3 // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 530 – 540.

[7] **Житинская М.К., Немов С.А., Мухтарова А.А. и др.** Влияние примесей на транспортные свойства слоистого анизотропного соединения $PbBi_4Te_7$. Эксперимент и расчеты // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 6. С. 759 – 763.

[8] **Cailatt T., Huang C.K., Fleurial J.-P., et al.** Synthesis and thermoelectric properties of some materials with $PbBi_4Te_7$ crystal structure // Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, Cardiff, UK. 2000. Pp. 151–154.

[9] **Frumar M., Horak J.** Preparation and some physical properties of semiconducting $PbBi_4Te_7$ crystals // Phys. Status Solidi (a).1971. Vol. 6, No. 2. Pp. K-133–K-137.

[10] **Кухарский А.А., Субашиев В.К.** Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. Вып. 3. С. 753 – 757.

[11] **Вейс А.Н.** Влияние обменного взаимодействия электронов на параметры зонной структуры и примесных состояний в селениде свинца // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. Вып. 11. С. 846 – 854.

[12] **Вейс А.Н., Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А.** Энергетический спектр теллурида висмута по данным оптического поглощения // Докл. XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (ноябрь 2012). СПб., 2013. С. 150 – 155.

[13] **Вейс А.Н., Голубева В.И., Уханов Ю.И.** Исследование эффекта Фарадея в *n*-PbTe // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9. Вып. 1. С. 176–178.

[14] **Алексеева Т.Г., Вейс А.Н., Гуриева Е.А. и др.** Примесные состояния индия в PbS // Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24. Вып. 12. С. 2155 – 2159.

[15] **Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.** Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968, 383 с.

[16] **Бонч-Бруевич В.Л.** Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников. Итоги науки. Физика твердого тела. М.: ВИНИТИ, 1965. С. 127 – 274.

[17] **Цидильковский И.М.** Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. М.: Наука, 1972. 640 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ВЕЙС Александр Николаевич – *доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

alnveis@mail.ru

Veis A.N. THE ENERGY SPECTRUM OF $PbBi_4Te_7$ ON EVIDENCE DERIVED FROM LIGHT REFLECTION AND ABSORPTION COEFFICIENTS.

Spectral dependencies of light reflection and absorption coefficients on photon energy for layered tetradymit-like *n*-$PbBi_4Te_7$ semiconductor doped with silver (or cadmium) and intrinsic defects have been investigated at $T = 300$ K.

The compound under study was established to exhibit a narrow direct forbidden gap. It was found that its optical band gap $E_g^{opt} = 0.31$ eV, an energy gap parameter E_{g0} between absolute extremums of the valence and conduction bands in the sample with the Hall electron concentration of $5.45 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} was equal to

0.08 − 0.12 eV, and a m_{dn}/m_{dp} ratio (effective masses of electron and hole states densities) was equal to about unity. No other subbands located near the absolute extremum of conduction band was revealed in $PbBi_4Te_7$. The electron dispersion law was also found to be non-parabolic in this matter. The law involved can be described in the context of Kane non-parabolisity model taking into account an exchange interaction of free electrons. It was shown that the most probable value of the E_{g0} parameter fell within the range from 0.16 to 0.24 eV for $PbBi_4Te_7$ with nondegenerate free electron gas.

LAYERED SEMICONDUCTOR, LIGHT ABSORPTION AND REFLECTION, BAND SCHEME, BAND PARAMETER.

REFERENCES

[1] **J.R. Szczeh, J.M. Higgins. S. Jin,** Enhacement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostrucrured materials, J. Mater. Chem. 21(12) (2011) 4037−4055.

[2] **L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, T.E. Svechnikova, et al.,** Sintez i struktura sloistykh soedinenij v sistemakh $PbTe-Bi_2Te_3$ i $PbTe-Sb_2Te_3$ [Synthesis and structure of layered compounds in systems $PbTe-Bi_2Te_3$ and $PbTe-Sb_2Te_3$], Neorg. Mat. 40 (12) (2004) 1440−1447.

[3] **V.S. Zemskov L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, et al.,** Kristallichskaya struktura i termoelekricheskie svojstva sloistykh tetradimitopodobnykh chal`kogenidov [Crystal structure and thermoelectric properties of layered tetradymit like chalcogenides], Thermoelectrisity. 2 (2012) 42−54.

[4] **L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, P.P. Konstantinov, et al.,** Anizotropnye termoelekricheskie materialy dlya termogeneratorov na osnove sloistykh tetradimitopodobnykh chal`kogenidov [Anisotropic thermoelectric materials for thermogenerators on basis of layered tetradymit like chalcogenides], Perspective materials. 2 (2008) 28−38.

[5] **L.E. Shelimova, T.E. Svechnikova, O.G. Karpinskij, et al.,** Anizotropya termoelektricheskikh svojstv sloistykh soedinenij $PbSb_2Te_4$ i $PbBi_4Te_7$ [Anisotropy of the thermoelectrically properties of layered compounds $PbSb_2Te_4$ and $PbBi_4Te_7$], Neorg. Mat. 43 (2) (2007) 165−171.

[6] **L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, P.P. Konstantinov, et al.,** Struktura i termoelekricheskie svojstva sloistykh soedinenij v sistemakh Ge(Sn, Pb) $Te-Bi_2Te_3$ [The structure and thermoelectric properties of layered compounds in systems Ge(Sn, Pb) $Te-Bi_2Te_3$], Neorg. Mat. 40 (5) (2004) 530−540.

[7] **M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, A.A. Muhtarova, et al.,** Vliyanie primesej na transportnye svojstva sloistogo anizotropnogo soedineniya $PbBi_4Te_7$. Eksperiment i raschoty [Influence of impurities on the thermoelectric properties of layered anisotropic $PbBi_4Te_7$ compound. Experiment and calculations], FTP. 44 (6) (2010) 759−763.

[8] **T. Cailatt, C.K. Huang, J.-P. Fleurial, et al.,** Synthesis and thermoelectric properties of some materials with $PbBi_4Te_7$ crystal structure, Proc. XVII Int. Conf. on thermoelectrics, Cardiff, UK, 2000. Pp. 151−154.

[9] **M. Frumar, J. Horak,** Preparation and some physical properties of semiconducting $PbBi_4Te_7$ crystals, Phys. Status Solidi (a), 6 (2) (1971) K-133−K-137.

[10] **A.A. Kukharskij, V.K. Subashiev,** Opredelenie nekotorykh parametrov sil`no legirovannykh poluprovodnikov iz spektral`nogo khoda koeffisienta otrazheniya [Determination of some parameters of heavily doped semiconductors from the spectral variation of the reflection coefficient], FTT. 8 (3) (1966) 753−757.

[11] **A.N. Veis,** Vliyanie obmennogo vzaimodejstviya elektronov na parametry zonnoj struktury i primesnykh sostoyanij v selenide svintsa [Influence of exchange interaction of electrons on parameters of band structure and impurity states in lead selenide], FTP. 25 (11) (1991) 846−854.

[12] **A.N. Veis, L.N. Luk`yanova, V.A. Kutasov,** Energeticheskij spektr tellurida vismuta po dannym opticheskogo pogloshcheniya [Bismuth telluride energy spectrum from optical measurements data], The book of papers of XIII Interstste Seminar "Thermoelectrics and their applications" (November, 2012) St. Petersburg, 2013. Pp. 150−155.

[13] **A.N. Veis, V.I. Golubeva, Yu.I. Ykhanov,** Issledovanie effekta Fafadeya v n-PbS [Investigation of Faraday effect in n-PbS], FTP. 9(1) (1975) 176−178.

[14] **T.G. Alelseeva, A.N. Veis, E.A. Gurieva, et al.,** Primesnye sostoyaniya indiya v *n*-PbS [Indium impurity states in *n*-PbS], FTP. 24(12) (1990) 2155 − 2159.

[15] **Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov,** Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k khal`kogenidam svintsa PbTe, PbSe, PbS [Methods of investigation of semiconductors in application to lead chalcogenides], Nauka, Moscow, 1968.

[16] **V.L. Bonch-Bruevich,** Voprosy elektronnoj teorii sil`no legirovannykh poluprovodnikov. [The problems of electron theory of heavy doped semiconductors]. Results of Science. Solid State Physics, Institute of Science Information, Moscow, 1965. Pp. 127 − 274.

[17] **I.M. Tsidil`kovskij,** Elektrony i dyrki v poluprovodnikakh. Energeticheskij spektr i dinamica [Electrons and holes in semiconductors. Energy spectrum and dynamics], Nauka, Moscow, 1972.

THE AUTHOR

VEIS Alexander N.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
alnveis@mail.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.2
УДК: 538.9

О.А. Алексеева [1], А.А. Набережнов [1,2], Е.В. Стукова [3], В.И. Попков [4]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

[3] Амурский государственный университет

[4] Санкт-Петербургский государственный технологический институт

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТИТАНАТА БАРИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРАТА КАЛИЯ В КОМПОЗИТАХ $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$

Методом дифракции рентгеновского излучения проведено исследование температурной эволюции структуры KNO_3 при нагреве и охлаждении в сегнетоэлектрических композитах $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ при $x = 0{,}25$ и $0{,}50$. Выявлено расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в указанных композитах.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, КОМПОЗИТ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Введение

Сегнетоэлектрические композиты относятся к неоднородным сегнетоэлектрическим структурам, состоящим из компонентов с различными диэлектрическими свойствами. Макроскопические физические свойства таких систем могут заметно отличаться от соответствующих свойств исходных веществ из-за взаимного влияния составляющих компонентов. В работе [1] показано, что учет дальнодействующего диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических сэндвич-структурах $PbTiO_3/BaTiO_3/PbTiO_3$ приводит к увеличению спонтанной поляризации среднего слоя структуры и к снижению влияния размерных эффектов на величину спонтанной поляризации тонких сегнетоэлектрических пленок. В работе [2] обнаружено расширение температурного диапазона существования несоразмерной фазы $NaNO_2$ в композитах $(1 - x)NaNO_2 + (x)BaTiO_3$ с различным содержанием $BaTiO_3$. В работе [3] для порошков смеси нитрата калия с диэлектрическим карбидом кремния (KNO_3 + диэлектрик SiC) наблюдалось понижение температуры фазового перехода (ФП) из сегнетоэлектрической в параэлектрическую α-фазу при уменьшении степени контакта между его соседними гранулами, которая варьировалась добавлением порошка карбида кремния. При этом сам процесс перехода требовал большего интервала времени.

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру (пространственная группа (SG) *Pmcn*) [4]. Эту фазу обозначают как фаза II или α-фаза. При нагреве до температуры примерно 401 K происходит переход в параэлектрическую тригональную фазу *R*-3*m* (β-фаза, фаза I). При охлаждении между α- и β- фазами в температурном диапазоне 397 – 378 K существует сегнетоэлектрическая фаза, имеющая тригональную структуру *R*3*m* (γ-фаза, фаза III) [5, 6]. В тонких пленках [7] и в наночастицах [8, 9] нитрата калия сегнетоэлектрическая фаза может стабильно существовать даже при температурах ниже 273 K. Подобные пленки обладают такими ценными свойствами, как квадратные петли гистерезиса, низкое значение потенциала переключения (5 В) и малое время переключения (20 нс) [10]. Это делает нитрат калия перспективным материалом для создания устройств сегнетоэлектрической памяти FeRAM, однако этому препятствуют его некоторые

отрицательные свойства, среди которых можно отметить метастабильность сегнетоэлектрической фазы при нормальных условиях [5].

Титанат бария $BaTiO_3$ относится к сегнетоэлектрикам типа смещения. При температурах выше 393 K он имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита (SG $Pm3m$). Ниже 393 K (температура Кюри) происходит ФП, и до температуры 278 K титанат бария является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию (SG $P4mm$). При температурах ниже 278 K происходит второй ФП, кристалл становится ромбическим. При температуре около 183 K титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этой температуры имеет ромбоэдрическую структуру.

Ранее были исследованы диэлектрические свойства композитов $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ с различным объемным содержанием $BaTiO_3$ в диапазоне $x = 0{,}05 - 0{,}50$ [11, 12]. На кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при охлаждении наблюдалось два максимума. Положение одного из них, наблюдаемого при ~ 400 K для всех композитов, соответствует переходу из β-фазы в сегнетоэлектрическую γ-фазу. Что касается второго максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ при более низких температурах, то его положение заметно менялось при изменении концентрации титаната бария. В статьях [11, 12] он был соотнесен с ФП $\gamma \rightarrow \alpha$. По результатам исследований была построена зависимость температурного интервала сегнетофазы ΔT от содержания титаната бария. Оказалось, что при увеличении доли $BaTiO_3$ (x) от 0 до 0,4 происходит монотонный рост величины ΔT от 12 до 65 K соответственно, а при $x = 0{,}5$ температурного максимума при более низкой температуре не наблюдалось, из чего был сделан вывод, что сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 в композите данного состава подавляется. Для проверки этого предположения было решено провести исследования температурной эволюции структуры композитов $(1-x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ при нагреве и охлаждении.

Экспериментальная часть

Образец представлял собой порошковую смесь сегнетоэлектриков KNO_3 и $BaTiO_3$, содержащую 25 и 50 объемных процентов $BaTiO_3$. Измерения интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от угла его рассеяния проводились на рентгеновском дифрактометре Shimatzu на длине волны K_α-излучения меди ($\lambda = 1{,}54$ Å), в режимах нагрева и охлаждения при нескольких температурах в диапазоне 350 − 410 K, включающем области фазовых переходов KNO_3. Разрешение σ по углу 2θ в диапазоне рабочих углов было не хуже 0,1°, калибровка проводилась по порошку оксида алюминия Al_2O_3. Точность установки температуры составляла ±2 K, стабильность ее поддержания была ±1 K. При этом нагрев (с последующим охлаждением) образцов осуществлялся до температуры $T = 453$ K, поскольку известно, что сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 появляется только в случае, когда охлаждение начинается с температур выше $T = 443$ K [5, 6]. Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении составляла 5 °C/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифракционные спектры для композитов различного состава при нескольких температурах, полученные при охлаждении образцов.

Обнаружить на полученных дифрактограммах расщепление пиков титаната бария при его переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу не удалось из-за недостаточного разрешения дифрактометра. На рис. 1 указаны упругие пики рассеяния рентгеновского излучения на данных композитах (дифракционные спектры), по которым проводилась идентификация α-, β-, γ- фаз нитрата калия. При переходе из β-фазы в сегнетоэлектрическую дифракционный спектр для KNO_3 модифицируется следующим образом: пик (012) β-фазы при $2\theta \approx 26°$ превращается в пик (012) γ-фазы, при этом сдвиг положения составляет примерно 1°; появляется пик при $2\theta \approx 29°$, соответствующий отражению (003) и наблюдаемый только в γ-фазе; исчезает пик (104) β-фазы при $2\theta \approx 42°$.

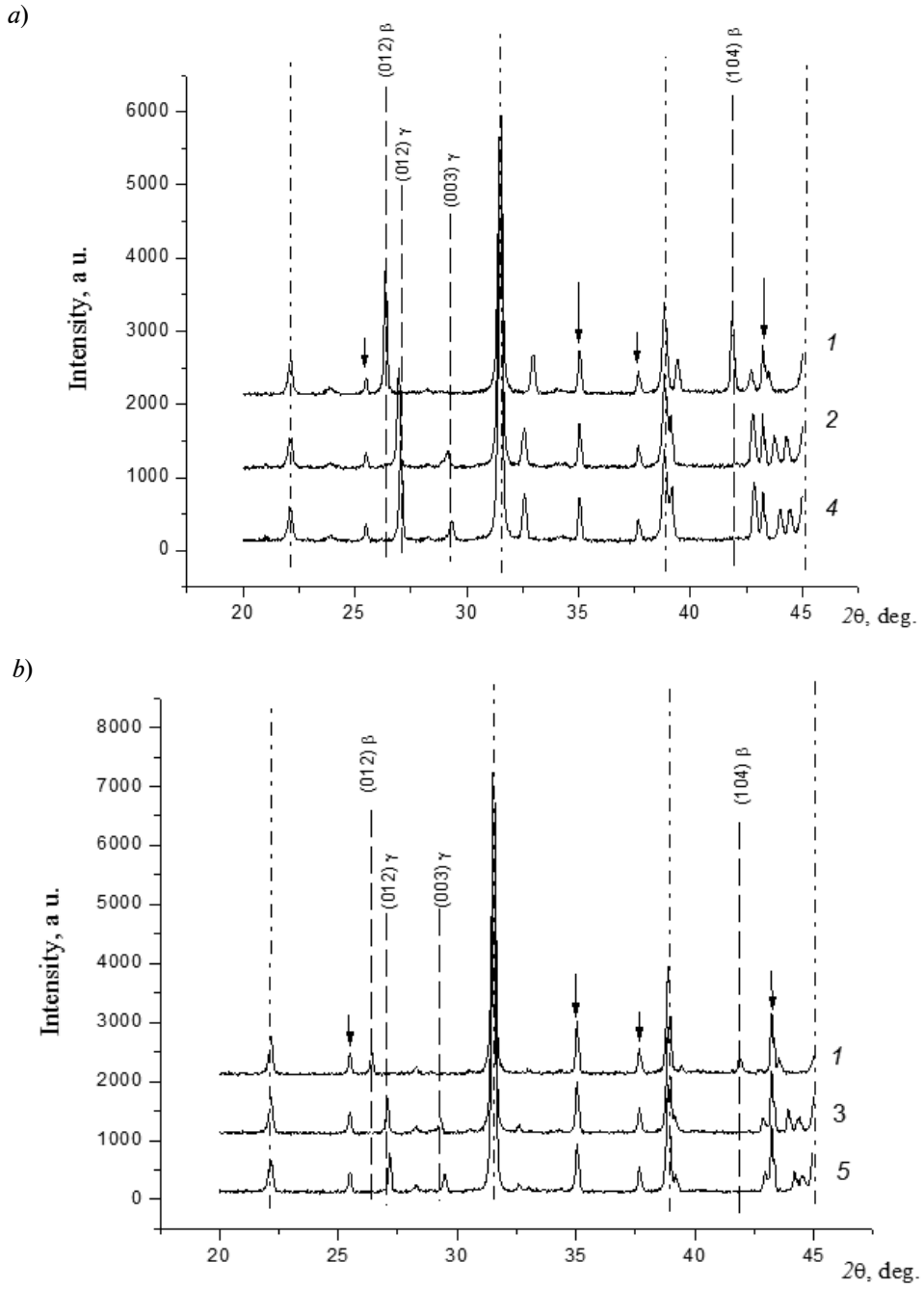


Рис. 1. Дифрактограммы композитов $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ для значений $x = 0{,}25$ (*a*) и 0,50 (*b*), полученные при различных температурах T (режим охлаждения); T, K: 393 (*1*), 383 (*2*), 373 (*3*), 363 (*4*), 348 (*5*).
Указаны положения пиков, соответствующих следующим кристаллическим структурам: KNO_3 (пунктир), $BaTiO_3$ (штрих-пунктир), материал подложки Al_2O_3 (стрелки). Для KNO_3 указаны две структурные фазы: β (393 K) и γ (сегнетоэлектрическая, 383 K и ниже)

На основе полученных дифракционных данных можно сказать, что в композитах обоих составов температура фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ находится в интервале 383 – 393 K, что хорошо соответствует данным диэлектрической спектроскопии (~397 ± 2 K). Для сравнения следует указать, что в чистом поликристаллическом

нитрате калия она составляет примерно 397 K. После перехода из γ- в α-фазу в дифракционном спектре из наиболее интенсивных пиков должны исчезнуть отражения (012) при 2θ ≈ 27 °, (110) при 2θ ≈ 32,5° и появиться пики (111) и (021) при 2θ ≈ 23 °, (112) при 2θ ≈ 34 °, (221) и (041) при 2θ ≈ 42 °.

На рис. 2 приведены дифрактограммы композитов при T = 363 K, полученные при нагреве и охлаждении. Хорошо видно, что при охлаждении пики (111) и (021), соответствующие α-фазе, наблюдаются при нагреве и отсутствуют при охлаждении. Конечная температура измерений при охлаждении составляла 363 K для состава $(0{,}75)KNO_3 + (0{,}25)BaTiO_3$ и 348 K для $(0{,}5)KNO_3 + (0{,}5)BaTiO_3$. Из полученных дифракционных данных следует, что при

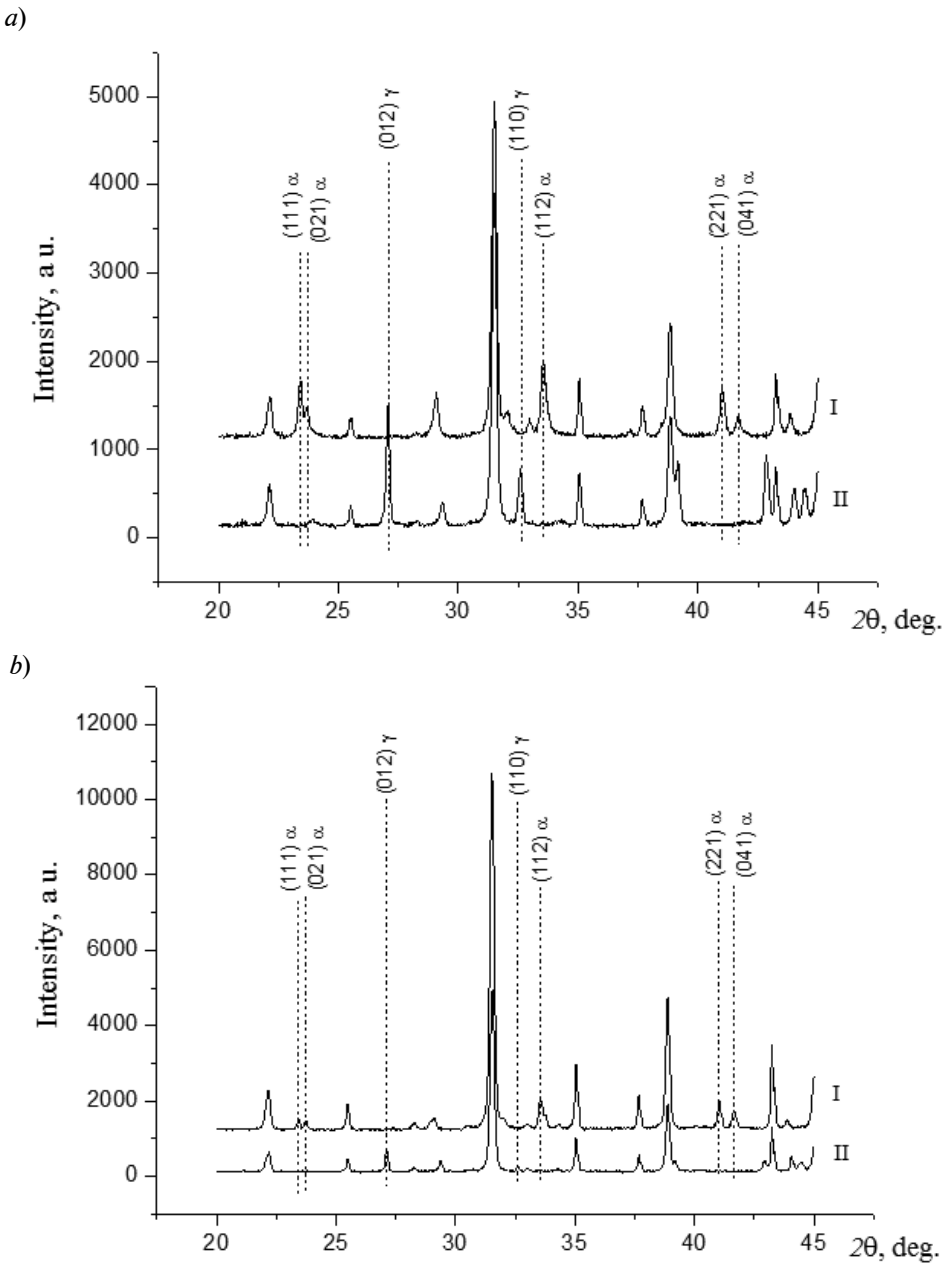


Рис. 2. Дифрактограммы композитов $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ для значений x = 0,25 (*a*) и 0,50 (*b*). Получены при одинаковой температуре T = 363 K в режимах нагрева (I) и охлаждения (II). Штриховыми линиями показаны положения пиков, использованных для идентификации фаз KNO_3

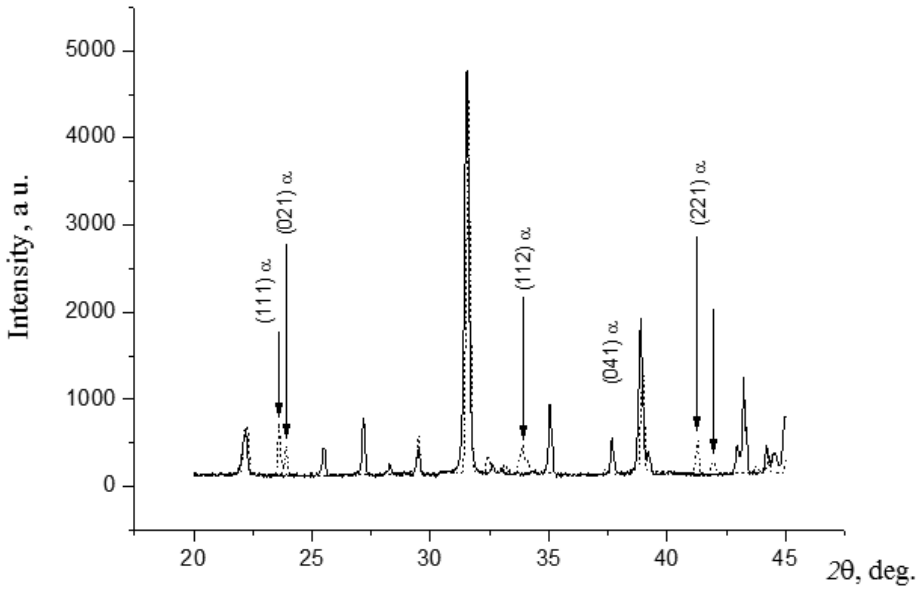


Рис. 3. Сравнение расчетного (пунктир) и экспериментального (сплошная линия) дифракционных спектров для композита $(0,5)KNO_3 + (0,5)BaTiO_3$ при 348 K. Стрелками указаны пики, соответствующие α-фазе

этих температурах нитрат калия все еще находился в сегнетоэлектрической фазе, что значительно меньше температуры ФП $\gamma \rightarrow \alpha$ в чистом KNO_3, равной примерно 378 K. Это значение при нормальном атмосферном давлении может немного (в пределах нескольких градусов) изменяться в зависимости от тепловой предыстории образца, от скорости охлаждения, а также влажности [13].

Следует отметить, что в составе с 50%-м содержанием титаната бария сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия наблюдалась и при температуре 348 K (рис. 3). На этом рисунке представлено сравнение расчетной (при той же температуре) и экспериментальной дифрактограмм для состава $0,5KNO_3 + 0,5BaTiO_3$. Хорошо видна принципиальная разница между этими спектрами: на экспериментальной кривой отсутствуют пики, соответствующие низкотемпературной параэлектрической α-фазе, но наблюдаются рефлексы, характерные именно для сегнетоэлектрической γ-фазы (для сравнения см. рис. 2).

Таким образом, полученные нами результаты не подтверждают предположения о подавлении сегнетоэлектрической фазы в композите $0,5KNO_3 + 0,5BaTiO_3$ при температурах ниже 383 K [11, 12]. Это несоответствие может быть объяснено тем, что при минимальной температуре, при которой проводились измерения в указанных работах (330 K), фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в KNO_3 еще не произошел. Действительно, если линейно экстраполировать полученную в работах [9, 10] зависимость температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 (ΔT) от доли примеси $BaTiO_3$ в диапазоне $x = 0 - 0,4$ за пределы этого диапазона, то при $x = 0,5$ значение ΔT составит около 80 K. Согласно диэлектрическим измерениям температура ФП $\beta \rightarrow \gamma$ (T_1) практически не зависит от состава композита и составляет $T_1 \sim 397 \pm 2$ K. В этом случае следует ожидать, что переход из сегнетоэлектрической в α-фазу должен произойти ниже 320 K, однако ниже температуры 330 K диэлектрические и структурные измерения не проводились. С другой стороны, возможно, что зависимость ΔT от концентрации x в композитах $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ становится нелинейной при $x > 0,4$ и при увеличении содержания титаната бария происходит стабилизация сегнетоэлектрической фазы в данном композите

вплоть до низких температур. Для прояснения ситуации необходимы дополнительные измерения при бóльших концентрациях титаната бария и при более низких температурах. Такие измерения мы планируем провести в ближайшее время.

Второй причиной наблюдаемого несоответствия может быть сильное размытие ФП $\gamma \rightarrow \alpha$, сопровождаемое резким увеличением интервала времени самого перехода, аналогично явлению, наблюдаемому в смеси KNO_3 + диэлектрик SiC [3].

Заключение

Проведенные структурные исследования подтвердили, что в композитах $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ при $x = 0{,}25$ температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ-фазы резко расширяется. Что касается композита с $x = 0{,}5$, то в этом случае в эксперименте при понижении температуры не было обнаружено перехода в нитрате калия из сегнетоэлектрической в параэлектрическую α-фазу вплоть до температуры ~ 348 K, т. е. для этого состава общая тенденция расширения температурного интервала стабильности γ-фазы при увеличении концентрации титаната бария сохраняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Shen J., Yu-qiang Ma.** Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. Iss. 9. Pp. 5031–5035.

[2] **Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Трюхан Т.А., Барышников С.В.** Изменение области существования несоразмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(1-x)NaNO_2 + (x)BaTiO_3$ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2012. № 2 (146). С. 22–27.

[3] **Westphal M.J.** Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. Iss. 5. Pp. 3131–3137.

[4] **Bridgman P.W.** Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1916. Vol. 51. No. 12. Pp. 581–625.

[5] **Aydinoll M.K., Mantese J.V., Alpay S.P.** A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and $CaCO_3$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. № 49. P. 496210.

[6] **Chen A., Chernow F.** Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. No. 2. P. 493.

[7] **Scott J.F., Zhang M.S., Godfrey R.B., et al.** Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. No. 8. Pp. 4044–4051.

[8] **Seregin M., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E., et al**. Neutron and X-ray diffraction studies of KNO_3 embedded into porous glasses // Ferroelectric Letters. 2014. Vol. 41. Pp. 1–8.

[9] **Naberezhnov A., Koroleva E., Rysiakiewicz-Pasek E., et al.** Phase transitions in nanostructured potassium nitrate // Phase Transitions. 2014. Vol. 87. No. 10-11. Pp. 1148–1156.

[10] **Araujo C., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L.** Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. №21. P. 1439–1440.

[11] **Стукова Е.В., Маслова В.В., Барышников С.В.** Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе KNO_3-$BaTiO_3$ и KNO_3-$LiNbO_3$ // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2011. № 138. С. 58–65.

[12] **Стукова Е.В., Лукьянченко А.Д.** Изменение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в композитах на основе нитрата калия // Вестник Амурского государственного университета. Сер. Естественные и экономические науки. 2014. № 65. С. 37–44.

[13] **Nolta J.P., Schurbing N.W., Dork R.A.** Temperature dependence of the III-II transition rate of KNO_3 at atmospheric pressure // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. No. 2. Pp. 508–510.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АЛЕКСЕЕВА Ольга Александровна – *аспирантка кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

blackhole2010@yandex.ru

НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич – *доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

СТУКОВА Елена Владимировна – *доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Амурского государственного университета.*

675027, Российская Федерация, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21
lenast@bk.ru

ПОПКОВ Вадим Игоревич – *ассистент кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института.*

190013, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.
vip-07@yandex.ru

Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Popkov V.I. EFFECT OF BARIUM TITANATE ADMIXTURE ON THE STABILITY OF POTASSIUM NITRATE FERROELECTRIC PHASE IN $(1 - x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ COMPOSITES.

The study of temperature evolution of KNO_3 structure in ferroelectric $(1-x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$ composites at $x = 0.25$ and 0.50 has been carried out on cooling and on heating using X-ray diffraction. It was shown that on cooling the phase transition temperature (T_c) from the high-temperature paraelectric phase into the ferroelectric one did not depend on barium titanate concentration and coincided practically with T_c for the pure KNO_3. Simultaneously the admixture of $BaTiO_3$ enlarged essentially the temperature interval of the KNO_3 ferroelectric phase stability in these composites. The structure refinement did not confirm the suppression of the ferroelectric phase of potassium nitrate proposed formerly for $(0.5)KNO_3 + (0.5)BaTiO_3$ sample on a basis of dielectric spectroscopy data. The transition from the ferroelectric phase into the low-temperature paraelectric α-phase was not observed in this composite on cooling down to 348 K.

FERROELECTRIC, COMPOSITE, FERROELECTRIC PHASE TRANSITION, X-RAY DIFFRACTION.

REFERENCES

[1] **J. Shen, Ma Yu-qiang,** Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures, J. Appl. Phys. 89 (9) (2001) 5031–5035.

[2] **E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva, T.A. Tryukhan, S.V. Baryshnikov,** A change in incommensurate phase existence in $(1-x)NaNO_2 + (x)BaTiO_3$ ferroelectric composite, St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2 (146) (2012) 22–27.

[3] **M.J. Westphal,** Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder, J. Appl. Phys. 74 (5) (1993) 3131–3137.

[4] **P.W. Bridgman,** Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 51 (12) (1916) 581–625.

[5] **M.K. Aydinoll, J.V. Mantese, S.P. Alpay,** A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and $CaCO_3$, J. Phys.: Condens. Matter. 19 (49) (2007) 496210.

[6] **A. Chen, F. Chernow,** Nature of ferroelectricity in KNO_3, Phys. Rev. 154 (2) (1967) 493.

[7] **J.F. Scott, M.S. Zhang, R.B. Godfrey, et al.,** Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films, Phys. Rev. B. 35 (8) (1987) 4044–4051.

[8] **M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al**., Neutron and X-ray diffraction studies of KNO_3 embedded into porous glasses, Ferroelectric Letters. 41 (2014) 1–8.

[9] **A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al.,** Phase transitions in nanostructured potassium nitrate, Phase Transitions. 87 (10-11) (2014) 1148–1156.

[10] **A. Araujo, J.F. Scott, R.B. Godfrey, L. McMillan,** Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories, Appl. Phys. Lett. 48 (21) (1986) 1439–1440.

[11] **E.V. Stukova, V.V. Maslova, S.V. Baryshnikov,** Dielectric properties of ferroelectric composites based on KNO_3-$BaTiO_3$ and KNO_3-$LiNbO_3$, Izvestia: Herzen University Journal of Humanities and Sciences. 138 (2011) 58–65.

[12] **E.V. Stukova, A.D. Luk'yanchenko,** Changes

in the temperature interval of existence of ferroelectric phase in composites based on potassium nitrate, Vestnik Amurskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i ekonomicheskie nauki. 65 (2014) 37–44.

[13] **J.P. Nolta, N.W. Schurbing, R.A. Dork,** Temperature dependence of the III-II transition rate of KNO_3 at atmospheric pressure, J. Chem. Phys. 42 (2) (1965) 508–510.

THE AUTHORS

ALEKSEEVA Olga A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
blackhole2010@yandex.ru

NABEREZHNOV Alexander A.
Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

STUKOVA Elena V.
Amur State University
21, Ignatievskoe shosse, Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation
lenast@bk.ru

POPKOV Vadim I.
St. Petersburg Institute of Technology (Technical University)
26, Moskovskiy prospect, St. Petersburg, 190013, Russian Federation
vip-07@yandex.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.3
УДК: 538.9

А.А. Босак [1], С.Б. Вахрушев [2,3], А.А. Набережнов [2,3], П.Ю. Ванина [3]

[1] Европейский центр синхротронного излучения, Франция
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Российская Федерация
[3] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Российская Федерация

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ SBN-60 ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Проведено исследование диффузного рассеяния синхротронного излучения на монокристалле $Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ (SBN-60) при комнатной температуре в нулевом приложенном электрическом поле и выявлено сосуществование двух различных типов рассеяния, описываемых разными корреляционными функциями. Определены соответствующие корреляционные длины, которые для первой компоненты равны примерно 10 и 15 нм, а для второй −3 и 25 нм.

РЕЛАКСОР, КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ДЛИНА, ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ.

Введение

Сегнетоэлектрики-релаксоры [1, 2], среди которых важное место занимают твердые оксидные растворы со структурой перовскита или вольфрамовой бронзы, являются неоднородными системами с разупорядоченной структурой. В связи с этим их физические свойства обладают целым рядом уникальных особенностей. Например, в отличие от обычных сегнетоэлектриков, фазовый переход (ФП) релаксоров существенно размыт в широком дипазоне температур (область Кюри), а значения диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик чрезвычайно высоки и слабо зависят от температуры [3, 4]. При этом высокие значения диэлектрической проницаемости ε (от 10^3 до 10^5, в зависимости от состава) имеют на частотной зависимости пологий максимум и заметную низкочастотную дисперсию в диапазоне температур 300 − 400 K.

Кристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN-x) при концентрациях x = 0,60 − 0,75 [5] принадлежат к классу релаксоров, и их параметры перехода в релаксорное состояние (его температура и степень размытия) можно регулировать составом, т. е. соотношением концентраций стронция и бария [5, 6].

Структура кристалла SBN-60 (x = 0,60, т. е. 60 %) была уточнена в работе [6]. В высокотемпературной фазе она является тетрагональной с пространственной группой 4/*mmm*, а в низкотемпературной соответствует группе 4*mm*; параметры элементарной ячейки: a = 12,4566(9) Å, c = 7,8698(6) Å. Следует отметить, что структура SBN-60 характеризуется наличием векторов модуляции $\mathbf{q}_1 = 0{,}3075(6)\,(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$, $\mathbf{q}_2 = 0{,}3075(6)\,(\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*)$, где $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ − векторы обратного пространства. Влияние модуляции нагляднее всего проявляется в смещениях позиций атомов кислорода (на 0,5 Å) и позиции 4*c*, занятой атомами стронция и бария. Авторы статьи [7] выяснили, что полученные данные соответствуют указанной структуре только в случае упрощенной модели, в которой эта атомная позиция 4*c* заселена атомами стронция и бария с одинаковой вероятностью. Стоит отметить, что

при уточнении структуры авторы работы [7] использовали только первый порядок волны модуляции, но велика вероятность того, что для получения полного решения необходимо использовать сателлиты высших порядков и более сложную модель.

Цель данной работы – получить максимум информации об особенностях кристаллической структуры монокристалла SBN-60, проанализировать формы линий диффузного и брэгговского рассеяния синхротронного излучения в различных сечениях обратного пространства.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на линии ID29 источника синхротронного излучения в геометрии Лауэ, в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF – European Synchrotron Radiation Facility), во Франции. Длина волны падающего излучения составляла $\lambda = 0{,}7749$ Å, ширина полосы $\Delta\lambda/\lambda \approx 2\cdot10^{-4}$. Образцы представляли собой игольчатые кристаллы длиной около 100 мкм. Двумерные распределения интенсивности рассеяния излучения при комнатной температуре получены при помощи детектора PILATUS 6M [8]. Уточнение матрицы ориентаций и предварительная реконструкция обратного пространства были проведены с использованием пакета программного обеспечения CrysAlis [9]. Двумерные распределения интенсивностей рассеяния излучения были получены и проанализированы в следующих сечениях: (H K 0), (H K 1/2), (H K 1), (H K 2), (H 0 L) и (H H L).

Результаты и их обсуждение

Двумерные распределения интенсивностей в плоскостях (H K 0) и (H H L) для кристалла $Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ приведены на рис. 1.

На распределениях хорошо видны главные (с целыми индексами) дифракционные пики, а также пики с дробными индексами, появление которых связано с наличием модулированной структуры [6]. Главные дифракционные пики можно проиндексировать в тетрагональной ячейке с постоянными решетки $a = 12{,}37$ Å и $c = 3{,}91$ Å, что согласуется с предыдущими дифракционными экспериментами, выполненными на кристалле со слегка иной стехиометрией ($Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$) [6]. В плоскости обратного пространства (H K 1/2) интенсивности рассеяния, расположенные при полуцелых значениях L, сливаются в диффузные пики. Подобные, значительно более слабые осо-

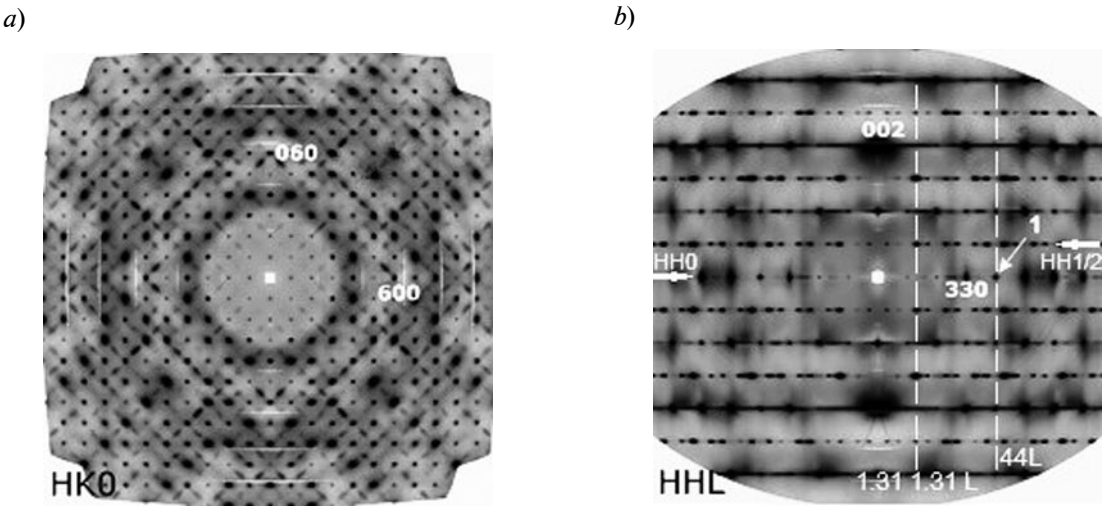


Рис. 1. Двумерные распределения рассеяния синхротронного излучения в плоскостях H K 0 (*a*) и H H L (*b*) монокристалла SBN-60.
Нулевой узел расположен в центре каждого рисунка. Стрелки (рис. 1, *b*) указывают направления интегрирования; маркер 1 со стрелкой – положение узла (4 4 0); вертикальные пунктирные линии – направления интегрирования 4 4 L и 1,31 1,31 L (см. текст и рис. 2)

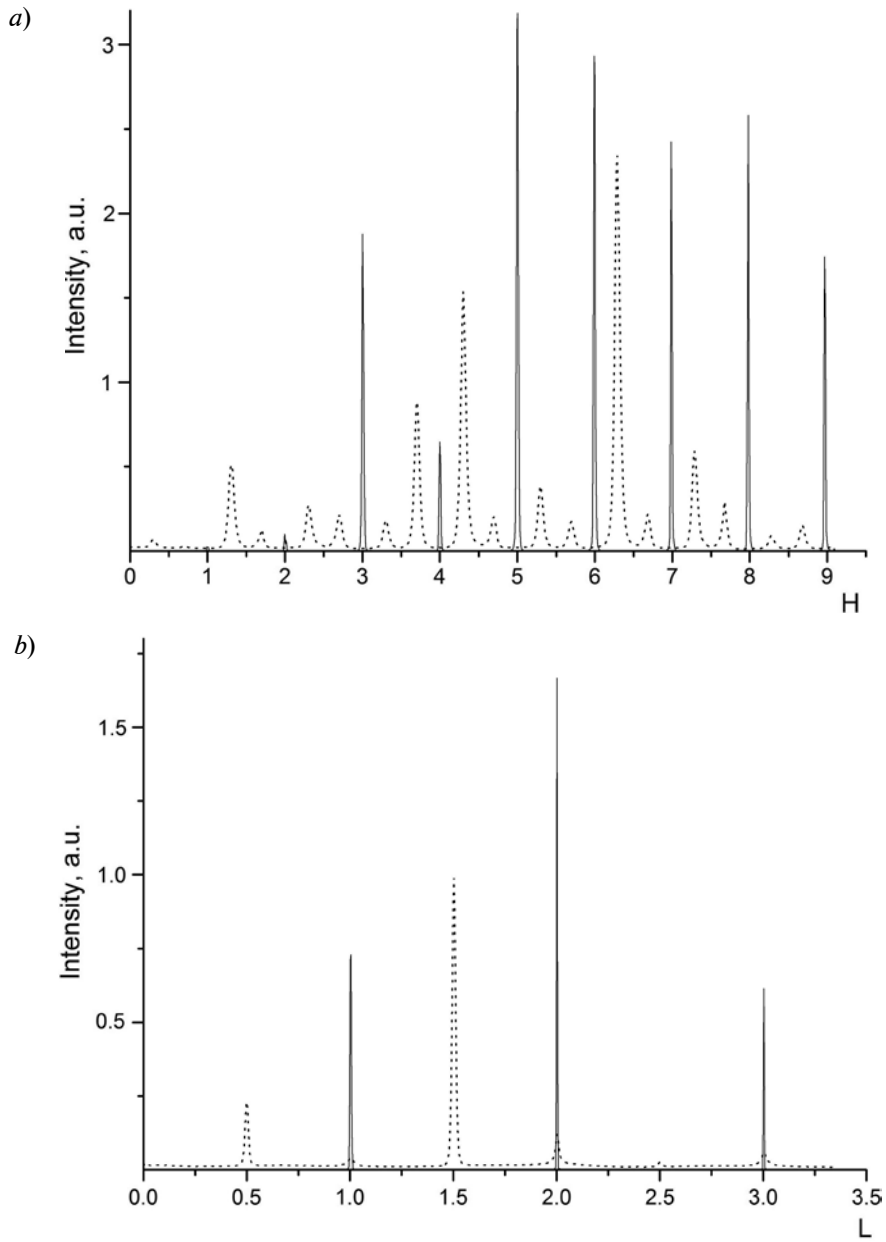


Рис. 2. Одномерные распределения интенсивности рассеяния СИ в SBN-60 вдоль двух направлений: $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$ (*a*) и оси $\mathbf{c}^*$ (*b*);
a – картины, соответствующие отражениям семейств (H H 0) и (H H 1/2), показаны соответственно сплошной и пунктирной линиями; интенсивности пиков семейства (H H 1/2) увеличены в 25 раз для наглядности; *b* – картины, соответствующие пикам семейств (4 4 L) и (1,31 1,31 L), показаны соответственно сплошной и пунктирной линиями (см. также рис. 1)

бенности, наблюдаемые в плоскостях обратного пространства (H K 0), (H K 1/2) и (H K 1), можно интерпретировать как отражения второго порядка, сгруппированные по два или по четыре.

На рис. 2 представлены одномерные дифрактограммы, полученные при интегрировании двумерных распределений интенсивности в плоскости (H H L) вдоль двух различных направлений: по линии $a^* + b^*$ (рис. 2, *a*; см. также стрелки (H H 0) и (H H 1/2) на рис. 1, *b*), по оси c^* (рис. 2, *b*; см. также стрелку на рис. 1, *b*) через узел (4 4 0) – вертикальная пунктирная ли-

ния H H L и вдоль вертикальной линии 1,31 1,31 L.

Важно отметить, что картины этих распределений принципиально отличаются. На рис. 2, *a* сплошные узкие, практически соответствующие инструментальному разрешению, линии соответствуют брэгговским отражениям (интегрирование вдоль H H 0 на рис. 1, *b*), а пунктирные (сканирование вдоль H H 1/2 на рис. 1, *b*) – сверхструктурным пикам, которые значительно уширены, по сравнению с упругими пиками. В то же время на рис. 2, *b* видно, что и упругие, и сверхструктурные пики, положение которых соответствует известным векторам модуляции, довольно острые и, как показала дальнейшая обработка, хорошо описываются квадрированным лоренцианом.

Таким образом, экспериментально показано, что ширина линии у пиков с полуцелым значением L (в дальнейшем будем называть этот вклад первой компонентой диффузного рассеяния) значительно отличается от собственной ширины линии упругих брэгговских отражений.

Первая компонента диффузного рассеяния вблизи точки обратного пространства 6,31 6,31 0,50 (рис. 3, *a*) хорошо описывается квадрированным лоренцианом по всем направлениям:

$$\tilde{G}(q) \sim \frac{\xi_{ab}^2 \xi_c^{\,2}}{(1 + \xi_{ab}^2 (q_x^2 + q_y^2) + \xi_c^2 q_z^2)^2}, \qquad (1)$$

где q_x, q_y, q_z – компоненты приведенного волнового вектора; ξ_{ab}, ξ_c – корреляционные длины вдоль направления $a^* + b^*$ и вдоль оси c^*.

Описание (1) соответствует реальной пространственной корреляционной функции

$$G(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{(\xi_{ab}^2 (x^2 + y^2) + \xi_c^2 z^2)^{1/2}}\right). \qquad (2)$$

Применение указанных аппроксимаций дает значения корреляционной длины $\xi^{(1)}_{ab}$ примерно 10 нм вдоль направления $a^* + b^*$ и $\xi^{(1)}_{c}$, равной около 15 нм вдоль оси c^*. Кроме того, такая форма пространственной корреляционной функции свидетельствует о том, что в данном случае резкая граница области упорядочения отсутствует.

Помимо первой, существует и вторая компонента диффузного рассеяния, наблюдаемая в плоскостях обратного пространства с целым значением L. Эта компонента достаточно резко ограничена вдоль оси c^* и сильно уширена в направлении $a^* + b^*$. На рис. 3, *b* приведен профиль наблюдаемого рассеяния в окрестности одного из таких отражений, в данном случае это (5 0 2).

Хорошо видно, что интенсивность рассеяния синхротронного излучения состоит из двух компонент: достаточно узкого упругого брэгговского пика и широкой колоколообразной кривой диффузного рассеяния.

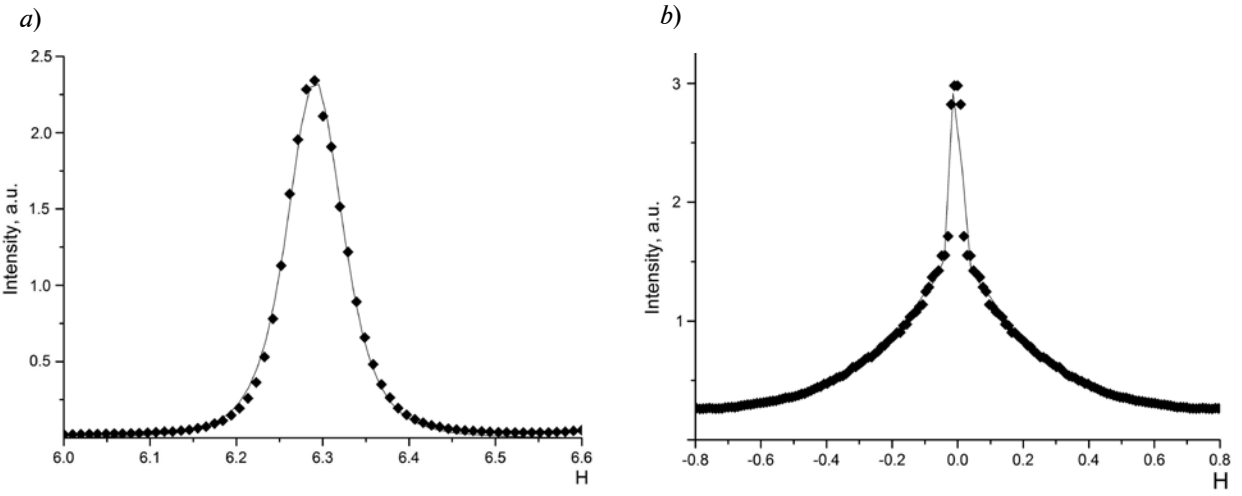


Рис. 3. Формы линий интенсивности первой (*a*) и второй (*b*) компонент рассеяния СИ в SBN-60, отвечающих полуцелому (*a*) и целому (*b*) значениям L. Символы соответствуют экспериментальным значениям интенсивности, сплошная линия – аппроксимация

Профиль брэгговских отражений легко описывается гауссианом, что позволяет надежно выделить вторую диффузную компоненту. Она хорошо описывается обычным лоренцианом, и корреляционная функция в этом случае имеет следующий вид:

$$\tilde{G}(q) \sim \frac{\xi_{ab}\xi_c}{1+\xi_{ab}^2(q_x^2+q_y^2)+\xi_c^2 q_z^2}. \qquad (3)$$

Из этой аппроксимации с помощью выражения (3) был получен второй набор корреляционных длин $\xi^{(2)}_{ab} \approx 3$ нм вдоль направления $a^* + b^*$ и $\xi^{(2)}_c \approx 25$ нм вдоль оси c^*. Отметим, что последнее значение близко к значению длины корреляции при температуре, которая ниже температуры перехода в релаксорное состояние (значение 25 нм получено в работе [10] при исследовании критического рассеяния нейтронов в SBN-60).

Важно обратить внимание на тот факт, что оба типа рассеяния соразмерны с упругими отражениями, характерными для исходной структуры SBN-60, поэтому нет оснований полагать, что существует реальная двухфазность кристаллической структуры. Скорее всего, справедлива гипотеза о сосуществовании двух типов частичного упорядочения катионов в А- и В-каналах [11]. Мгновенную фотографию такой структуры можно представить, например, как «каплю» несоразмерно упорядоченных катионов в матрице, причем цепочки в соседних каналах практически не коррелируют друг с другом. Стоит отметить, что такая картина не обязательно является статичной.

Заключение

Исследование обратного пространства $Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ (SBN-60) при комнатной температуре позволило выявить сосуществование двух различных видов упорядочений с разными значениями длины корреляции и разными формами корреляционных функций. Первая компонента рассеяния хорошо описывается квадрированным лоренцианом и имеет характерные корреляционные длины $\xi^{(1)}_{ab} \approx 10$ нм и $\xi^{(1)}_c \approx 15$ нм. Вторая компонента описывается лоренцианом (как в базисной плоскости, так и в осевом направлении) и характеризуется малой корреляционной длиной вдоль направления $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$ ($\xi^{(2)}_{ab} \approx 3$нм) и гораздо большей длиной вдоль оси c^* ($\xi^{(2)}_c \approx 25$ нм).

Такой вид корреляционных функций позволяет говорить о справедливости гипотезы о сосуществовании двух типов частичного упорядочения катионов в А- и В-каналах, причем цепочки, имеющие локальное упорядочение и находящиеся в соседних каналах, практически не коррелируют друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136 «Структура и свойства самоорганизованных и композитных мезоструктурированных сегнето- и пьезоэлектриков и мультифункциональных материалов, 14-22-00136»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Cross L.E.** Relaxor ferroelectrics // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76. Pp. 241–267.

[2] **Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E.** A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (SBN:60) // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. Pp. 37–48.

[3] **Lines M.E., Glass A.M.** Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford,Oxford Univ. Press, 1977.

[4] **Кузьминов Ю.С.** Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.

[5] **Viehland D., Xu Z., Huang W.-H.** Structure-property relationships in strontium barium niobate // Philosophical Magazine A. 1995. Vol. 71. No. 2. Pp. 205–217.

[6] **Woike T., Petrícek V., Dusek M., et al.** The modulated structure of $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$ // Acta Cryst. 2003. Vol. B 59. Pp. 28–35.

[7] **Чарная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И.** Атомное строение монокристалла $Sr_{0.75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах (Sr,Ba) Nb_2O_6 // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. Вып. 9. С. 1668–1672.

[8] **Brönnimann C., Eikenberry E.F., Henrich B., et al.** The PILATUS 1M detector // J. Synchrotron. Radiat. 2006. Vol. 13. Pp. 120–130.

[9] **Agilent,** CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.

[10] **Борисов С.А., Окунева Н.М., Вахрушев С.Б. и др**. Критическое рассеяние нейтронов в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ //Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 2. С. 295–301.

[11] **Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L.** Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_5$ // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. Pp. 5048–5057.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БОСАК Алексей Алексеевич – *доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Европейского центра синхротронного излучения, г. Гренобль, Франция.*
71, avenue des Martyrs, Grenoble, 38000, France
alexei.bossak@esrf.fr

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович – *доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич – *доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

ВАНИНА Полина Юрьевна – *инженер кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
p.yu.vanina@gmail.com

Bosak A.A., Vakhrushev S.B., Naberezhnov A.A., Vanina P.Yu. PECULIARITIES OF DIFFUSE SYNCHROTRON RADIATION SCATTERING IN THE SBN-60 SINGLE CRYSTAL AT ROOM TEMPERATURE.

The study of $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (SBN-60) crystal structure at room temperature and at the zero applied electric field has been carried out by synchrotron radiation scattering. The wavelength of incident X-rays was $\lambda = 0.7749$ Å, the $\Delta\lambda/\lambda$ value was $\approx 2 \cdot 10^{-4}$. The two-dimensional distributions of diffuse and elastic intensities were obtained and analyzed in the several cross-sections: (H K 0), (H K 1/2), (H K 1), (H K 2), (H 0 L) and (H H L). As a result, it was shown the coexistence of two different types of ordering with different correlation lengths and various correlation functions: the first type is described by squared Lorentzian and the second one – by Lorentzian. The first component is characterized by the correlation lengths $\xi^{(1)}_{ab} \approx 10$ nm and $\xi^{(1)}_{c} \approx 15$ nm, the second one is with $\xi^{(2)}_{ab} \approx 3$ nm and $\xi^{(2)}_{c} \approx 25$ nm.

RELAXOR, CORRELATION LENGTH, X-RAY DIFFRACTION, DIFFUSE SCATTERING.

REFERENCES

[1] **L.E. Cross**, Relaxor Ferroelectrics, Ferroelectrics, 76 (1987) 241–267.

[2] **J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross**, A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (SBN:60), J. Appl. Phys., 64 (1988) 37–48.

[3] **M.E. Lines, A.M. Glass**, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford Univ. Press, Oxford, 1977.

[4] **Yu.S. Kuz'minov**, Ferroelectric Crystals for Control of Laser Radiation, Nauka, Moscow, 1982.

[5] **D. Viehland, Z. Xu, W.-H. Huang**, Structure-property relationships in strontium barium niobate, Philosophical Magazine A, 71 (2) (1995), 205–217.

[6] **T. Woike, V. Petrícek, M. Dusek, et al.**, The modulated structure of $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$, Acta Cryst, B 59 (2003) 28-35.

[7] **T.S. Charnaya, B.A. Maksimov, T.R. Volk, et al.**, Atomic Structure of $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ Single Crystal and Composition–Structure–Property Relation in (Sr,Ba) Nb_2O_6 Solid Solutions, Physics of the Solid State, 42 (9) (2000) 1716–1721.

[8] **C. Brönnimann, E.F. Eikenberry, B. Henrich, et al.,** The PILATUS 1M detector, J. Synchrotron. Radiat., 13 (2006) 120–130.

[9] **Agilent**, CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.

[10] **S.A. Borisov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, A.A. Naberezhnov**, Critical scattering of nutrons in uniaxial relaxor $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$, Physics of the Solid State, 55 (2) (2013) 295–301.

[11] **P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein**, Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_5$, J. Chem. Phys., 48 (1968) 5048–5057

THE AUTHORS

BOSAK Alexey A.
European Synchrotron Radiation Facility
71, avenue des Martyrs, Grenoble, 38000, France
alexei.bossak@esrf.fr

VAKHRUSHEV Sergey B.
Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences
26, Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

NABEREZHNOV Alexander A.
Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences
26, Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

VANINA Polina Yu.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
p.yu.vanina@gmail.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.4
УДК: 537.226.33

А.Ю. Милинский, А.А. Антонов

Благовещенский государственный педагогический университет

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ–НИТРАТ АММОНИЯ

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ε и коэффициента третьей гармоники g_3 для нитрата калия и поликристаллических бинарных соединений $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100) в интервале температур 300 – 460 K. Обнаружено расширение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы нитрата калия при увеличении значения x. Предложена термодинамическая модель влияния нитрата аммония на температуру реконструктивного фазового перехода II → I в нитрате калия.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ.

Введение

Нитрат калия KNO_3 рассматривается как перспективный материал для создания энергонезависимой памяти [1]. Сегнетоэлектрическая фаза в этом соединении проявляется только при охлаждении и в узком температурном интервале. В работах [2 – 10] исследовалось влияние различных факторов на величину температурного интервала сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия. Так, например, исследовалось влияние ионов Na^+, Rb^+ на сегнетоэлектрические свойства KNO_3 [2, 3]. Большое количество работ посвящено изучению размерных эффектов в нитрате калия [4 – 9]. Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы KNO_3 наблюдалось в тонких пленках [4], пористых стеклах [5, 6] и матрицах MCM-41 [7 – 9]. В работе [5], где проводились исследования KNO_3 в пористых стеклах методом дифференциальной сканирующей калориметрии, было обнаружено расширение области существования сегнетофазы III от 15 K в объемном образце до значений температуры около 20 и 37 K для образцов с размерами частиц 160 и 23 нм, соответственно. В последнее время проводятся исследования сегнетоэлектрического состояния в композитах на основе нитрата калия и перовскитоподобных сегнетоэлектриков [10]. Существенно, что во всех вышеуказанных работах сообщалось о расширении области существования сегнетоэлектрической фазы относительно таковой для чистого нитрата калия.

Данная работа посвящена исследованию линейных и нелинейных диэлектрических свойств поликристаллических бинарных композитов системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100) в температурном интервале 300 – 460 K по сравнению с аналогичными свойствами чистого нитрата калия.

Образцы и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру и пространственную группу *Pmcn* (фаза II) [11]. При нагреве образца до температуры 401 K происходит фазовый переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При охлаждении из высокотемпературной фазы I при 397 K может наблюдаться переход в фазу III с пространственной симметрией $R3m$. При более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Фаза III является сег-

нетоэлектрической и наблюдается только в том случае, если охлаждение производится после предварительного нагрева до температуры не ниже 453 K. Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т. е. их симметрии не подчиняются соотношению группа-подгруппа. Нитрат калия – это несобственный сегнетоэлектрик. В фазе III он обладает спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси *c*. При температуре 390 K модуль вектора поляризации $P_s = 8 - 10$ мкКл/см^2 [11]. Было обнаружено, что температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в KNO_3 зависит от тепловой предыстории, скорости охлаждения [12, 13], и при предварительном прогреве образца до 470 K этот интервал для первого цикла нагрев-охлаждение составляет около 24 K.

Нитрат аммония в исследуемом интервале температур может находиться в пяти различных фазах [14]. От комнатной температуры до 305 K стабильна орторомбическая фаза с пространственной группой *Pmmn*. В интервале температур 305 – 357 K орторомбическая структура обладает пространственной группой *Pnma*. При дальнейшем нагреве от 357 до 443 K стабильна тетрагональная фаза с пространственной группой *P*421*m*. Выше 443 K нитрат аммония обладает кубической структурой и пространственной группой *Pm*3*m*.

Фазовый состав смеси нитратов калия и аммония исследовался в работах [15, 16]. Твердые растворы нитрата аммония в нитрате калия формируются только при значениях температуры ниже 298 K. При более высокой температуре присутствует большое количество другой фазы, которая представляет собой твердый раствор нитрата аммония в метастабильной фазе III нитрата калия. Согласно данным работ [15, 16], смесь нитратов калия и аммония в исследуемых концентрациях образует твердые растворы с сохранением кристаллической структуры нитрата калия. Нитрат аммония встраивается в кристаллическую решетку KNO_3. Можно предположить, что примесь малых количеств нитрата аммония должна вызывать в кристаллах нитрата калия локальные искажения, приводящие к изменению диэлектрических свойств и сдвигу фазовых переходов. Диэлектрические свойства системы KNO_3–NH_4NO_3, насколько нам известно, ранее не изучались.

Образцы кристаллических бинарных соединений $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0{,}025$, 0,035, 0,050, 0,100) приготавливались выпариванием из водного раствора: исходные вещества в соответствующих пропорциях тщательно перемешивались в дистиллированной воде и полученный раствор выпаривался при температуре 400 – 405 K. Из полученных порошков при давлении 600 – 700 МПа прессовались поликристаллические образцы в виде таблеток диаметром 1 см и толщиной 1,2 мм. Для сравнения использовались поликристаллические образцы KNO_3 тех же размеров.

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель иммитанса Е7-25 на частоте 1 МГц. Для создания электродов применялась индиево-галлиевая паста. Измерения проводились при скоростях нагрева и охлаждения около 2 K/мин, в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в KNO_3. Температура фиксировалась электронным термометром Center 340 с хромель-алюмелевой термопарой. Температурная стабилизация была не хуже 0,2 K. Для удаления адсорбированной воды образцы в течение 30 мин прогревались при температуре 380 K. Погрешность определения диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники не превышала 5 %.

Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя синусоидальный генератор с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

При высоких электрических полях связь между поляризацией и электрическим полем описывается степенным рядом по степеням *E*:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \\ + \varepsilon_4 E^4 + \varepsilon_5 E^5 + ...), \quad (1)$$

где коэффициент ε_1 – линейная диэлектрическая проницаемость, ε_i – диэлектрические проницаемости i-го порядка.

В случае сегнетоэлектрических материалов нелинейными членами нельзя пренебрегать даже в относительно низких электрических полях.

Вследствие нелинейной зависимости (1), при приложении к образцу электрического поля, изменяющегося по закону $E = E_0\cos(\omega t)$, в токе через резистор будут присутствовать и высшие гармоники с частотами 2ω, 3ω, ..., амплитуды которых определяются значениями ε_2, ε_3, ..., соответственно.

В настоящей работе исследовались нелинейные свойства как KNO_3, так и поликристаллических бинарных композитных соединений $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100) методом генерации третьей гармоники. В качестве величины, характеризующей интенсивность генерации гармоники, использовалось отношение амплитуды третьей гармоники к амплитуде подаваемого на образец напряжения – коэффициент третьей гармоники g_3. Напряженность поля на образце составляла 1,2 кВ/см.

Экспериментальные результаты

Результаты температурных исследований диэлектрической проницаемости ε для чистого нитрата калия представлены на рис. 1. В процессе нагрева при температуре около 401 K наблюдается резкое возрастание диэлектрической проницаемости, соответствующее фазовому переходу II → I. При охлаждении фазовый переход I → III начинается при более низкой температуре (около 397 K) и характеризуется дополнительной ступенькой на зависимости $\varepsilon(T)$, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Кривые $\varepsilon(T)$, полученные при нагреве и охлаждении, смыкаются при температуре около 373 K, что свидетельствует об окончании фазового перехода III → II из сегнетоэлектрической в парафазу. Электропроводность нитрата калия

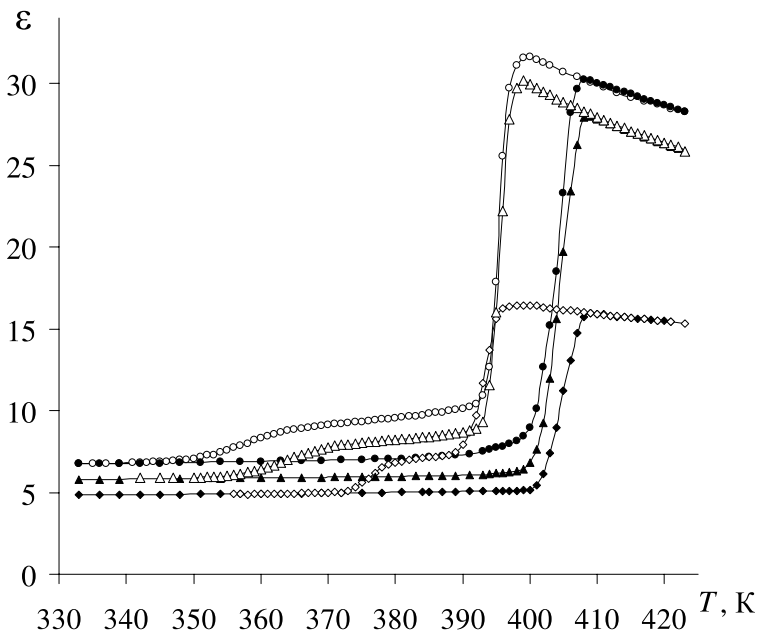


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости объемного KNO_3 (ромбы) и поликристаллической системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ с x = 0,025 (треугольники) и 0,035 (круги).
Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

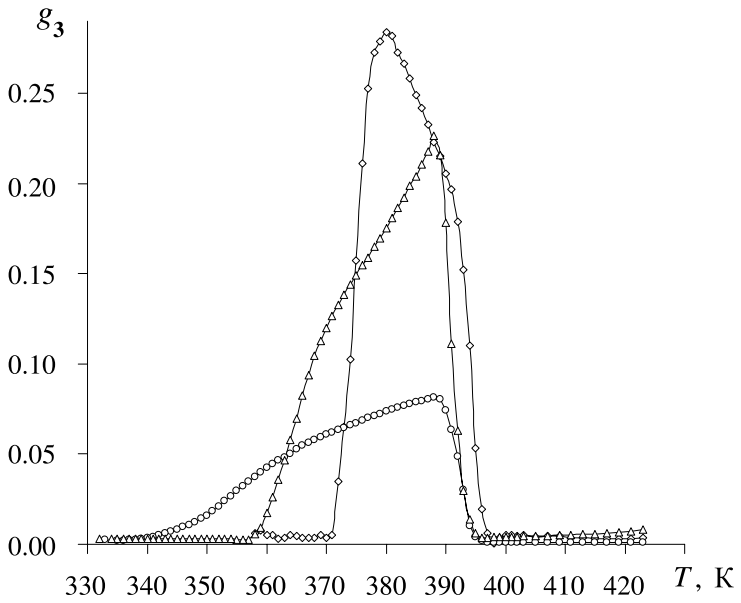


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для объемного KNO_3 (ромбы) и поликристаллической системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ с $x = 0{,}025$ (треугольники) и 0,035 (круги).
Кривые $g_3(T)$ получены в режиме охлаждения

слабо зависела от температуры и имела величину порядка 10^{-7} $(Ом{\cdot}см)^{-1}$.

Для бинарной системы температурные зависимости диэлектрической проницаемости имеют существенно другой вид. При добавлении соединения NH_4NO_3 наблюдается рост диэлектрической проницаемости и изменение значений температуры фазовых переходов при нагреве и охлаждении. На рис. 2 в качестве примера показаны кривые $\varepsilon(T)$ для системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0{,}025$, 0,035). По мере увеличения содержания NH_4NO_3 происходит снижение значения температуры, при которой смыкаются кривые $\varepsilon(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Электропроводность $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ возрастала при увеличении NH_4NO_3 и при $x = 0{,}100$ составляла порядка 10^{-5} $(Ом{\cdot}см)^{-1}$.

Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники g_3 для KNO_3 и бинарной системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0{,}025$, 0,035) представлены на рис. 2. Для KNO_3 в режиме охлаждения при температуре около 397 K начинается аномальный рост коэффициента g_3, соответствующий фазовому переходу I → III. При дальнейшем охлаждении до 373 K аномалия коэффициента g_3 исчезает. Для бинарных систем температурный интервал, в котором наблюдалась аномалия коэффициента g_3, расширялся при увеличении значения x. Температура исчезновения аномалии коэффициента g_3 при охлаждении соответствует ее значению, при котором смыкаются кривые диэлектрической проницаемости, полученные при нагреве и охлаждении. В процессе нагрева не наблюдалось каких-либо аномалий на зависимости $g_3(T)$. Для составов $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0{,}050$, 0,100) аномалия коэффициента третьей гармоники g_3 при охлаждении не исчезала вплоть до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

Выбор методов нелинейной диэлектрической спектроскопии, и в том числе генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлен эффектом возрастания нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода [17]. Из уравнения (1) следует, что

диэлектрическая проницаемость третьего порядка может быть записана следующим образом [17]:

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{12}\frac{\partial^2\chi^2}{\partial P^2}\chi, \qquad (2)$$

где χ – линейная восприимчивость.

Выражение для ε_3 было впервые представлено в статье [17] и получено на основе разложения Ландау для собственных сегнетоэлектриков, имеющих фазовый переход второго или первого рода. Однако KNO_3 является несобственным сегнетоэлектриком, и для него соотношения, выведенные в работе [17], не справедливы. В несобственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация появляется в результате нелинейного взаимодействия с первичным параметром порядка, и линейная диэлектрическая восприимчивость испытывает только скачкообразное изменение [18]. Для такого случая в работе [8] было предложено выражение для нелинейной проницаемости ε_3:

$$\varepsilon_3 = -b\chi^4 + 18b^2P_s^2\chi^5. \qquad (3)$$

Из этого выражения можно видеть, что проницаемость третьего порядка значительно возрастает в полярной фазе за счет возникновения спонтанной поляризации. Отметим, что в отличие от случая собственных сегнетоэлектриков, значение ε_3 не возрастает в парафазе при приближении к температуре перехода, так как поведение величины χ не подчиняется закону Кюри. Таким образом, анализ температурной зависимости генерации третьей гармоники является прямым методом регистрации сегнетоэлектрического состояния.

Согласно данным по коэффициенту третьей гармоники (см. рис. 2), сегнетоэлектрическая фаза в объемном нитрате калия возникает только при охлаждении, что соответствует известным данным [11, 12]. Температурный интервал ее существования составляет примерно 24 K. Это согласуется с наличием второй ступеньки на температурной зависимости линейной диэлектрической проницаемости при охлаждении (см. рис. 1).

Состояние поляризации в бинарной системе с нитратом аммония существует в значительно более широком интервале температур, сохраняясь при охлаждении примерно до значений температуры 355 и 340 K для составов $(KNO_3)_{0,975}(NH_4NO_3)_{0,025}$ и $(KNO_3)_{0,965}(NH_4NO_3)_{0,035}$, соответственно.

Что касается композитов $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,050, 0,100), то сегнетоэлектрическое состояние в них не исчезает вплоть до комнатной температуры. Этому результату также соответствуют данные по температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При этом значения температуры фазовых переходов как для линейной, так и нелинейной диэлектрических проницаемостей достаточно хорошо согласуются друг с другом.

Как следует из кривых $\varepsilon(T)$ для бинарной системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100), происходит сдвиг температуры фазового перехода из фазы II в фазу I в область более высокой температуры при увеличении содержания нитрата аммония. Поскольку фазовый переход при нагревании размыт (в связи с поликристаллической структурой образцов), температура перехода T_C из фазы II в фазу I определялась по положению максимума на зависимости $d\varepsilon/dT$. На рис. 3 показана зависимость температуры T_C для бинарной системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100) от значения x. Видно, что температура перехода T_C растет при увеличении содержания NH_4NO_3. Этот результат согласуется с фазовой диаграммой для бинарной системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ [15].

Рассмотрим термодинамическую модель, учитывающую влияние поверхностного натяжения на реконструктивный фазовый переход. Проанализируем идеализированный случай, когда поликристаллический образец состоит из сферических частиц радиусом R. Обозначим свободную энергию Гиббса в низкотемпературной фазе II как F_2, а в высокотемпературной I – как F_1. Поскольку масса частицы остается постоянной в процессе фазового перехода, свободная энергия Гиббса в определенных областях температуры и давления, расположенных выше и ниже перехода, будут равны друг другу. Для малых частиц свободная энергия должна также включать поверхностную со-

ставляющую. Тогда для энергии F_1 частицы при температуре T можно записать:

$$F_1 = H_1 - TS_1 + \sigma_1 W_1, \qquad (4)$$

где H_1, S_1 – энтальпия и энтропия, соответственно; σ_1 – поверхностное натяжение; W_1 – площадь поверхности (все величины для сферической частицы).

Очевидно, что для рассматриваемой частицы $W_1 = 4\pi R_1^2$. Свободная энергия F_2 определяется аналогичным соотношением. При температуре фазового перехода T_C справедливо равенство $F_1 = F_2$; тогда получим, что

$$H_2 - H_1 - T_C(S_2 - S_1) + \\ + \sigma_2 W_2 - \sigma_1 W_1 = 0. \qquad (5)$$

Принимая во внимание те факты, что

$$S_2 - S_1 = (H_2 - H_1) / T^p_C$$

(T^p_C – температура фазового перехода в чистом образце),

$$H_2 - H_1 = Lm$$

(L – скрытая теплота фазового перехода, m – масса частицы) и

$$R_2 / R_1 = (\rho_1 / \rho_2)^{1/3},$$

получим, что температура фазового перехода для сферической частицы может смещаться на величину

$$\Delta T = T^p_C - T_C$$

и следует равенству

$$\frac{\Delta T}{T^p_{II-I}} = 3\frac{\sigma_1 - \sigma_2\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{2/3}}{L\rho_1 R_1}. \qquad (6)$$

Полученное соотношение свидетельствует о том, что знак и значение ΔT зависят от величин поверхностного натяжения ниже и выше фазового перехода. К сожалению, мы не располагаем достаточным количеством экспериментальных данных, относящихся к поверхностному натяжению для нитрата калия и поликристаллических бинарных композитов $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100). Тем не менее, в рамках разработанной модели можно заключить, что поверхностное натяжение в фазе I для бинарных смесей меньше, чем в фазе II, а также, что разница между поверхностным натяжением в фазах I и II растет с увеличением значения x. Следует отметить, что соотношение, подобное (6), можно получить также для сдвига температуры плавления небольших сферических частиц (см, например, работы [19, 20]).

Заключение

В настоящей работе проведены температурные исследования диэлектрической

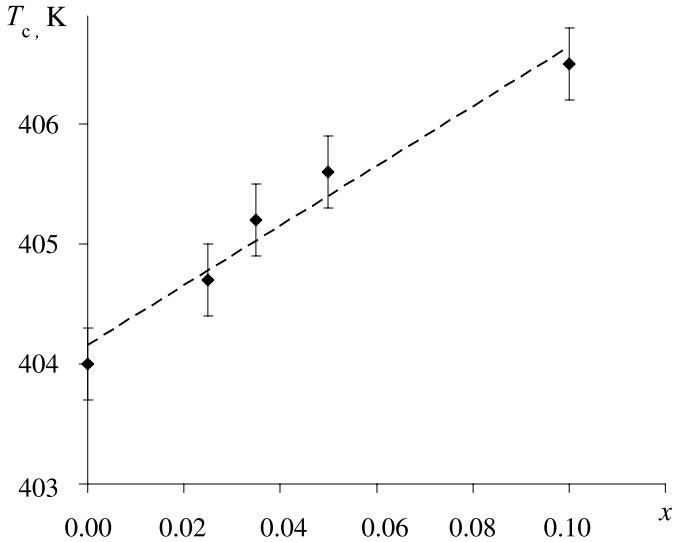


Рис. 3. Зависимость температуры перехода T_C из фазы II в фазу I для системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ от значения x (нулевая точка соответствует чистому нитрату калия)

проницаемости ε и коэффициента третьей гармоники g_3 для нитрата калия и поликристаллической бинарной системы $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ (x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100). Обнаружено расширение области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия в составе $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ при увеличении значения x. Для значений x = 0,050, 0,100 сегнетоэлектрическое состояние сохраняется при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Показано, что температура перехода T_C из фазы II в фазу I растет с увеличением значения x. Предложена термодинамическая модель, учитывающая влияние поверхностного натяжения сферических частиц исследованного поликристаллического композитного соединения на температуру его фазового перехода T_C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Scott J.F.** Ferroelectric Memories. Berlin: Springer Series in Advanced Microelectronics. 2000. Vol. 3. Iss. 26. 248 p.

[2] **Shimada S., Aoki T.** Stabilization of the ferroelectric γ-phase of KNO_3 by doping with Na^+, determined by the acoustic emission method // Chemistry Letters. 1996. Vol. 25. No. 5. Pp. 393–394.

[3] **Kawabe U., Yanagi T., Sawada S.** Dielectric and X-ray studies of KNO_3-series mixed crystal // J. Phys. Soc. Japan. 1965. Vol. 20. No. 11. Pp. 2059–2073.

[4] **Scott J.F., Duiker H.M., Beale P.D., et al.** Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories // Physica B. 1988.Vol. 150. No. 1–2. Pp. 160–167.

[5] **Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., et al.** Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. No. 47–51. Pp. 4457–4461.

[6] **Sieradzki A., Komar J., Rysiakiewicz-Pasek E., et al.** Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses // Ferroelectrics. 2010. Vol. 402. No. 1. Pp. 60–65.

[7] **Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., et al.** Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves // Physica B. 2010. Vol. 405. No. 16. Pp. 3299–3302.

[8] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю. и др.** Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц MCM-41 // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.

[9] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В.** Диэлектрические свойства нанопористой матрицы MCM-41, заполненной сегнетоэлектриком $(NH_4)_2SO_4$ // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2439–2443.

[10] **Стукова Е.В.** Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах // Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 8. С. 11221–11223.

[11] **Chen A., Chernow F.** Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. No. 2. Pp. 493–505.

[12] **Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K.** Phase transitions in potassium nitrate // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1967. Vol. 6. No. 6. Pp. 613–621.

[13] **Nimmo J.K., Lucas B.W.** The crystal structures of γ- and β-KNO_3 and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. No. 7. Pp. 1968–1971.

[14] **Shinnaka Y.J.** X-ray study on the molecular rotation in cubic ammonium nitrate // Phys. Soc. Jpn. 1959. Vol. 14. No. 7. Pp. 1073–1083.

[15] **Chien W.M., Chandra D., Helmy A.K., et al.** Experimental determination of NH_4NO_3-KNO_3 binary phase diagram // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. Vol. 26. No. 2. Pp. 115–123.

[16] **Coates R.V., Crewe J.M.** Solid solutions in the system ammonium nitrate–potassium nitrate // Nature. 1961. Vol. 190. Pp. 1190–1191.

[17] **Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y.** Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. No. 8. Pp. 3339–3342.

[18] **Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.** Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 245 с.

[19] **Caupin F.** Melting and freezing of embedded nanoclusters // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 184108.

[20] **Reiss H., Mirabel P., Whetten R.L.** Capillarity theory for the 'coexistence' of liquid and solid clusters // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. No. 26. Pp. 7241–7246.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета.*

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

a.milinskiy@mail.ru

АНТОНОВ Антон Анатольевич – *аспирант кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета.*

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

piligrim.a3@gmail.com

Milinskiy A.Yu., Antonov A.A. DIELECTRIC PROPERTIES OF POTASSIUM NITRATE–AMMONIUM NITRATE SYSTEM.

Potassium nitrate has a rectangular hysteresis loop and is thought to be a promising material for non-volatile ferroelectric memory. However, its polar phase is observed in a narrow temperature range. This paper deals with an effect of ammonium nitrate NH_4NO_3 on the dielectric properties of potassium nitrate. Thermal dependencies of the linear dielectric permittivity ε and the third-harmonic coefficient g_3 for potassium nitrate and polycrystalline binary $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ system (x = 0.025, 0.035, 0.050, 0.100) in the temperature range between 300 and 460 K have been investigated. A temperature range extension of the ferroelectric phase with increasing the x value was revealed. The ferroelectric phase was retained in the $(KNO_3)_{1-x}(NH_4NO_3)_x$ composites (x = 0.050, 0.100) down to room temperature. A thermodynamic model for the ammonium-nitrate effect on the temperature of reconstructive phase transition II → I in potassium nitrate was suggested.

FERROELECTRIC, DIELECTRIC PERMITTIVITY, PHASE TRANSITION, THIRD-HARMONIC COEFFICIENT.

REFERENCES

[1] **J.F. Scott,** Ferroelectric Memories. Berlin: Springer Series in Advanced Microelectronics. 3(26) (2000).

[2] **S. Shimada, T. Aoki,** Stabilization of the ferroelectric γ-phase of KNO_3 by doping with Na^+, determined by the acoustic emission method, Chemistry Letters. 25(5) (1996) 393–394.

[3] **U. Kawabe, T. Yanagi, S. Sawada,** Dielectric and X-ray studies of KNO_3-series mixed crystal, J. Phys. Soc. Japan. 20(11) (1965) 2059–2073.

[4] **J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, et al.,** Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories, Physica B. 150(1–2) (1988) 160–167.

[5] **R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, et al.,** Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, Journal of Non-Crystalline Solids. 353(47–51) (2007) 4457–4461.

[6] **A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al.,** Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, Ferroelectrics. 402 (1) (2010) 60–65.

[7] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al.,** Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves, Physica B. 405(16) (2010) 3299–3302.

[8] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al.,** Dielectric and calorimetric investigations of KNO_3 in pores of nanoporous silica matrices MCM-41, Physics of the Solid State. 54(3) (2012) 594–599.

[9] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Patrushev Yu.V.,** Dielectric properties of the nanoporous MCM-41 matrix filled with the $(NH_4)_2SO_4$ferroelectric, Physics of the Solid State. 55(12) (2013) 2439–2443.

[10] **E.V. Stukova,** Mutual influence of components in ferroelectric composites, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 77(8) (2013) 11221–11223.

[11] **A. Chen, F. Chernow,** Nature of feroelectricity in KNO_3, Phys. Rev. 154(2) (1967) 493–505.

[12] **V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao,** Phase transitions in potassium nitrate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 6(6) (1967) 613–621.

[13] **J.K. Nimmo, B.W. Lucas,** The crystal structures of γ- and β-KNO_3 and the α ← γ ← β phase transformations, Acta Cryst. 32(7) (1976) 1968–1971.

[14] **Y.J. Shinnaka,** X-ray study on the molecular rotation in cubic ammonium nitrate, Phys. Soc. Jpn. 14(7) (1959) 1073–1083.

[15] **W.M. Chien, D. Chandra, A.K. Helmy, et al.,** Experimental determination of NH_4NO_3-KNO_3 binary phase diagram, Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 26(2) (2005) 115–123.

[16] **R.V. Coates, J.M. Crewe,** Solid solutions in the system ammonium nitrate–potassium nitrate, Nature. 190 (1961) 1190–1191.

[17] **S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada,** Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, J. Appl. Phys. 62(8) (1987) 3339–3342.

[18] **Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov,** Fazovye perekhody i simmetriya kristallov [Phase transitions and symmetry of crystals], Nauka,

Moscow, 1984.

[19] **F. Caupin,** Melting and freezing of embedded nanoclusters, Phys. Rev. B. 77 (2008) 184108.

[20] **H. Reiss, P. Mirabel, R.L. Whetten,** Capillarity theory for the 'coexistence' of liquid and solid clusters, J. Phys. Chem. 92(26) (1988) 7241–7246.

THE AUTHORS

MILINSKIY Alexey Yu.
Blagoveshchensk State Pedagogical University
104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation
a.milinskiy@mail.ru

ANTONOV Anton A.
Blagoveshchensk State Pedagogical University
104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation
piligrim.a3@gmail.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

DOI 10.5862/JPM.225.5
UDC 537.533.2

G.G. Sominski [1], V.E. Sezonov [1], Yu.M. Zadiranov [2]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

[2] Ioffe Physical Technical Institute

FIELD EMITTERS MADE OF THE CONTACTED YTTERBIUM AND CARBON NANOLAYERS

The operation of field emitters of a new type prepared from contacted nanolayers of ytterbium and carbon has been investigated. The performed calculations and experiments allowed to optimize the emission characteristics of the emitters. The calculations took into account the existence of a transition zone between the layers of Yb and C. Emission characteristics of the cathodes including up to 40 pairs of layers of carbon and ytterbium with optimum thicknesses of 5 and 2 nm respectively were measured. The created multilayered emitters provide the average emission current density over the surface of the emitter up to 10 - 20 A/cm^2 and show promise for use in miniature electronic devices.

FIELD EMITTER, CONTACT POTENTIAL DIFFERENCE, YTTERBIUM, CARBON, CALCULATION, EXPERIMENT.

1. Introduction

One of the intractable problems of any field emitter is the need to obtain fields of the order or even more than $2 \cdot 10^7$ V/cm near their surface at moderate voltages. Earlier we have demonstrated the possibility of using the fields near the nanocontacts of materials with different work functions $e\varphi$ [1, 2] for this purpose. Field emitters prepared from contacted layers of materials with greatly different work functions were developed. When first such cathodes were fabricated, thermal evaporation was used to create thin layers of contacting materials. This technology allows to make the emitters consisting of no more than three or four pairs of layers with different work functions. It is obvious that to obtain intensive field emission we are bound to have a system with a large number of pairs of layers and to collect current from such a layered cathode. In this paper, we report the results on the development and investigation of multilayer cathodes including up to 40 pairs of layers with varying work functions.

2. Numerical computations

We present here the calculation data obtained for the structure prepared from ytterbium (Yb, $e\varphi$ = 3.1 eV) and carbon (C, $e\varphi$ = 4.7 eV) layers.

Calculations necessary to optimize the layered field emitters and determine their emission characteristics have been carried out using the Comsol software. Electric fields, electron trajectories, current density distributions over the surface of the field emitter and emitter currents were found. The calculations took into account the existence of a transition zone between the layers of Yb and C, where the mixture of these materials exists [3]. The current to the anode was determined by the Fowler-Nordheim equation (see for example Ref. [4]).

Emission of the layered cathode is conditioned by the fields that exist due to the difference in work functions of contacted materials, as well as by the 'external' field associated with the supply of voltage U_a between

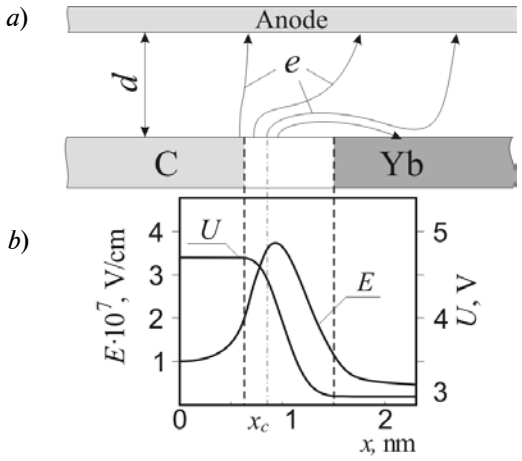


Fig. 1. Schematic representation of the problem statement: a region of the diode system (*a*) and the distributions of potential U and electric field E near the contact between the Yb and C layers (*b*). Trajectories of the electrons *e* are shown; d is a distance, x_c is a position of the critical point

the cathode and the anode. The distribution of the potential $U(x)$ in the transition zone due to the difference in the work functions of contacted materials was described by the function:

$$U(x) = 3.1 + 1.6 \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \left(\frac{x}{l}\right)^{A1}\right)^{A2},$$

where l is a width of the transition zone.

The shape of this distribution can be varied by changing the coefficients $A1$ and $A2$. The coefficients were chosen so as to ensure the best possible agreement between the calculation and the experimental results on the emission characteristics of the layered cathode.

Fig. 1, *a* schematically shows the contact region of adjacent Yb and C layers. The vertical dashed lines indicate the boundaries of the transition zone between the layers. Fig. 1, *b* demonstrates typical distributions (used in the calculations) of the potential U and the total electric field E in the contact area defined at $U_a = 6$ kV and the given value $\Delta e\varphi = 1.6$ eV of the work function difference for these layers in the diode with a gap of 1 mm between the cathode and the anode. Typical electron trajectories (*e*) are shown in Fig. 1, *a* as well.

As follows from the calculation results of electron trajectories, electrons emitted by the cathode region $x \le x_c$ reach the anode at a fixed voltage U_a, whereas those from the region $x > x_c$ return to the cathode at the same voltage.

The performed calculations revealed that the anode current of the layered cathodes depends on the thickness of the contacted layers. Typical calculated dependencies of the anode current I_a upon the thickness values of the ytterbium (d_{Yb}) and the carbon (d_C) layers are shown in Fig. 2.

According to the information in literature (see for example Ref. [3, 5]), the width of the transition zone is typically about 0.6 – 0.8 nm. Therefore, we can probably take $d_C = 1 - 2$ nm as the optimal thickness of a carbon layer, as it is only a little more than the transition zone dimension. Thickness d_{Yb} of the ytterbium layers should be much more, and may be taken, for example, as about 5 nm.

Two current-voltage characteristics of the cathodes including 20 pairs of Yb-C layers are shown in Fig. 3. The former was obtained for

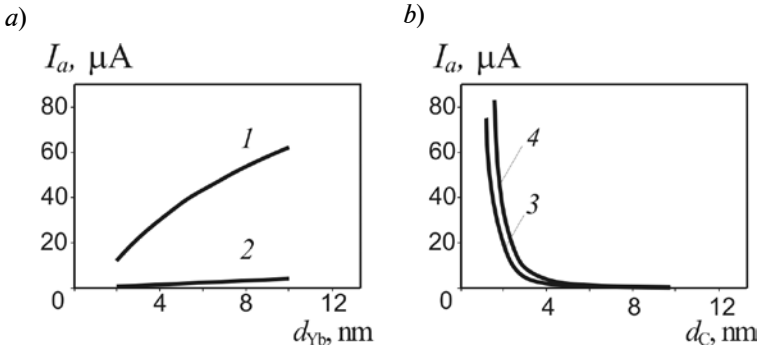


Fig. 2. Plots of the anode currents versus thicknesses of Yb (*a*) and C (*b*) layers at two values of the C (*a*) and Yb (*b*) layer thickness $d_{C,Yb}$, nm: 2 (*1*), 5 (*2*), 3 (*3*) and 5 (*4*). In the calculations, we put $U_a = 6$ kV

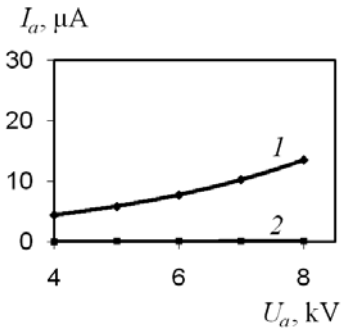


Fig. 3. Calculated current-voltage characteristics for the emitter with 20 pairs of layers structure with d_{Yb} = 5 nm, d_C = 2nm (*1*) and d_{Yb} = 2nm, d_C = 5nm (*2*)

optimal thickness values d_{Yb} = 5 nm and d_C = 2 nm, the latter was calculated for the cathode with different thickness values of the Yb and C layers: d_{Yb} = 2 nm and d_C = 5 nm. It can be seen that the deviation from the optimal dimensions leads to a significant drop of current.

3. Experimental investigation

Layered cathodes were made using magnetron sputtering. The carbon and ytterbium layers were sequentially deposited on a single crystal substrate of gallium arsenide. Two–three cathode systems, differing in the number *N* of pairs of layers (ytterbium-carbon) and/or in layer thicknesses, were located on a surface of a single substrate. After the procedure of the layers application was completed, cleavage of the single crystal and of the bottom part of the layered cathodes was accomplished. Thus, an atomically smooth emitting surface of the cathode was formed. The cathode surface morphology was examined with a scanning electron microscope Supra 45 WDXC.

The triode system for the investigation of the layered cathodes emission characteristics is shown schematically in Fig. 4. Measurements of the field emission currents were carried out in pulsed mode (2 μs, 200 Hz).

Fig. 4 shows the cathode system with three layered structures as an object. A pulse of negative voltage was supplied to the cathode system (*C*) through a metallization layer (*M*) (200 nm of titanium). Flows of electrons from all three layered structures penetrating the grid (*G*) to the corresponding collector *1*, *2* or *3* were

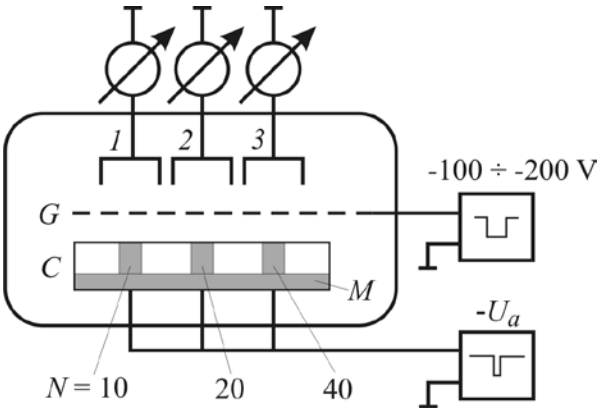


Fig. 4. The triode system scheme to measure the emission characteristics of a sandwich-layered cathode: *G* is a grid; *C* is a cathode system: *1–3* are collectors; *N* is the quantity of pairs of layers in the layered structures; *M* is a metallization layer to apply a voltage to the cathode system; power supply units (on the right) and measuring equipment (at the top) are shown as well

detected simultaneously. A negative voltage of 100 – 200 V to earth was applied to the grid in order to reduce the flow of secondary electrons from the collectors.

Typical current-voltage characteristics of the cathodes with different quantities (*N*) of pairs of layers are shown in Fig. 5. As expected, the field emission current was built up with the *N* value. The dashed line in Fig. 5 demonstrates the calculated current-voltage characteristic of the cathode including 40 pairs of layers. Emission currents from the cathode with 40 pairs of layers reached 50 – 100 μA. At higher

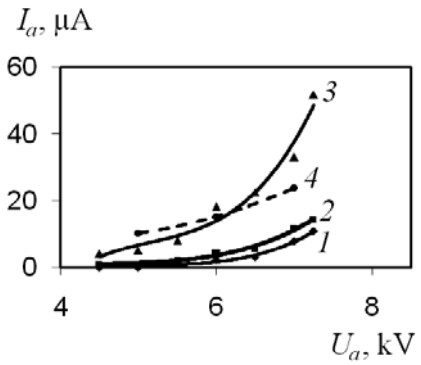


Fig. 5. The experimental (*1–3*) and the calculated (*4*) current-voltage characteristics of layered systems with the different quantities of layers *N*: 10 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*, *4*)

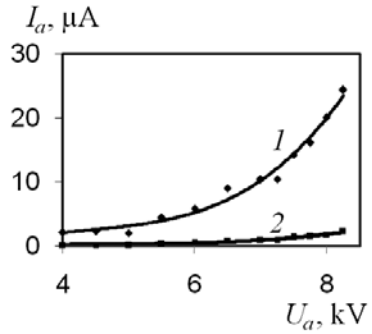


Fig. 6. The experimental current-voltage characteristics of emitter with 20pairs of layers structure with d_{Yb} = 5 nm d_C = 2nm (*1*) and d_{Yb} = 2nm, d_C = 5nm (*2*)

currents, destruction of the cathodes occurred. The emission current densities averaged over the surface of the layered cathode reached values of ~(1 − 2)·10 A/cm^2.

To test the validity of the calculation results on the optimal layer thicknesses in the layered structure, we measured emission characteristics of two cathodes with the same quantity (N = 20) of pairs of layers but with significantly different layer thicknesses (see Fig. 6).

The curve *1* was obtained for the cathode with optimal (according to our calculations) thicknesses of the ytterbium layers d_{Yb} = 5 nm and the carbon ones d_C = 2 nm. The curve *2* was derived for the cathode with non-optimal layer thicknesses of ytterbium and carbon, respectively equal to 2 and 5 nm. The obtained data revealed that the currents from optimized layered structure were substantially higher than those from the structure with non-optimal layer thicknesses. Thus, these measurements prove the correctness of the conducted optimization.

4. Summary

We have investigated the operation of field emitters of a new type made of contacted nanolayers of ytterbium and carbon. The most important results of this study are the following:

The technology of multilayer cathodes production from the contacted layers of materials with different work functions was developed;

The calculation technique for multilayer structures and their optimization was worked out;

An experimental method to investigate multilayer structures was developed and achievable emission characteristics of multilayer cathodes were obtained;

The emission characteristics of the cathodes including 10, 20 and 40 pairs of layers of carbon and ytterbium were determined. The possibility of obtaining emission current densities (averaged over the cathode surface) up to 10 − 20 A/cm^2 was demonstrated.

The investigated cold cathodes showed considerable promise as a means of producing miniature vacuum devices with high emission current densities.

REFERENCES

[1] **G.G. Sominski, V.E. Sezonov, Yu.M. Zadiranov,** Multilayer Field Emitters of New Type, Proc. of 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf. and 2nd Int. Conf. on Emission Electronics, St. Petersburg, Russia, June 30 − July 4, 2014. (2014) 228.

[2] **G.G. Sominski, V.E. Sezonov, T.A. Tumareva, E.P. Taradaev,** «Field emitter» Patent of the Russian Federation № 118119. 17.02.2012.

[3] **I.A. Zhuravel, E.A. Bugaev, L.E. Konotopskii, et al.,** Structural and Phase Transformations in C/Si Multilayers during Annealing, Technical Physics, Physical Science of Materials. 59 (2014) 701−707.

[4] **N.V. Egorov, E.P. Sheshin,** Field emission. The principles and instruments. Dolgoprudny: Publishing house "Intelligence", 2011. P.704.

[5] **I.A. Zhuravel, E.A. Bugaev, A.Y. Devizenko, Y.P. Pershin, L.E. Konotopskii,** Investigation of the structure of the interlayer boundaries in multilayer periodic compositions Cr / Sc and Co / C by the method of X-ray diffuse scattering, Physical surface engineering. 2 (2011) 134−141.

THE AUTHORS

SOMINSKI Gennadi G.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
sominski@rphf.spbstu.ru

SEZONOV Vyacheslav E.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
sezonovve@mail.ru

ZADIRANOV Yuri M.
Ioffe Physical-Technical Institute
26 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation

---

Соминский Г.Г., Сезонов В.Е., Задиранов Ю.М. ПОЛЕВЫЕ ЭМИТТЕРЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ПРИВЕДЕННЫХ В КОНТАКТ НАНОСЛОЕВ ИТТЕРБИЯ И УГЛЕРОДА.

Изучена работа полевых эмиттеров нового типа, изготовленных из нанослоев иттербия и углерода, которые были приведены в контакт. Проведены расчеты, позволяющие оптимизировать характеристики такого слоистого катода. В расчетах было учтено наличие переходной области между слоями Yb и C. Определены эмиссионные характеристики катодов, включающих до 40 пар слоев с оптимальной толщиной слоев Yb и C 5 и 2 нм соответственно. Показана возможность получения плотностей тока полевой эмиссии до 10 – 20 А/см^2.

ПОЛЕВОЙ ЭМИТТЕР, ПОЛЕ КОНТАКТНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ, ИТТЕРБИЙ, УГЛЕРОД, РАСЧЕТ, ЭКСПЕРИМЕНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Sominski G.G., Sezonov V.E., Zadiranov Yu.M.** Multilayer field emitters of new type // Proc. of 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf. and 2nd Int. Conf. on Emission Electronics. St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4, 2014. P. 228.

[2] **Соминский Г.Г., Сезонов В.Е., Тумарева Т.А., Тарадаев Е.П.** «Полевой эмиттер». Патент Российской Федерации № 118119. 17.02.2012.

[3] **Zhuravel I.A., Bugaev E.A., Konotopskii L.E., et al.,** Structural and Phase Transformations in C/Si Multilayers during Annealing // Technical Physics. Physical Science of Materials. 2014. Vol. 59. Pp.701–707.

[4] **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 704 с.

[5] **Журавель И.А., Бугаев Е.А., Девизенко А.Ю., Першин Ю.П., Кондратенко В.В.** Исследование структуры межслоевых границ раздела в многослойных периодических композициях Cr/Sc И Co/C методом рентгеновского диффузного рассеяния // Физическая инженерия поверхности. 2011. Т. 2. С. 134–141.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СОМИНСКИЙ Геннадий Гиршевич – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
sominski@rphf.spbstu.ru

СЕЗОНОВ Вячеслав Евгеньевич – *аспирант кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
sezonovve@mail.ru

ЗАДИРАНОВ Юрий Михайлович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI 10.5862/JPM.225.6
UDC 504.3.054+62-97/98

K.R. Nemade, S.A. Waghuley
Sant Gadge Baba Amravati University, India

LIQUEFIED-PETROLEUM-GAS SENSING PERFORMANCE OF CuO–Ag_2O BIMETALLIC OXIDE NANOPARTICLES

In the present work, we have synthesized CuO–Ag_2O bimetallic oxide nanoparticles using microwave-assisted and solid state diffusion routes. The structural, morphological, optical and thermal studies of the synthesized materials were done with an X-ray diffractometer (XRD), a scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet-visible (UV-VIS) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. Comparatively different sensing parameters such as sensing response at room temperature, operating temperature, response and recovery time and stability characteristics were investigated and discussed for liquefied petroleum gas (LPG).

NANOCRYSTALLINE STRUCTURE, MICROWAVE PROCESSING, LPG SENSING.

1. Introduction

Presently, liquefied petroleum gas (LPG) is an exciting alternative to conventional energy sources, due to its abundance and comparatively inexpensive price. This gas is odorless and colorless, and when burned, it generates less emission than petroleum. The main features of LPG include: (*i*) high heating value, (*ii*) virtual absence of sulphur, which results in clean burning and (*iii*) reliable quality ensuring, mainly in applications such as gas engines. Besides that LPG is highly inflammable and must therefore be stored away from sources of ignition. Moreover, LPG vapour is heavier than air, so any leakage will go down to the ground and accumulate, which is difficult to disperse.

Sivapunniyam et al. [1] reported the high-performance LPG sensing materials based on zinc oxide and zinc stannate nanostructures. In order to improve the gas sensing performance of material towards LPG, surface modification of ZnO nanorods using zinc stannate microcubes was performed. A considerable improvement in sensing response was observed. The operating temperature for this material was 250 °C [1]. CuO, Al_2O_3, Ag_2O and La_2O_3 loaded SnO_2 nanoparticles were successfully synthesized by a hydrothermal route at 200 °C for 3 h in Ref. [2] for LPG sensing. Out of these prepared nanoparticles, SnO_2 sol suspension of 5 wt% doped with CuO 2 wt% showed the best sensitivity at 330 °C. Singh et al. [3] synthesized a CuO–SnO_2 nanocomposite via the sol–gel route as a LPG sensing material at room temperature. However, response and recovery times for the fabricated sensor were 180 and 200 s, which is not good practically [3]. Deore et al. [4] demonstrated the LPG sensing at considerably high operating temperature by CuO-loaded ZnO thick film fabricated using the screen printing technique.

From recently reported articles, it is observed that CuO-based sensors have high operating temperature and slow response and recovery time characteristics. Taking into account this aspect of CuO-based materials, we planned to prepare CuO-Ag_2O bimetallic oxide nanoparticles for LPG sensing at low temperature and with fast response and recovery characteristics. Various research groups across the globe reported the preparation of CuO–Ag_2O nanoparticles using different approaches. Jin et al. [5] reported

the non-enzymatic glucose sensor, which was fabricated by growing $CuO-Ag_2O$ nanoparticles on an AgCuZn alloy substrate These authors prepared the $CuO-Ag_2O$ nanowires directly on the surface of an AgCuZn alloy by a facile method using the hierarchical composition of the two oxides. The nanowires synthesized in such a manner were employed for enhancing catalytic formaldehyde oxidation on $CuO-Ag_2O$ nanowires for gas sensing and hydrogen evolution [6]. The authors of Ref. [7] described metal-metal bonding process using a mixture of CuO nanoparticles and Ag_2O nanoparticles and correlated its effect to mechanical properties. Maniecki et al. developed the bimetallic systems Au–Cu and Ag–Cu/$CrAl_3O_6$ as catalysts for methanol synthesis [8].

In the present work, we have synthesized $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles using microwave-assisted and solid state diffusion routes. Different techniques were used to describe these samples. The LPG sensing characteristics were investigated at room and various other temperatures.

2. Experimental section

2.1. Microwave assisted synthesis of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles

The laboratory grade microwave synthesizer CEM Phoenix (Power Output is 1350 ± 50 W and Magnetron Frequency is 2455 MHz) was used for synthesis of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles. The starting chemicals, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ and $AgNO_3$ were dissolved in 1 : 1 M ratio in deionized water of resistivity not less than 18.2 MΩ·cm, separately. These solutions were mixed under constant magnetic stirring for 30 min. Finally, the reaction mixture was heated in a CEM-supplied single-use vessel. The mixture-containing vessel was reacted in the CEM microwave at a temperature of 600 °C. The reaction process temperature is a crucial aspect of microwave-assisted and solid state diffusion route, which affect the particle size of the product [9].

2.2. Solid state diffusion synthesis of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles

$CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles were prepared by solid state diffusion routes using the starting chemicals, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ and $AgNO_3$. The chemicals were taken in a 1 : 1 M amount. The preparatory materials were mixed thoroughly for 2 h using an agate mortar pestle. The crushed samples were placed in a crucible and heated at 973 K in a muffle furnace for 4 h. Then they were removed, crushed in the mortar again and heated at 1173 K for 8 h. Finally, the samples were left in the furnace to cool down to room temperature.

2.3. Materials characterization

The powders were characterized structurally in an X-ray diffractometer (XRD) (Rigaku, Miniflex) with CuK_α radiation (λ = 1.54 Å), with a step size of 0.02 and a step time of 2.0 s. The morphology and size of the synthesized samples were determined by a scanning electron microscope (SEM) using a JEOL JSM-7500F, operating at 300 keV. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a Shimadzu FTIR spectrometer of model:8400S by the use of KBr tableting. The ultraviolet-visible (UV-VIS) spectra of samples were recorded using Agilent cary 60. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Shimadzu DTG-60h thermal analyzer under nitrogen atmosphere.

2.4. Fabrication of sensors and gas sensing measurements

For measuring the LPG sensing response, dried powder of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles was dispersed with a temporary binder prepared via a previously reported method [10]. For good adhesion to a substrate, the ratio of nanoparticles to binder was kept at 90 : 10 in formulating the paste. A thick film of the synthesized nanoparticles was deposited on a chemically cleaned glass substrate of 75 × 25 mm size by using screen-printing. The resulting films were dried at room temperature (303 K) for 12 h. Further heat treatment was applied to the film at 373 K for 5 h for evaporation of volatile organic compounds from the binder. The thickness of the sensing surface was measured using a Digimatic (Japan) outside micrometer (series 293) with a resolution of ±0.001 mm, which was found to be 12 and 17 μm for microwave-assisted and solid state diffusion routes, respectively. Highly conducting silver paste was used to make ohmic contacts on adjacent sides of the films

with an electrode thickness of 8 μm for surface resistance measurements. Both films were subjected to heating at 353 K for 15 min to dry the silver paint in an argon environment.

The electrode separation for both sensors was kept of the order of 23 mm, to avoid capacitive effect. To determine the gas-sensing performance, the sensor was loaded into a gas-sensing chamber. Important physical parameters such as temperature and humidity inside the chamber were precisely controlled. The sensing response was evaluated by using air as a background gas. The gas-sensing response (S) is defined as

$$S = [|R_a - R_g|/R_a],$$

where R_a is the resistance in air (baseline resistance), and R_g represents the resistance in gas.

The resistance of the sensors was analyzed using the voltage drop method adopted by Waghuley et al. [10]. The main parameters of the sensors were analyzed for different concentrations (ppm) and temperatures. The gas concentration within the chamber of 5 L was retained by injecting known volume of LPG using a gas-injecting syringe technique.

3. Results and discussion

In Fig. 1, the XRD pattern of CuO–Ag_2O bimetallic oxide nanoparticles exhibits broad peaks indicating nanometric dimensions of the synthesized materials. The symbolic representation of diffraction peaks for CuO and Ag_2O exactly indexed to JCPDS file No. 89-5897 and 75-1532, respectively. It is also well-recognized that CuO and Ag_2O alloy possesses easy phase separation, due to the radius inequality between Cu and Ag within the alloy-nanoparticles [11]. The overlapped diffraction peak appears around 41°, which might serve as some indication of alloy formation. The crystal grain size was estimated using Scherrer's equation, which was found to be 17.3 and 20.4 nm for microwave-assisted and solid state diffusion routes, respectively.

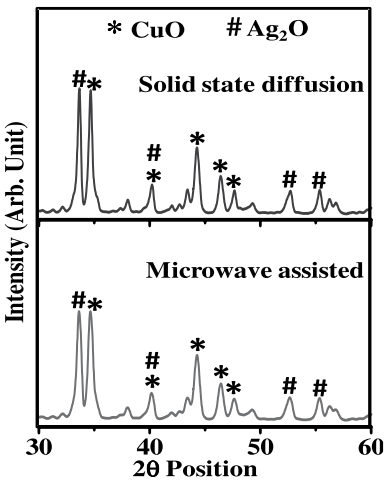


Fig. 1. XRD pattern of the synthesized CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles

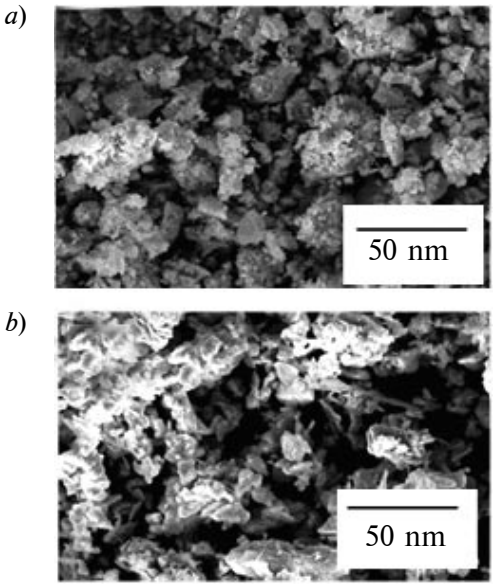


Fig. 2. SEM images of the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by Microwave assisted (*a*) and Solid state diffusion (*b*) routes

Fig. 2 shows the scanning electron microscope (SEM) images of CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by microwave-assisted and solid state diffusion routes, respectively. SEM micrograph reflects the agglomeration of nanoparticles, which may be high due to reaction temperature for both routes. The crystal grain size estimated from SEM micrographs was found to range between 18 – 21 nm. This variation in particle size strengthens with XRD analysis. Fig. 2, *a* shows the three-dimensional aggregate morphology of the synthesized material, which is formed by a group of primary particles. Fig. 2, *b* depicts that primary aggregation particles form a sheet-like shape.

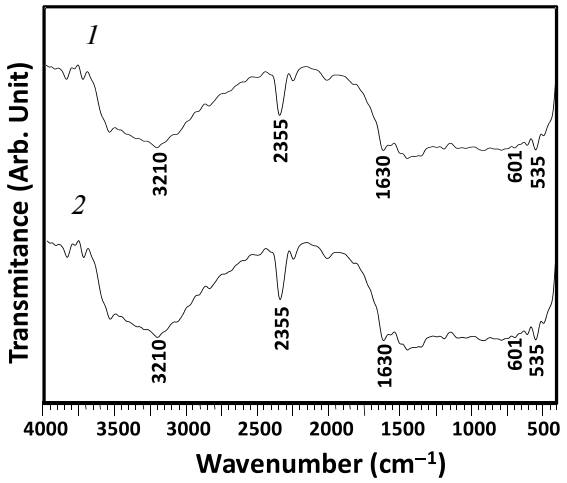


Fig. 3. FTIR spectrum of the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by Microwave-assisted (*1*) and Solid state diffusion (*2*) routes

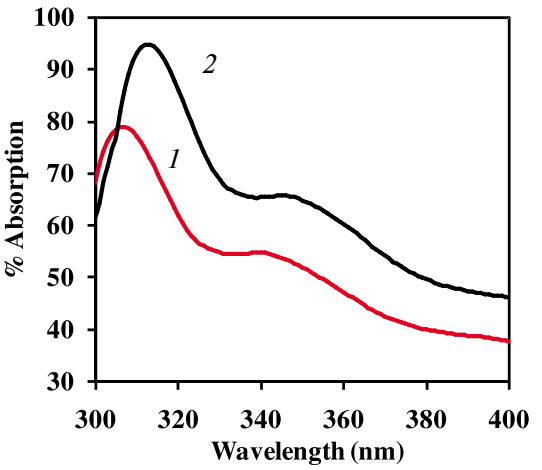


Fig. 4. UV-VIS spectra of the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by Microwave-assisted (*1*) and Solid state diffusion (*2*) routes

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the synthesized products are shown in Fig. 3. The FTIR spectrum of both samples match finally with each other. The double-peak at 535 and 601 cm^{-1} is likely to be from Cu–O stretching [12]. The insignificant band at 513cm^{-1} is assigned to Ag–O stretching vibration [13]. The broadband in the lower energy region (2200–4000 cm^{-1}) is attributed to the presence of free electron tail in inorganic materials.

In Fig. 4, we present the ultraviolet and visible (UV-VIS) optical spectra of CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by microwave-assisted and solid state diffusion routes. The absorption between 300–325 nm for both routes may be assigned to a strong surface plasmon resonance in Ag nanoparticles [14]. It is also apparent from the plot that the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by the solid state diffusion route exhibit a red shift with respect to the microwave-assisted one. This is strong evidence of particle size increment [15]. This statement is also supported by XRD and SEM analyses. The results reveal that reaction route can affect the absorption properties of the synthesized CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles.

Fig. 5 presents the TGA curves for the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by microwave-assisted and solid state diffusion routes to show the thermal behavior during heat treatment. There are two major mass change steps with an increase in temperature. The weight loss up to 375 K may be attributed to the removal of constituent water molecules. The TGA curves for both samples show small weight loss in the range from 373 to 450 K. The thermal stability in this range is very important for gas-sensing materials, which is discussed later. This thermal stability was witnessed again around 600–650 K.

Fig. 6 shows the good dependence of

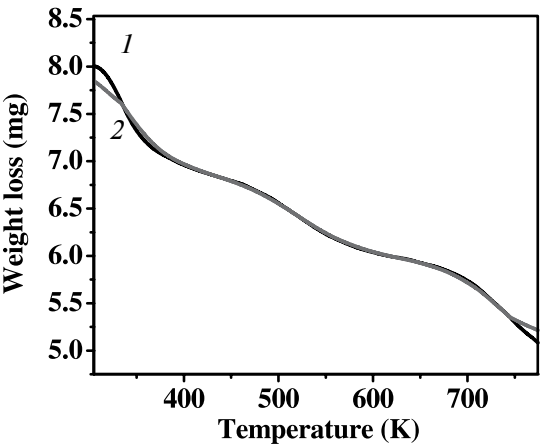


Fig. 5. Thermogravimetric traces of the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles synthesized by Microwave-assisted (*1*) and Solid state diffusion (*2*) routes

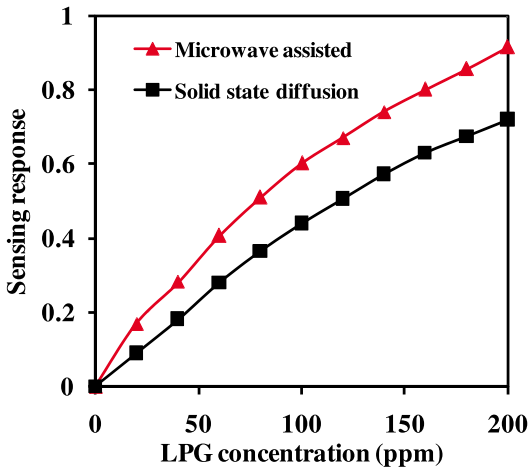


Fig. 6. LPG sensing response of the devices at room temperature

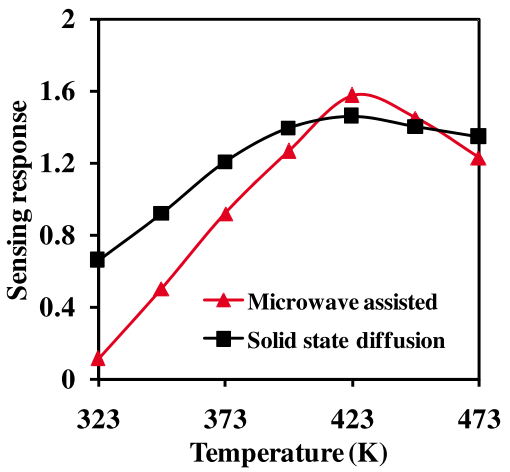


Fig. 7. Operating temperature response of sensors towards LPG

the sensing response of the CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticle-based devices on the concentration of LPG at room temperature (303 K). The baseline resistance for sensors developed using microwave-assisted and solid state diffusion routes, were found to be 2.736 and 2.869 MΩ, respectively. Upon exposure to LPG (reducing gas) the resistance values of the both sensors increased [16]. An increase resistance of sensing surface in the presence of reducing species clearly reflects *p*-type behavior of sensing surface [17]. The sensing response of the devices was found to vary nearly linearly as a function of LPG concentration. Saturation was not observed for LPG up to 200 ppm for both sensors. This may indicate the optimum detection limit for sensors towards the LPG being beyond 200 ppm.

The response of sensors towards the 200 ppm LPG as a function of operating temperature is displayed in Fig. 7. Both curves show the highest sensing response values corresponding to 423 K, which is reported in literature as a particularly low operating temperature. This is the key accomplishment of the present investigation, which reduced the operation cost and risk of detection. The sensing response begins to decrease from a particular temperature, which may be due to desorption of atmospheric oxygen from the sensing surface [18].

Sensing response fundamentally depends on electron transfer reactions, which are redox reactions. Gas sensing is related to oxygen vacancies which act as adsorption sites for gas molecules through atomospheric oxygen. When the sensor is exposed to LPG, it interacts with the adsorbed oxygen ions and yields H_2O and CO_2. A plausible sensing mechanism in pictographic form for LPG is shown in Fig. 8.

The transient response to 100 ppm LPG was studied for both sensors at room temperature and is displayed in Fig. 9. For this measurement, gas was inserted into the chamber and the resistance of the sensor was measured in air and in the presence of gas. Both sensors show almost the same response (16 s) and recovery (20 s) time lengths for LPG sensing.

To analyze the stability of sensors, their responses to 100 ppm LPG were measured for 30 days with an interval of 5 days at room temperature. The stability results are

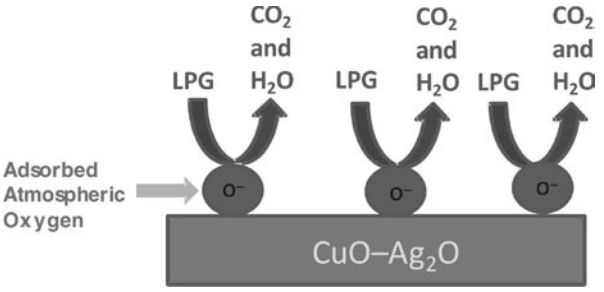


Fig. 8. Bridging oxygen having its origin in a plausible sensing mechanism for CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles for LPG

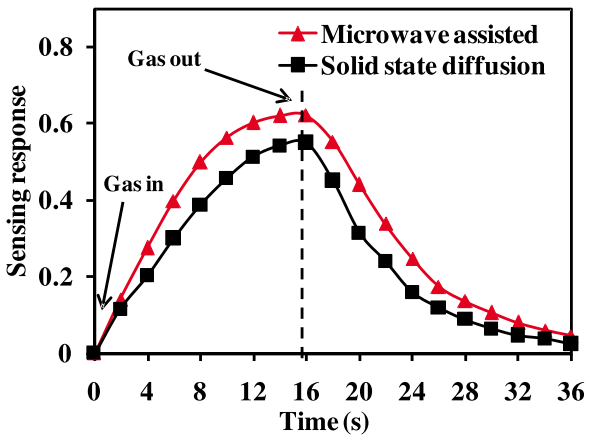


Fig. 9. Transient response characteristics of CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles to 100 ppm LPG at room temperature

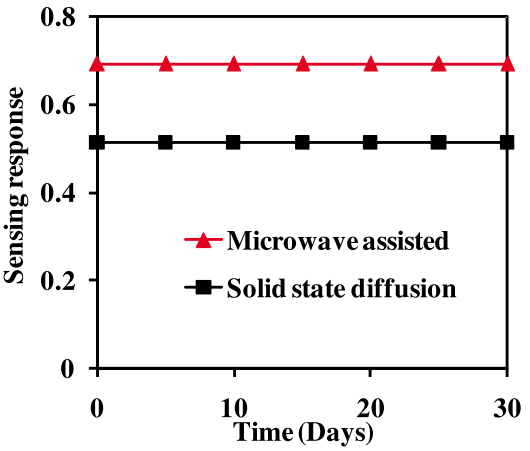


Fig. 10. Stability response characteristics of CuO/Ag_2O bimetallic nanoparticles to 100 ppm LPG at room temperature

demonstrated in Fig. 10. The sensors exhibited nearly constant response to LPG indicating the good stability.

4. Conclusions

In summary, we successfully demonstrated the synthesis of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles by using microwave-assisted and solid state diffusion routes. The structural conformation obtained through X-ray diffraction analysis clearly pointed out the formation of $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles. In this comparative study, $CuO-Ag_2O$ bimetallic oxide nanoparticles synthesized by a microwave-assisted route demonstrate good sensing performance towards LPG, exhibiting linear sensing response at room temperature, low operating temperature, excellent stability and fast response and recovery.

Acknowledgments

The authors of the present work would like to express their deepest gratitude to the Head of the Department of Physics of Sant Gadge Baba Amravati University, Amravati, for providing the necessary facilities. One of the authors, K.R. Nemade, is very thankful to Sant Gadge Baba Amravati University, Amravati for awarding the Late M.N. Kale scholarship for the Ph.D. work.

REFERENCES

[1] **A. Sivapunniyam, N. Wiromrat, M.T.Z. Myint, J. Dutta**, High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate, Sens. Actuators B: Chemical 157 (2011) 232–239.

[2] **X.H. Vu, T.H.A. Ly, Q.T. Khuc, et al.,** LPG sensing properties of SnO_2 nanoparticles doped with several metal oxides by a hydrothermal method, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol 1 (2010) 025014–025019.

[3] **S. Singh, N. Verma, A. Singh, B.C. Yadav**, Synthesis and characterization of $CuO-SnO_2$ nanocomposite and its application as liquefied petroleum gas sensor, Mater. Sci. Semiconductor Process. 18 (2014) 88–96.

[4] **M.K. Deore, G.H. Jain, V.B. Gaikwad,** LPG gas sensing properties of CuO loaded ZnO thick film resistors, Sensing Techno. 10 (2011) 233–238.

[5] **Z. Jin, P. Li, B. Zheng, et al.,** $CuO-Ag_2O$ nanoparticles grown on a AgCuZn alloy substrate in situ for use as a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor, Anal. Methods 6 (2014) 2215–2220.

[6] **Z. Jin, P. Li, G. Liu, et al.,** Enhancing catalytic formaldehyde oxidation on $CuO-Ag_2O$ nanowires for gas sensing and hydrogen evolution, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 14736–14743.

[7] **Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, T. Morita,** Synthesis of silver/copper nanoparticles and their metal-metal bonding property, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 49 (2013) 65–70.

[8] **T.P. Maniecki, P. Mierczynski, W. Maniukiewicz, et al.,** Bimetallic Au–Cu, Ag–Cu/$CrAl_3O_6$ Catalysts for Methanol Synthesis, Catal.

Lett. 130 (2009) 481–488.

[9] **X. Chen, J. Jiang, F. Yan, et al.,** A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride, RSC Advances 4 (2014) 8703–8710.

[10] **S.A. Waghuley, S.M. Yenorkar, S.S. Yawale, S.P. Yawale,** Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor, Sens Actuators B, 128 (2008) 366–373.

[11] **J. Yun, K. Cho, B. Park, et al.,** Optical Heating of Ink-Jet Printable Ag and Ag–Cu Nanoparticles, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 5070–5075.

[12] **G. Kliche, Z.V. Popovic,** Far-infrared spectroscopic investigations on CuO, Physical Review. B 42 (1990) 10060–10066.

[13] **A. Asiri, S. Khan, M. Rahman, et al.,** Green material: ecological importance of imperative and sensitive chemi-sensor based on Ag/Ag2O3/ZnO composite nanorods, Nanoscale Research Letters 8 (2013) 380–388.

[14] **M. Taner, N. Sayar, I.G. Yulug, S. Suzer,** Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys, J. Mater. Chem. 21 (2011) 13150–13154.

[15] **K.R. Nemade, S.A. Waghuley,** UV–VIS spectroscopic study of one pot synthesized strontium oxide quantum dots, Results in Phys. 3 (2013) 52–54.

[16] **K.R. Nemade, S.A. Waghuley**, LPG sensing application of graphene/Bi_2O_3 quantum dots composites, Solid State Sciences, 22 (2013) 27–32.

[17] **J. Wang, Y. Kwak, I. Lee, et al.,** Highly responsive hydrogen gas sensing by partially reduced graphite oxide thin films at room temperature, Carbon 50 (2012) 4061–4067.

[18] **K.R. Nemade, S.A. Waghuley,** Strontium oxide quantum dot decorated graphene composites for liquid petroleum gas sensing, J. Chinese Adv. Mater. Soc., 1 (2013) 219–228.

THE AUTHORS

NEMADE Kailash R.
Sant Gadge Baba Amravati University, Amravati, India
Amravati, Maharashtra 444602, India
krnemade@gmail.com

WAGHULEY Sandeep A.
Sant Gadge Baba Amravati University, Amravati, India
Amravati, Maharashtra 444602, India
sandeepwaghuley@sgbau.ac.in

Немаде К.Р., Уагхули С.А. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДАТЧИКОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К СЖИЖЕННОМУ ПРИРОДНОМУ ГАЗУ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ CuO-Ag_2O.

Для создания датчиков чувствительности к сжиженному природному газу синтезированы биметаллические оксидные наночастицы CuO-Ag_2O путем использования СВЧ-обработки и твердотельной диффузии. Структурные, морфологические, оптические и температурные исследования синтезированных материалов были выполнены на рентгеновском дифрактометре, сканирующем электронном микроскопе, инфракрасном Фурье-спектрометре, оптическом спектрометре видимого и УФ диапазонов, а также на термогравиметрическом анализаторе. Был проведен сравнительный анализ различных параметров чувствительности к сжиженному природному газу, таких как срабатывание при комнатной температуре, рабочая температура, время отклика, время возврата в исходное состояние, стабильность. Проведено обсуждение результатов.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВЧ-ОБРАБОТКА, ДАТЧИК ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К СЖИЖЕННОМУ ПРИРОДНОМУ ГАЗУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Sivapunniyam A., Wiromrat N., Myint M.T.Z., Dutta J.** High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate // Sens. Actuators B: Chemical. 2011. Vol. 157. Pp. 232–239.

[2] **Vu X.H., Ly T.H.A., Khuc Q.T., et al.** LPG sensing properties of SnO_2 nanoparticles doped with several metal oxides by a hydrothermal method //

Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 1. Pp. 025014–025019.

[3] **Singh S., Verma N., Singh A., Yadav B.C.** Synthesis and characterization of $CuO–SnO_2$ nanocomposite and its application as liquefied petroleum gas sensor // Mater. Sci. Semiconductor Process. 2014. Vol. 18. Pp. 88–96.

[4] **Deore M.K., Jain G.H., Gaikwad V.B.** LPG gas sensing properties of CuO loaded ZnO thick film resistors // Sensing Techno. 2011. Vol.10. Pp. 233–238.

[5] **Jin Z., Li P., Zheng B., et al.** $CuO–Ag_2O$ nanoparticles grown on a AgCuZn alloy substrate in situ for use as a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor // Anal. Methods. 2014. Vol. 6. Pp. 2215–2220.

[6] **Jin Z., Li P., Liu G., et al.** Enhancing catalytic formaldehyde oxidation on $CuO–Ag_2O$ nanowires for gas sensing and hydrogen evolution // J. Mater. Chem. 2013. Vol. A1. Pp. 14736–14743.

[7] **Kobayashi Y., Shirochi T., Yasuda T., Morita T.** Synthesis of silver/copper nanoparticles and their metal-metal bonding property// J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 2013. Vol. 49. Pp. 65–70.

[8] **Maniecki T.P., Mierczynski P., Maniukiewicz W., et al.** Bimetallic Au–Cu, $Ag–Cu/CrAl_3O_6$ catalysts for methanol synthesis // Catal. Lett. 2009. Vol. 130. Pp. 481–488.

[9] **Chen X., Jiang J., Yan F., et al.** A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride // RSC Advances. 2014. Vol. 4. Pp. 8703–8710.

[10] **Waghuley S.A., Yenorkar S.M., Yawale S.S., Yawale S.P.** Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor // Sens. Actuators. 2008. Vol. B128. Pp. 366–373.

[11] **Yun J., Cho K., Park B., et al.** Optical heating of ink-jet printable Ag and Ag–Cu nanoparticles // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 47. Pp. 5070–5075.

[12] **Kliche G., Popovic Z.V.** Far-infrared spectroscopic investigations on CuO // Physical Review. 1990. Vol. B 42. Pp. 10060–10066.

[13] **Asiri A., Khan S., Rahman M., et al.** Green material: ecological importance of imperative and sensitive chemi-sensor based on Ag/Ag2O3/ZnO composite nanorods // Nanoscale Research Letters. 2013. Vol. 8. Pp. 380–388.

[14] **Taner M., Sayar N., Yulug I.G., S. Suzer S.** Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys // J. Mater. Chem. 21 (2011) Pp. 13150–13154.

[15] **Nemade K.R., Waghuley S.A.** UV–VIS spectroscopic study of one pot synthesized strontium oxide quantum dots // Results in Phys. 2013. Vol. 3. Pp. 52–54.

[16] **Nemade K.R., Waghuley S.A.** LPG sensing application of graphene/Bi_2O_3 quantum dots composites // Solid State Sciences. 2013. Vol. 22. Pp. 27–32.

[17] **Wang J., Kwak Y., Lee I., et al.** Highly responsive hydrogen gas sensing by partially reduced graphite oxide thin films at room temperature // Carbon. 2012. Vol. 50. Pp. 4061–4067.

[18] **Nemade K.R., Waghuley S.A.** Strontium oxide quantum dot decorated graphene composites for liquid petroleum gas sensing // J. Chinese Adv. Mater. Soc. 2013. Vol. 1. Pp. 219–228.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

НЕМАДЕ Кайлаш Рамбхау – *Ph.D., доцент кафедры физики университета Сант Гадж Баба Амравати, г. Амравати, Индия.*
Amravati, Maharashtra 444602, India
krnemade@gmail.com

УАГХУЛИ Сандип Анандрао – *Ph.D., доцент кафедры физики университета Сант Гадж Баба Амравати, г. Амравати, Индия.*
Amravati, Maharashtra 444602, India
sandeepwaghuley@sgbau.ac.in

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.7
УДК: 577.35

А.И. Ерофеев, М.В. Матвеев, С.Г. Терехин, О.А. Захарова, П.В. Плотникова, О.Л. Власова

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ОПТОГЕНЕТИКА – НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЙРОНАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Статья посвящена вопросам реализации и применения оптогенетических методов для выявления причин различных заболеваний, контроля биохимических процессов клеточной жизнедеятельности и исследований на различных организмах. Рассматривается проблема доставки, встраивания и контроля экспрессии генов опсинов в геном изучаемых клеток. В статье описаны параметры и свойства различных опсинов, а также основные стратегии достижения оптического контроля над клетками с использованием опсинов. Отмечены принципы выбора светового пучка и особенности его транспортировки. Выделяются и описываются характерные особенности различных методов измерения и регистрации показателей эксперимента.

ОПТОГЕНЕТИКА, ОПСИН, СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, КАНАЛРОДОПСИН, ГАЛОРОДОПСИН, ЛЕНТИВИРУС, ТРАНСГЕННАЯ МЫШЬ, ПОТЕНЦИАЛ ДЕЙСТВИЯ.

Введение

В последнее десятилетие в лаборатории Карла Дайзерота (профессор биоинженерии, психиатрии и поведенческих наук в Стэнфордском университете) был разработан принципиально новый метод исследования – оптогенетика. Он состоит в изучении работы клеток путем внедрения в их мембрану светочувствительных компонентов, которые могут в ответ на освещение световым пучком определенной длины волны изменять свойства клетки-носителя и являться ее флуоресцентными метками.

Важно отметить, что данный метод включает создание генетически кодированных конструкций – оптогенетических инструментов, которые при доставке в специфичные клетки изменяют под действием света их физиологию. Созданные инструменты позволяют контролировать с помощью света электрическую активность определенного вида нейронов, клеточный сигналинг и другие процессы. Для применения метода необходимо также создание систем доставки света вовнутрь тканей и регистрации результатов экспериментов. Хотя отдельные элементы этих методик уже существовали в 1970-е годы, их объединение и использование для создания оптогенетических методов началось только в 2005 году [1]. Изначально технология разрабатывалась для проведения исследований в области нейронаук. Но оказалось, что возможности оптогенетики гораздо шире. Метод позволяет контролировать определенные события (с временным разрешением порядка миллисекунд, что соответствует временам процессов жизнедеятельности) в определенных типах клеток [2 – 5].

Такой анализ особенно важен, поскольку клеточные события необходимо рассматривать только в контексте других событий, происходящих в отдельных тканях и организме в целом.

Краткая история вопроса

В 1979 году первооткрыватель структуры ДНК Фрэнсис Крик выдвинул предположение, что одной из главных задач в области нейронаук является избирательный контроль одного типа клеток в мозге при условии, что остальные клетки будут оставаться нетронутыми [6]. Поскольку электродами невозможно возбудить определенную область мозга с необходимой точностью, а различные лекарства действуют слишком медленно, Ф. Крик решил, что видимый свет обладает всеми свойствами, чтобы использовать его в качестве инструмента контроля. Но в то время не было никаких методов, чтобы сделать определенные клетки чувствительными к свету.

Еще раньше, в 1971 году, У. Стокениус и Д. Остерхельт показали, что бактериородопсин является ионным «насосом», который можно быстро активировать фотонами видимого света [7]. Позднее были найдены и другие представители этого семейства – галородопсин (1977) и каналородопсин (2002) [8].

Тем не менее, долгое время считалось, что подобное объединение оптических и генетических методов не даст желаемого эффекта. Во-первых, ввиду того, что чужеродные мембранные белки, встроенные в клетку, могут быть токсичными; во-вторых, как многие полагали, индуцированные светом токи будут слишком малы. К тому же, бактериальным опсинам для поглощения фотонов необходим еще и химический кофактор – полностью-*транс*-ретиналь.

Летом 2005 года была опубликована работа, в которой была продемонстрирована возможность использования бактериального опсина без добавления каких-либо других частей, компонентов или реагентов [1]. При этом нейроны становились чувствительными к свету. В следующие несколько лет другими исследователями было показано, что бактериородопсин и галородопсин, как и каналородопсин, также способны включать или выключать нейроны быстро и безопасно для клеток в ответ на облучение светом различных длин волн. Ткани позвоночных животных уже содержат полностью-*транс*-ретиналь, и поэтому оптогенетический контроль возможен в интактных тканях мозга и даже в свободно передвигающихся особях.

Современные достижения

За прошедшие семь лет с помощью новой технологии был проведен ряд интереснейших экспериментов. Разрабатываются новые опсины с целью применения оптогенетики в многообразных исследованиях на различных организмах. В 2008 году, например, из водоросли *Volvoxcarteri* был выделен каналородопсин $VChR_1$, который чувствителен к желтому, а не синему цвету [9]. Таким образом, используя параллельно несколько типов каналородопсинов, экспериментатор может одновременно контролировать смешанные популяции клеток: одни команды будут отдаваться желтым светом первому типу клеток, другие синим светом – второму. Также генетически были созданы так называемые «быстрые» и «медленные» опсины, которые позволяют осуществлять временной контроль над потенциалом действия. Первые из них способны создавать потенциал действия до 200 раз в секунду [10]. Уже существуют опсины, чувствительные к свету, частота которого находится на границе видимого и инфракрасного диапазонов. Волны с данной частотой проникают глубже вовнутрь ткани и легче фокусируются.

Одной из самых интересных возможностей применения оптогенетических методов является контроль не только за электрическими явлениями в нейроне, но и за определенными биохимическими событиями. Как известно, большое количество медицинских препаратов функционирует через взаимодействие с семейством мембранных рецепторов (GPCR). Эти рецепторы действуют по принципу передачи сигнала извне от какого-либо соединения (лекарства) внутрь клетки, изменяя тем самым внутриклеточный сигналинг, например уровень ионов кальция. Если добавить светочувствительный домен от родопсина к GPCR, то можно получить рецепторы, чувствительные к зеленому свету. Такие

рецепторы получили название optoXR [11]. При доставке с помощью вируса однокомпонентного гена optoXR в мозг лабораторных животных удалось осуществить клеточно-специфичный контроль светом над определенными биохимическими путями передачи сигнала [11].

Разработка новых оптоволоконных приборов позволила осуществить доставку светового пучка в любую область мозга свободно двигающихся животных. Кроме того, была создана методика, позволяющая одновременно исследовать оптическое возбуждение и регистрацию электрических импульсов. В настоящее время возможно, например, прямо измерять электрическую активность в нейронных ансамблях, ответственных за моторную деятельность, одновременно контролируя их с помощью опсинов.

Первые оптогенетические исследования, выполненные на свободно двигающихся животных, были направлены на исследования нейронов, синтезирующих нейротрансмиттер гипокретин [12]. Эти клетки считаются ответственными за одно из нарушений сна – нарколепсию. Именно в этих клетках были обнаружены специфические типы электрической активности, которые в совокупности приводят к пробуждению. С помощью оптогенетики также было показано, как допамин-синтезирующие нейроны отвечают за чувство радости [13].

Одними из самых известных экспериментов с применением оптогенетики являются опыты по исследованию новейших методов лечения болезни Паркинсона [14, 15]. Данная патология характеризуется нарушением передачи информации в нейронах *Substantia nigra pars compacta*, ответственных за моторную деятельность. Для лечения болезни Паркинсона с начала 1990-х годов применяется глубокая стимуляция мозга. При этой методике переменный электронный импульс подается в определенные отделы мозга с помощью имплантируемых инструментов. Тем не менее, потенциально эффективная стратегия лечения сильно ограничена, так как электроды стимулируют отдельные клетки мозга не избирательно. Фундаментальное понимание данного метода лечения было получено с применением оптогенетики. При переключении различных типов нейронов у лабораторных мышей моделей болезни Паркинсона были обнаружены неожиданные результаты. Наибольший терапевтический эффект достигается не стимуляцией определенного вида клеток, а воздействием на активность соединительных аксонов.

Генетические методы доставки генов опсинов в специфичные популяции нейронов

Гены опсинов могут селективно экспрессироваться в определенном, заранее выбранном типе нейронов в мозге. Рассмотрим основные стратегии, эффективность которых была доказана для достижения экспрессии *in vivo*. Один из наиболее распространенных способов доставки генетического материала – использование лентивирусов. Оптимальное время для экспрессии генов составляет две недели после введения. Основным преимуществом этого метода является высокий уровень экспрессии генов и длительность поддержания необходимой экспрессии на протяжении нескольких лет. К недостаткам использования лентивирусов следует отнести недостаточную специфичность, низкую точность стереотоксического введения, а также низкий уровень экспрессии некоторых клеточно-специфичных промоторов. В настоящее время доставка генетического материала с помощью лентивирусов используется почти во всех опытах такого рода над экспериментальными животными-млекопитающими. Другой, также распространенный, способ – доставка указанного материала аденоассоциированными вирусами (AAV). Оптимальное время для экспрессии генов составляет 3 недели после введения. Третий, наименее распространенный способ – это Cre-зависимые системы экспрессии AVV. Время экспрессии составляет 3 недели. Преимущества и недостатки второго и третьего методов аналогичны таковым для метода использования лентивирусов.

Вирусные системы. В отличие от большинства генетических методов, вирусные векторы, основанные на лентивирусах и аденоассоциированных вирусах (AAV),

не требуют использования трансгенных животных-моделей. Подобные методы позволяют достичь высокого уровня экспрессии генов опсинов и в грызунах, и в приматах на период до нескольких месяцев. Векторы, основанные на лентивирусах и аденоассоциированных вирусах, используемые в экспериментах, обладают следующими параметрами:

трансдуцирующих единиц для лентивирусов – более 10^9;

геномных копий для AAV – более 10^{12}.

В общем случае экспрессия генов опсинов в мозге грызунов достигает необходимого уровня спустя три недели после введения AAV и две недели – после введения лентивируса. Для достижения стационарного уровня экспрессии в дистальных частях аксонов может понадобиться уже более шести недель.

Электропорация. Для достижения экспрессии в некоторые типах клеток можно использовать метод электропорации *in utero* в определенные дни развития эмбриона. С помощью этого метода можно обеспечить таргетную доставку гена в корковые слои II и III, в нейроны стриатума и гиппокампа [16 – 19]. В отличие от вирусных методов, с помощью электропорации можно доставлять ДНК любого размера с большими промотерными сегментами для достижения большей клеточной специфичности. Электропорация также позволяет внедрить большее количество копий гена.

Трансгенные мыши. Необходимую экспрессию генов опсинов можно достичь, если использовать трансгенные кассеты, несущие рекомбинантные промотеры, и трансгенные конструкции, основанные на бактериальных искусственных хромосомах. Было получено несколько линий трансгенных мышей без изменений их репродуктивных свойств и без заметных изменений в поведении, экспрессирующих ChR_2 под Thy-1 промотером [20, 21].

Cre-зависимые системы экспрессии. Хотя клеточно-специфичные промотеры эффективны для достижения необходимого уровня экспрессии в определенных типах нейронов, некоторые промотеры обладают слабой транскрипционной активностью. С их помощью невозможно достичь экспрессии, при которой опсины смогут эффективно создавать потенциал действия. Для увеличения транскрипционной активности были созданы специальные Cre-зависимые AAV-векторы. Такие векторы содержат трансгенные кассеты, которые активируются только в присутствии Cre в трансгенных линиях животных. Таким образом, для увеличения экспрессии в определенном типе клеток необходимо выбрать нужную линию мышей.

Основные стратегии оптического контроля с помощью опсинов

Рассмотрим основные экспериментальные способы, с помощью которых может достигаться оптический контроль с использованием опсинов.

Быстрое возбуждение – каналородопсины (ChR). В некоторых случаях ген микробного родопсина, встроенный в нейроны, может привести к светоиндуцированному фототоку. В настоящее время в основном используются модифицированные виды опсинов. В частности, некоторые кодоны водорослей были заменены кодонами млекопитающих, что значительно повысило экспрессию данных генов. Безусловно, изменение кодонов может привести к непредвиденным эффектам, когда наряду с повышенной экспрессией в нейронах млекопитающих также наблюдается снижение других функций или экспрессии в других типах клеток. Например, внедрение мутации H134R в ChR_2 привело к увеличению фототока в два раза при длительной стимуляции, однако временная точность резко снизилась на фоне уменьшения скорости закрытия каналов [22].

Существенное смещение в красную область спектра оптического поглощения (вместо белка) $VChR_1$ [23], который возбуждают желтым светом (длина волны возбуждения – 590 нм) и который не оказывает воздействия на ChR_2 (длина волны возбуждения – 470 нм), дает возможность установить комбинированный контроль возбуждения в естественных условиях. Большинство ChR, изученных на сегодняшний день, характеризуются относитель-

но низкой одноканальной проводимостью и широкой катионной избирательностью. Комбинированные методики, в том числе с использованием $VChR_1$, дают возможность получить различные характеристики клеточных фототоков.

При изучении, например L132*Cmutant* [24], было установлено, что его активация приводит к незначительным фототокам ионов кальция при его физиологических концентрациях, а увеличение концентрации этих ионов в цитозоле обусловлено, в основном, активацией эндогенных потенциал-зависимых кальциевых каналов из-за деполяризации мембраны нейронов [25]. Уровни проводимости второго и даже третьего порядков всегда следует учитывать, особенно когда наблюдается высокая проводимость ионов кальция.

Различные типы клеток или даже разные отделы одной и той же клетки могут вызывать, переносить или отвечать на повышенные концентрации ионов кальция по-разному. Последние работы по моделированию, в которых ответы клетки на фотостимуляцию были интегрированы с моделью нейрона Ходжкина – Хаксли [26], можно расширить и дополнить проводимостями второго порядка, а это означает, что появляется возможность точнее прогнозировать клеточные ответы в рамках различных способов фотостимуляции.

Быстрое ингибирование – галородопсины (NpHR). Для изучения активности нейронов и нейронных ансамблей ингибирование также играет важную роль в оптогенетических исследованиях. Для достижения этих целей используется галородопсин *Halobacterial HR* (индуцирует электрогенный ток ионов хлора), однако для него характерно десенсибилизирующее действие. Тем не менее, гомологичный ген от *Natronomonaspharaonis* [32–34] способен вызвать стабильный фототок [35] с максимумом на длине волны 590 нм (воздействие с такой длиной волны не вызывает какого-либо ответа от ChR2, что позволяет осуществить активации ChR_2 и NpHR независимо для двунаправленной модуляции активности). В отличие от возбуждающих ChR, NpHR требует постоянного светового облучения. Хотя торможение с использованием NpHR было успешно доказано в модели свободно движущихся червей и тонких срезов мозга млекопитающих [35], а также в культуре нейронов [36], потребовалось несколько лет, прежде чем удалось достигнуть подобных результатов у интактных млекопитающих, из-за проблем мембранного транспорта, которые требуют использования дополнительных методик.

Различными инженерными методами был создан опсин eNpHR2.0, для которого характерны более высокие значения токов [37, 21]. Это позволило его применить для интактной ткани грызунов [38], а также тканей приматов и человека [39]. В конечном итоге был получен eNpHR3.0 с еще большими значениями фототоков при умеренной интенсивности света в желтом диапазоне длин волн или смещенным в красную зону оптического спектра (до 680 нм) [26].

Следует отметить, что для опытов по ингибированию функции нейронов целесообразно использовать двунаправленный контроль, а также учитывать влияние стабильности фототоков ингибирующих опсинов. Наконец, необходимо проявлять осторожность с дозами светового облучения, в частности, чтобы избежать перегрева тканей при непрерывном воздействии. В связи с этим важно контролировать интенсивность света, необходимую для торможения [40].

Ступенчато-функциональные опсины (SFO). Проводимость дикого типа ChR_2 деактивируется после прекращения фотостимуляции (она длится около 10 мс), тогда как мутантный ChR_2 (C128X) (мутации в цистеин-128 и аспартат-156) деактивируется гораздо медленнее [27, 28]. Например, мутантные белки с заменами C128T, C128A и C128S характеризуются постоянными времени 2, 42 и 100 с, соответственно [27]. Прекратить этот стабильный, вызванный голубым светом фототок можно путем применения импульсов желтого света (560 – 590 нм). Мутантные гены этого класса называют ступенчато-функциональными опсинами (SFO), так как они делают возможным ступенчатый контроль мембранного потенциала. Подобный контроль

вероятнее приведет к порогу потенциала действия и увеличит вероятность эндогенных синаптических выходов [27].

Ключевые различия между SFO и ChR. Отметим два таких различия. Во-первых, это увеличение клеточной светочувствительности SFO, по сравнению с ChR; оно является результатом накопления открытых каналов во время светового импульса. [27, 29]. Во-вторых, отличие SFO от ChR обусловлено асинхронной природой SFO-опосредованной активности нейронов, которая не вовлекает все экспрессирующие нейроны в единый паттерн, вызванный фотостимуляцией.

Сейчас существуют SFO с постоянной времени деактивации до 30 мин [30]; это дает возможность приблизить экспрессирующие нейроны к стабильному потенциалу покоя с последующим удалением источника света, т. е. позволяет проводить последующий поведенческий или физиологический эксперимент при полном отсутствии света или другого оборудования. Более того, использование длительных низкоинтенсивных импульсов света обеспечивает устранение неравномерности ответа экспрессирующих клеток. В этом случае даже большие объемы ткани могут быть доведены до уровня насыщения с течением времени.

Но, несмотря на широкие экспериментальные возможности SFO, его использование всегда должно сопровождаться дополнительными электрофизиологическими исследованиями. Это необходимо для правильной интерпретации полученных данных.

Но даже при множестве полезных свойств, ни один из перечисленных выше ChR не способен вызывать серии пиков с частотой выше 40 Гц, в то время как многие типы нейронов и их физиологические процессы требуют высокочастотных серий пиков (более 40 Гц). Даже дикий тип ChR_2 (10 мс), а также H134R (20 мс) не способны к точному управлению на высоких частотах. Замена в ChR_2 остатков глутамата-123 треонином или аланином привела к ускорению кинетики закрытия канала с 10 до 4 мс за счет умеренного снижения величины фототока, и это значительно повысило точность оптогенетического контроля [10]. Мутации E123 являются уникальными среди ChR, так как устраняют чувствительность кинетики канала к мембранным потенциалам, действуй они раздельно или в комбинации с другими мутациями H134R и T159C [10, 31]. После устранения этих нелинейных и нестационарных эффектов ответ каналов становится более предсказуемым и легко моделируемым. Опсины этого класса (отдельно мутации E123 или в комбинации с другими изменениями [10]) называются ChETAs (ChRE123T/A). ChETAs можно использовать не только для нейронов, требующих высокочастотные серии пиков, так как их использование приводит к снижению количества появляющихся дополнительных пиков, наряду со снижением ложно-пролонгированной деполяризации. Было показано, что ChETAs обеспечивают повышенную производительность в пределах интактных тканей мозга млекопитающих [10]; в то же время быстрая деактивация, как правило, приводит к снижению эффективной клеточной чувствительности к длительным импульсам света, так как меньше каналов остаются открытыми.

Фармакологическая, оптогенетическая и электро-стимуляции. Они будут отличаться от естественной синаптической передачи ввиду изменения проводимости потоков ионов и мембранного потенциала. Любой из этих типов стимуляции может повлиять на внутриклеточные мембраны, эндоплазматический ретикулум, ядерный аппарат, синаптические визикулы и митохондрии. Эти факторы необходимо учитывать, особенно при изучении одиночных нейронов. И несмотря на новизну, точность и специфичность оптогентических методов, необходимо сопоставлять их результаты с результатами электростимуляции в подобных условиях. Хотя оптогенетика дает возможность понять, как именно функционируют нейроны и нейронные ансамбли, экспериментальные результаты обычно сильнейшим образом зависят от типа нейронов и параметров стимуляции (частота, длительность, амплитуда и т. п.). Огромное значение имеет также выбор опсина (например, H134R или L132C).

Существуют большие возможности для создания новых оптогенетических инструментов, если принять во внимание огромное разнообразие микробных генов опсинов, встречающихся в природе.

Инструменты для модуляции биохимического сигналинга

Микробные гены опсинов (тип I), описанные выше, кодируют ионные каналы, которые контролируют возбудимость нейронов, изменяя их мембранный потенциал выше или ниже порога генерации потенциала действия. Такой подход имеет преимущества в отношении скорости и точности воздействия, однако в некоторых экспериментах необходима временная и точная модуляция внутриклеточных процессов.

Существует еще один тип опсинов (тип II), например светочувствительные белки глаз млекопитающих; эти белки способны не только индуцировать фототок под действием света, но и выступать в качестве семейства рецепторов GPCR, а значит участвовать во внутриклеточной сигнализации. Таким образом можно осуществлять медленный тормозящий [41] или возбуждающий [42] контроль. В настоящее время разрабатывается большое количество химер [43] между родопсинами позвоночных и семействами GPCRs, которые могут служить однокомпонентными инструментами контроля (в их числе дофаминергический, серотонинергический и адренергический рецепторы, играющие важную роль в нейротрансмиссии и нейромодуляции). Такие оптогенетические инструменты получили название optoXRs, они позволяют осуществлять контроль над внутриклеточной сигнализацией для изучения поведения свободно движущихся мышей [11].

Скорость и точность, которые достигаются с помощью методов биохимической оптогенетики, раскрывают возможности, недостижимые для фармакологических и генетических методов. Активное развитие этой области оптогенетики дает возможность расширить применение этих технологий практически на все типы клеток.

Выбор параметров светового пучка и доставка света

После того как опсины начали экспрессироваться в нейронах, представляющих интерес для исследователей, встала задача доставки светового пучка. Требования к его параметрам различны и зависят от условий эксперимента. Например, для изучения быстрых осцилляций в тонких срезах мозга при использовании нескольких опсинов *in vitro*, необходимы параметры пучка, которые отличаются от таковых для исследования эффектов длительной стимуляции *in vivo* определенных отделов мозга животных [44]. Параметры фототоков, индуцированных в нейронах световыми импульсами, зависят от многих факторов. К таковым относятся тип экспрессируемого опсина, длина волны облучения, его интенсивность и время, и даже события, происходившие до момента облучения. Если не все молекулы каналородопсина вернулись в исходное состояние после предыдущего воздействия, начальный ответ на импульс света окажется меньше.

Параметры активации различных опсинов. Для семейства опсинов ChR_2, ChR_2(H134R), ChR1/2 химеры, ChETA (выделены из *Chlamydomonas reinhardtii*) длина волны возбуждения составляет 470 нм. При этом их основная функция – это деполяризация клеточной мембраны. Модуляторными возможностями этого семейства опсинов является быстрое включение/выключение, поэтому лучше всего эти опсины подходят для точной активации нейронов. Замена H134R дает больше фототоков по отношению к диким типам ChR_2. В частности, ChR_1/ChR_2 химеры и ChETA дают пики до 200 Гц.

Следующая группа опсинов – ступенчато-функциональные опсины (SFO): ChR_2 (C128A), ChR_2 (C128S), ChR_2 (C128T) (выделены из *Chlamydomonas reinhardtii*). Длина волны возбуждения составляет 470 нм, для ингибирования используют световой пучок с длиной волны 546 нм. При этом их основная функция – также деполяризация клеточной мембраны. ChR_2 (с точечными мутациями) характеризуются

медленной или оптически переключаемой деактивацией. Замены C128A и C128S дают наиболее длительную активацию и высокую светочувствительность, а C128T сохраняет высокую временную точность активации. SFOs можно включать и выключать синими и зелеными световыми импульсами.

$VChR_1$ (выделен из *Volvox carteri*) имеет длину волны возбуждения – 535 нм, его основная функция – также деполяризация клеточной мембраны. Смещение спектра действия в красную область (по отношению к ChR_2) позволяет проводить комбинированный контроль.

NpHR, eNpHR (выделены из *Natronomonas pharaonis*) имеют длину волны возбуждения 589 нм, но их основная функция – гиперполяризация клеточной мембраны. Эта группа опсинов представляет собой активируемый светом «насос» для ионов хлора. Используется для гиперполяризации нейронов с высокой временной точностью и устойчивым торможением в течение нескольких минут.

Opto-α1AR, opto-β2AR (получены синтетическим способом) имеют длину волны возбуждения – 500 нм; при этом их основная функция – биохимическое воздействие на клеточную мембрану. Эта группа опсинов представляет собой активируемый светом GPCR (через G-белок).

При разработке системы доставки света для активации опсинов, прежде всего необходимо учитывать такой параметр, как коэффициент поглощения фотонов определенной длины волны. Он пропорционален потоку света, который в свою очередь представляет собой количество фотонов на единицу площади в единицу времени. Однако в эксперименте удобнее пользоваться другой величиной. Это плотность потока света, которая измеряется в мВт/мм^2 и определяется как произведение потока света на энергию одного фотона. Для каналородопсина ChR_2 дикого типа при стандартном уровне экспрессии и облучении светом с длиной волны 473 нм, плотность потока света, необходимая для инициирования аксонного потенциала, составляет 1 –5 мВт/мм^2.

Как отмечалось ранее, требования к длительности светового облучения зависят от условий различных оптогенетических экспериментов. В случае оптогенетического ингибирования интервал времени определяется длительностью этого ингибирования (плотность потока света 1–5 мВт/мм^2), тогда как при бистабильном оптогенетическом контроле требуется короткий промежуток времени, а пучок света должен иметь гораздо меньшую плотность потока (менее 0,01 мВт/мм^2).

Для экспериментов *in vitro*, когда образец ткани наблюдают под микроскопом, наиболее подходящие источники света – галогеновые/ксеноновые лампы, светодиоды, лазеры – могут быть размещены прямо вдоль направления луча микроскопа. Для некоторых экспериментов требуется импульсное облучение. Для создания кратковременных импульсов света можно использовать быстрые затворы (например, Lambda DG-4 или Uniblitzshutter) или непосредственно импульсные лазеры. Для исследований *in vivo* в свободно двигающихся животных больше всего подходят источники с высокими значениями мощности (10 – 15 мВт на краю волокна сечением 100 мкм). Для стимуляции коркового слоя мозга можно также использовать светодиоды. При контроле более глубоких областей мозга необходимо использовать тонкое оптоволокно. Оптоволокно применяют для изготовления так называемых оптотродов – инструментов для одновременной регистрации электрофизиологических параметров и оптического возбуждения опсинов. Толщина волокна выбирается также в зависимости от природы изучаемого объекта. Так, для мышей, без ограничения их движения, необходимая величина составляет не более 300 мкм, а для крыс – 400 мкм. При постановке экспериментов необходимо также учитывать, что ткани мозга млекопитающих сильно поглощают свет; например, на 500 мкм от края волокна интенсивность светового пучка составляет примерно 10 % от исходной.

В настоящее время в лаборатории молекулярной нейродегенерации разрабатывается аппаратно-программный комплекс (АПК) для оптогенетических исследований.

Предлагаемый АПК представляет собой источник светового воздействия, состоящий из нескольких ярких светодиодов, со специальным программным обеспечением, в котором заложены необходимые параметры диодов для опсинов, подобранные экспериментальным путем.

Способы регистрации экспериментальных данных

Для оптогенетического контроля применяются различные методы измерения параметров эксперимента. Во-первых, это методы получения и анализа изображения с использованием различных красителей. В качестве последних используются Ca^{2+}-специфичные красители (например, Fura-2, Fluo-5F), а также красители, чувствительные к изменению напряжения (VSD – Voltage-Sensitive Dye), например RH-155. Подобный метод эффективен для измерения электрической активности в больших популяциях клеток *ex vivo* и *in vivo* с высоким временным разрешением. В случае применения Ca^{2+}-специфичных красителей для получения изображения можно использовать двухфотонный микроскоп, так как при двухфотонном возбуждении практически отсутствуют шумы от фотоактивации каналородопсинов. Красители, чувствительные к изменению напряжения, представляют собой липофильные молекулы, оптическое поглощение которых зависит от потенциала на мембране. Наряду с высокоскоростными камерами для регистрации изменений оптического сигнала, работают с изображением, полученным с помощью VSD и позволяющим определять изменения электрической активности в нейронах с высоким пространственно-временным разрешением (порядка мс и мкм). Максимум поглощения для красителя RH-155 составляет 700 нм, а пики возбуждения опсинов находятся в пределах 470 – 590 нм. Такая разница в длинах волн позволяет одновременно проводить оптическую стимуляцию опсинов и детектировать изображение.

Другой класс методов измерения параметров оптогенетических экспериментов включает одновременный контроль поведения животных и электрофизиологическую регистрацию. Для этого были созданы специальные приборы на основе оптоволокна для доставки светового пучка в область экспрессии гена опсина и электрофизиологических измерений.

Заключение

В данной статье мы изложили суть оптогенетической методики, ее основные составляющие и области применения. В настоящее время эта методика интенсивно развивается, совершенствуется и находит применение в новых сферах научного познания. Наибольший интерес для авторов статьи представляет применение оптогенетического подхода к изучению нарушений синаптической передачи при развитии различных нейродегенеративных заболеваний. Так, в 2013 году на мышиных моделях болезни Хантингтона при помощи оптогенетической методики уже были продемонстрированы нарушения в синаптической передаче в кортико-стриатной культуре нейронов [45]. Исследование проблем такого рода является предметом нынешних и дальнейших научных изысканий авторов статьи.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией молекулярной нейродегенерации (ЛМН), доктору биологических наук, именному профессору им. Карла и Гортензии Томсен в области исследования болезни Альцгеймера, профессору И.Б. Безпрозванному, а также всему коллективу ЛМН СПбПУ за консультации и помощь в проведении исследований.

Работа в части постановки и отработки оптогенетических методик поддержана грантом Российского научного фонда № 14-25-0024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Boyden E.S., Zhang F., Bamberg E., et al.** Millisecond-timescale, genetically targeted optical control of neural activity// Nat. Neurosci. 2005. Vol. 8. No. 9. Pp. 1263–1268.

[2] **Deisseroth K., Feng G., Majewska A.K., et al.** Next-generation optical technologies for

illuminating genetically targeted brain circuits// J. Neurosci. 2006. Vol. 26. No. 41. Pp. 10380–10386.

[3] **Scanziani M., Häusser M.** Electrophysiology in the age of light// Nature. 2009. Vol. 461. No. 7266. Pp. 930–939.

[4] **Deisseroth K.** Controlling the brain with light// Sci. Am. 2010. Vol. 303. No. 5. Pp. 48–55.

[5] **Deisseroth K.** Optogenetics // Nat. Methods. 2011. Vol. 8. No. 1. Pp. 26–29.

[6] **Crick F.H.** Thinking about the brain// Sci. Am. 1979. Vol. 241. No. 3. Pp. 219–232.

[7] **Oesterhelt D., Stoeckenius W.** Rhodopsin-like protein from the purple membrane of Halobacterium halobium// Nat. New Biol. 1971. Vol. 233. No. 39. Pp. 149–152.

[8] **Nagel G., Ollig D., Fuhrmann M., et al.** Channelrhodopsin-1: a light-gated proton channel in green algae// Science. 2002. Vol. 296. No. 5577. Pp. 2395–2398.

[9] **Zhang F., Prigge M., Beyriere F., et al.** Red-shifted optogenetic excitation: a tool for fast neural control derived from Volvox carteri// Nat. Neurosci. 2008. Vol. 11. No. 6. Pp. 631–633.

[10] **Gunaydin L.A., Yizhar O., Berndt A., et al.** Ultrafast optogenetic control // Nat. Neurosci. 2010. Vol. 13. No. 3. Pp. 387–392.

[11] **Airan R.D., Thompson K.R., Fenno L.E., et al.** Temporally precise in vivo control of intracellular signaling// Nature. 2009. Vol. 458. No. 7241. Pp. 1025–1029.

[12] **Adamantidis A.R., Zhang F., Aravanis A.M., et al.** Neural substrates of awakening probed with optogenetic control of hypocretin neurons// Nature. 2007. Vol. 450. No. 7168. Pp. 420–424.

[13] **Tsai H.C., Zhang F., Adamantidis A., et al.** Phasic firing in dopaminergic neurons is sufficient for behavioral conditioning // Science. 2009. Vol. 324. No. 5930. Pp. 1080–1084.

[14] **Gradinaru V., Mogri M., Thompson K.R., et al.** Optical deconstruction of Parkinsonian neural circuitry // Science. 2009. Vol. 324. No. 5925. Pp. 354–359.

[15] **Kravitz A.V., Freeze B.S., Parker P.R., et al.** Regulation of Parkinsonian motor behaviours by optogenetic control of basal ganglia circuitry// Nature. 2010. Vol. 466. No. 7306. Pp. 622–626.

[16] **Adesnik H., Scanziani M.** Lateral competition for cortical space by layer-specific horizontal circuits// Nature. 2010. Vol. 464. No. 7292. Pp. 1155–1160.

[17] **Gradinaru V., Thompson K.R., Zhang F., et al.** Targeting and readout strategies for fast optical neural control in vitro and in vivo// J. Neurosci. 2007. Vol. 27. No. 52. Pp. 14231–1438.

[18] **Lewis T.L., Mao T., Svoboda K., Arnold D.B.** Myosin-dependent targeting of transmembrane proteins to neuronal dendrites// Nat. Neurosci. 2009. Vol. 12. No. 5. Pp. 568–576.

[19] **Petreanu L., Huber D., Sobczyk A., Svoboda K.** Channelrhodopsin-2-assisted circuit mapping of long-range callosal projections// Nat. Neurosci. 2007. Vol. 10. No. 5. Pp. 663–668.

[20] **Arenkiel B.R., Peca J., Davison I.G., et al.** In vivo light-induced activation of neural circuitry in transgenic mice expressing channelrhodopsin-2// Neuron. 2007. Vol. 54. No. 2. Pp.205–218.

[21] **Zhao S., Cunha C., Zhang F., et al.** Improved expression of halorhodopsin for light-induced silencing of neuronal activity// Brain Cell Biol. 2008. Vol. 36. No. 1-4. Pp. 141–154.

[22] **Nagel G., Brauner M., Liewald J.F., et al.** Light activation of channelrhodopsin-2 in excitable cells of Caenorhabditis elegans triggers rapid behavioral responses// Curr. Biol. 2005. Vol. 15. No. 24. Pp. 2279–2284.

[23] **Zhang F., Prigge M., Beyriere F., Tsunoda S.P., Mattis J.** Red-shifted optogenetic excitation: a tool for fast neural control derived from Volvox carteri // Nat. Neurosci. 2008. Vol. 11. No. 6. Pp. 631–633.

[24] **Kleinlogel S., Feldbauer K., Dempski R.E., et al.** Ultra light-sensitive and fast neuronal activation with the Ca^{2+}-permeable channelrhodopsin CatCh// Nat. Neurosci. 2011. Vol. 14. No. 4. Pp. 513–518.

[25] **Zhang Y.P., Oertner T.G.** Optical induction of synaptic plasticity using a light-sensitive channel// Nat. Methods. 2007. Vol. 4. No. 2. Pp. 139–141.

[26] **Gradinaru V., Zhang F., Ramakrishnan C., et al.** Molecular and cellular approaches for diversifying and extending optogenetics// Cell. 2010. Vol. 141. No. 1. Pp. 154–165.

[27] **Berndt A., Yizhar O., Gunaydin L.A., et al.** Bi-stable neural state switches// Nat. Neurosci. 2009. Vol. 12. No. 2. Pp. 229–234.

[28] **Bamann C., Gueta R., Kleinlogel S., et al.** Structural guidance of the photocycle of channelrhodopsin-2 by an interhelical hydrogen bond// Biochemistry. 2010. Vol. 49. No. 2. Pp. 267–278.

[29] **Diester I., Kaufman M.T., Mogri M., et al.** An optogenetic toolbox designed for primates// Nat. Neurosci. 2011. Vol. 14. No. 3. Pp. 387–397.

[30] **Yizhar O., Fenno L., Prigge M., et al.** Neocortical excitation/inhibition balance in social dysfunction and information processing// Nature. 2011. Vol. 477. No. 7363. Pp. 171–178.

[31] **Berndt A., Schoenenberger P., Mattis J., et al.** High-efficiency channelrhodopsins for fast neuronal stimulation at low light levels// Proc. Natl. Acad. Sci. 2011. Vol. 108. No. 18. Pp. 7595–7600.

[32] **Lanyi J.K., Oesterhelt D.** Identification of the retinal-binding protein in halorhodopsin// J.

Biol. Chem. 1982. Vol. 257. No. 5. Pp. 2674–2677.

[33] **Scharf B., Engelhard M.** Blue halorhodopsin from Natronobacterium pharaonis: wavelength regulation by anions// Biochemistry. 1994. Vol. 33. No. 21. Pp. 6387–6393.

[34] **Sato M., Kubo M., Aizawa T., et al.** Role of putative anion-binding sites in cytoplasmic and extracellular channels of Natronomonas pharaonis halorhodopsin// Biochemistry. 2005. Vol. 44. No. 12. Pp. 4775–4784.

[35] **Zhang F., Wang L.P., Brauner M., et al.** Multimodal fast optical interrogation of neural circuitry// Nature. 2007. Vol. 446. No. 7136. Pp. 633–639.

[36] **Han X., Boyden E.S.** Multiple-color optical activation, silencing, and desynchronization of neural activity, with single-spike temporal resolution// Plos One. 2007. Vol. 2. No. 3. Pp. e299.

[37] **Gradinaru V., Thompson K.R., Deisseroth K.** eNpHR: a Natronomonas halorhodopsin enhanced for optogenetic applications// Brain Cell Biol. 2008. Vol. 36. No. 1-4. Pp. 129–139.

[38] **Sohal V.S., Zhang F., Yizhar O., Deisseroth K.** Parvalbumin neurons and gamma rhythms enhance cortical circuit performance// Nature. 2009. Vol. 459. No. 7247. Pp. 698–702.

[39] **Busskamp V., Duebel J., Balya D., et al.** Genetic reactivation of cone photoreceptors restores visual responses in retinitis pigmentosa// Science. 2010. Vol. 329. No. 5990. Pp. 413–417.

[40] **Aravanis A.M., Wang L.P., Zhang F., et al.** An optical neural interface: in vivo control of rodent motor cortex with integrated fiberoptic and optogenetic technology// J. Neural Eng. 2007. Vol. 4. No. 3. Pp. 143–156.

[41] **Li X., Gutierrez D.V., Hanson M.G., et al.** Fast noninvasive activation and inhibition of neural and network activity by vertebrate rhodopsin and green algae channelrhodopsin// Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. Vol. 102. No. 49. Pp. 17816–17821.

[42] **Melyan Z., Tarttelin E.E., Bellingham J., et al.** Addition of human melanopsin renders mammalian cells photoresponsive// Nature. 2005. Vol. 433. No. 7027. Pp. 741–745.

[43] **Kim J.M., Hwa J., Garriga P., et al.** Light-driven activation of beta 2-adrenergic receptor signaling by a chimeric rhodopsin containing the beta 2-adrenergic receptor cytoplasmic loops// Biochemistry. 2005. Vol. 44. No. 7. Pp. 2284–2292.

[44] **Bruegmann T., Malan D., Hesse M., et al.** Optogenetic control of heart muscle in vitro and in vivo// Nat. Methods. 2010. Vol. 7. No. 11. Pp. 897–900.

[45] **Артамонов Д.Н., Коржова В.В., Ву Д., и др.** Нарушения синаптической передачи при болезни Хантингтона на кортико-стриатной модели культуры нейронов// Биологические мембраны. 2013. Т. 30. № 4. С. 1–13.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЕРОФЕЕВ Александр Игоревич – *аспирант кафедры медицинской физики, лаборант лаборатории молекулярной нейродегенерации Научно-образовательного центра «Фундаментальные основы медицинских и биомедицинских технологий» (НОЦ ФОМБТ) Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alexandr.erofeew@gmail.com

МАТВЕЕВ Максим Валерьевич – *аспирант кафедры медицинской физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
m.v.matveev@bk.ru

ТЕРЕХИН Станислав Георгиевич – *магистрант кафедры медицинской физики, лаборант лаборатории молекулярной нейродегенерации НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Stasok32@yandex.ru

ЗАХАРОВА Ольга Александровна – *аспирантка кафедры медицинской физики, лаборант лаборатории молекулярной нейродегенерации НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ozakharpba92@gmail.com

ПЛОТНИКОВА Полина Владимировна – *кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной нейродегенерации НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
plopolina@yandex.ru

ВЛАСОВА Ольга Леонардовна – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры медицинской физики, директор НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
olvlasova@yandex.ru

Erofeev A.I., Matveev M.V., Terekhin S.G., Zakharova O.A., Plotnikova P.V., Vlasova O.L. THE NEW METHOD FOR STUDYING NEURONAL ACTIVITY: OPTOGENETICS.

The article is devoted to problems of realization and application of optogenetic methods used to identify reasons of various diseases, to monitor the biochemical processes of cell activity and to study various organisms. The problems of delivery, embedding and monitoring the expression of opsin genes into the cell genome of interest have been considered. In the article, the parameters and properties of various opsins and also the main ways of achievement of precise optical control over cell using opsins were presented. The rules for choosing the parameters of a light beam and the features of its putting were pointed out. The characteristic properties of the different measurement technique and recording the experimental quantities were analyzed and given.

OPTOGENETICS, OPSIN, PHOTOSENSITIVITY, CHANNELRHODOPSIN, HALORHODOPSIN, LENTIVIRUS, TRANSGENIC MOUSE, ACTION POTENTIAL. FIBER

REFERENCES

[1] **E.S. Boyden, F. Zhang, E. Bamberg, et al.,** Millisecond-timescale, genetically targeted optical control of neural activity, Nat. Neurosci. 8 (9) (2005) 1263–1268.

[2] **K. Deisseroth, G. Feng, A.K. Majewska, et al.,** Next-generation optical technologies for illuminating genetically targeted brain circuits, J. Neurosci. 26 (41) (2006) 10380–10386.

[3] **M. Scanziani, M. Häusser**, Electrophysiology in the age of light, Nature. 461 (7266) (2009) 930–939.

[4] **K. Deisseroth**, Controlling the brain with light, Sci. Am. 303 (5) (2010) 48–55.

[5] **K. Deisseroth**, Optogenetics, Nat. Methods. 8 (1) (2011) 26–29.

[6] **F.H. Crick**, Thinking about the brain, Sci. Am. 241 (3) (1979) 219–232.

[7] **D. Oesterhelt, W. Stoeckenius**, Rhodopsin-like protein from the purple membrane of Halobacterium halobium, Nat. New Biol. 233 (39) (1971) 149–152.

[8] **G. Nagel, D. Ollig, M. Fuhrmann, et al.,** Channelrhodopsin-1: a light-gated proton channel in green algae, Science. 296 (5577) (2002) 2395–2398.

[9] **F. Zhang, M. Prigge, F. Beyriere, et al.,** Red-shifted optogenetic excitation: a tool for fast neural control derived from Volvox carteri, Nat. Neurosci. 11 (6) (2008) 631–633.

[10] **L.A. Gunaydin, O. Yizhar, A. Berndt, et al.,** Ultrafast optogenetic control, Nat. Neurosci. 13 (3) (2010) 387–392.

[11] **R.D. Airan, K.R. Thompson, L.E. Fenno, et al.,** Temporally precise in vivo control of intracellular signaling, Nature. 458 (7241) (2009) 1025–1029.

[12] **A.R. Adamantidis, F. Zhang, A.M. Aravanis, et al.,** Neural substrates of awakening probed with optogenetic control of hypocretin neurons, Nature. 450 (7168) (2007) 420–424.

[13] **H.C. Tsai, F. Zhang, A. Adamantidis, et al.,** Phasic firing in dopaminergic neurons is sufficient for behavioral conditioning, Science. 324 (5930) (2009) 1080–1084.

[14] **V. Gradinaru, M. Mogri, K.R. Thompson, et al.,** Optical deconstruction of parkinsonian neural circuitry, Science. 324 (5925) (2009) 354–359.

[15] **A.V. Kravitz, B.S. Freeze, P.R. Parker, et al.,** Regulation of parkinsonian motor behaviours by optogenetic control of basal ganglia circuitry, Nature. 466 (7306) (2010) 622–626.

[16] **H. Adesnik, M. Scanziani**, Lateral competition for cortical space by layer-specific horizontal circuits, Nature. 464 (7292) (2010) 1155–1160.

[17] **V. Gradinaru, K.R. Thompson, F. Zhang, et**

al., Targeting and readout strategies for fast optical neural control in vitro and in vivo, J. Neurosci. 27 (52) (2007) 14231–1438.

[18] **T.L. Lewis, T. Mao, K. Svoboda, D.B. Arnold**, Myosin-dependent targeting of transmembrane proteins to neuronal dendrites, Nat. Neurosci. 12 (5) (2009) 568–576.

[19] **L. Petreanu, D. Huber, A. Sobczyk, K. Svoboda**, Channelrhodopsin-2-assisted circuit mapping of long-range callosal projections, Nat. Neurosci. 10 (5) (2007) 663–668.

[20] **B.R. Arenkiel, J. Peca, I.G. Davison, et al.,** In vivo light-induced activation of neural circuitry in transgenic mice expressing channelrhodopsin-2, Neuron. 54 (2) (2007) 205–218.

[21] **S. Zhao, C. Cunha, F. Zhang, Q. Liu, B. Gloss**, Improved expression of halorhodopsin for light-induced silencing of neuronal activity, Brain Cell Biol. 36 (1-4) (2008) 141–154.

[22] **G. Nagel, M. Brauner, J.F. Liewald, et al.,** Light activation of channelrhodopsin-2 in excitable cells of Caenorhabditis elegans triggers rapid behavioral responses, Curr. Biol. 15 (24) (2005) 2279–2284.

[23] **F. Zhang, M. Prigge, F. Beyriere, et al.,** Red-shifted optogenetic excitation: a tool for fast neural control derived from Volvox carteri, Nat. Neurosci. 11 (6) (2008) 631–633.

[24] **S. Kleinlogel, K. Feldbauer, R.E. Dempski, et al.,** Ultra light-sensitive and fast neuronal activation with the Ca2+-permeable channelrhodopsin CatCh, Nat. Neurosci. 14 (4) (2011) 513–518.

[25] **Y.P. Zhang, T.G. Oertner**, Optical induction of synaptic plasticity using a light-sensitive channel, Nat. Methods. 4 (2) (2007) 139–141.

[26] **V. Gradinaru, F. Zhang, C. Ramakrishnan, et al.,** Molecular and cellular approaches for diversifying and extending optogenetics, Cell. 141(1) (2010) 154–165.

[27] **A. Berndt, O. Yizhar, L.A. Gunaydin, et al.,** Bi-stable neural state switches, Nat. Neurosci. 12(2) (2009) 229–234.

[28] **C. Bamann, R. Gueta, S. Kleinlogel, et al.,** Structural guidance of the photocycle of channelrhodopsin-2 by an interhelical hydrogen bond, Biochemistry. 49 (2) (2010) 267–278.

[29] **I. Diester, M.T. Kaufman, M. Mogri, et al.,** An optogenetic toolbox designed for primates, Nat. Neurosci. 14 (3) (2011) 387–397.

[30] **O. Yizhar, L. Fenno, M. Prigge, et al.,** Neocortical excitation/inhibition balance in social dysfunction and information processing, Nature. 477(7363) (2011) 171–178.

[31] **A. Berndt, P. Schoenenberger, J. Mattis, et al.,** High-efficiency channelrhodopsins for fast neuronal stimulation at low light levels, Proc. Natl. Acad. Sci. 108 (18) (2011) 7595–7600.

[32] **J.K. Lanyi, D. Oesterhelt**, Identification of the retinal-binding protein in halorhodopsin, J. Biol. Chem. 257 (5) (1982) 2674–2677.

[33] **B. Scharf, M. Engelhard**, Blue halorhodopsin from Natronobacterium pharaonis: wavelength regulation by anions, Biochemistry. 33 (21) (1994) 6387–6393.

[34] **M. Sato, M. Kubo, T. Aizawa, et al.,** Role of putative anion-binding sites in cytoplasmic and extracellular channels of Natronomonas pharaonis halorhodopsin, Biochemistry. 44 (12) (2005) 4775–4784.

[35] **F. Zhang, L.P. Wang, M. Brauner, et al.,** Multimodal fast optical interrogation of neural circuitry, Nature. 446 (7136) (2007) 633–639.

[36] **X. Han, E.S. Boyden**, Multiple-color optical activation, silencing, and desynchronization of neural activity, with single-spike temporal resolution, Plos One. 2 (3) (2007) e299.

[37] **V. Gradinaru, K.R. Thompson, K. Deisseroth**, eNpHR: a Natronomonas halorhodopsin enhanced for optogenetic applications, Brain Cell Biol. 36 (1-4) (2008) 129–139.

[38] **V.S. Sohal, F. Zhang, O. Yizhar, K. Deisseroth,** Parvalbumin neurons and gamma rhythms enhance cortical circuit performance, Nature. 459 (7247) (2009) 698–702.

[39] **V. Busskamp, J. Duebel, D. Balya, et al.,** Genetic reactivation of cone photoreceptors restores visual responses in retinitis pigmentosa, Science. 329(5990) (2010) 413–417.

[40] **A.M. Aravanis, L.P. Wang, F. Zhang, et al.,** An optical neural interface: in vivo control of rodent motor cortex with integrated fiberoptic and optogenetic technology, J. Neural Eng. 4 (3) (2007) 143–156.

[41] **X. Li, D.V. Gutierrez, M.G. Hanson, et al.,** Fast noninvasive activation and inhibition of neural and network activity by vertebrate rhodopsin and green algae channelrhodopsin, Proc. Natl. Acad. Sci. 102 (49) (2005) 17816–17821.

[42] **Z. Melyan, E.E. Tarttelin, J. Bellingham, et al.,** Addition of human melanopsin renders mammalian cells photoresponsive, Nature. 433 (7027) (2005) 741–745.

[43] **J.M. Kim, J. Hwa, P. Garriga, et al.,** Light-driven activation of beta 2-adrenergic receptor signaling by a chimeric rhodopsin containing the beta 2-adrenergic receptor cytoplasmic loops, Biochemistry. 44 (7) (2005) 2284–2292.

[44] **T. Bruegmann, D. Malan, M. Hesse, et al.,** Optogenetic control of heart muscle in vitro and in vivo, Nat. Methods. 7 (11) (2010) 897–900.

[45] **D.N. Artamonov, V.V. Korzhova, D. Vu, et al.,** Violations of synaptic transmission in Huntington's disease in the cortico-striatal neuronal culture models. 30 (4) (2013) 1–13.

THE AUTHORS

EROFEEV Alexander I.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
alexandr.erofeew@gmail.com

MATVEEV Maxim V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation m.v.matveev@bk.ru

TEREKHIN Stanislav G.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation Stasok32@yandex.ru

ZAKHAROVA Olga A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation ozakharpba92@gmail.com

PLOTNIKOVA Polina V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation plopolina@yandex.ru

VLASOVA Olga L.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
olvlasova@yandex.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.8
УДК 577.35

М.В. Матвеев, А.И. Ерофеев, С.Г. Терехин, П.В. Плотникова, К.В. Воробьев, О.Л. Власова

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ИМПЛАНТИРУЕМЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОПТОГЕНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СТИМУЛЯЦИИ ВОЗБУДИМЫХ ТКАНЕЙ

Статья посвящена рассмотрению существующих в настоящее время имплантов, применяемых в оптогенетических экспериментах на лабораторных животных *in vivo*. Приведено краткое описание этапов оптогенетического исследования. Рассмотрены различные варианты исполнения имплантируемых устройств генерации и фиксирования сигналов в возбудимых тканях. Отмечены особенности проведения управляющего сигнала вовнутрь живых тканей. Обсуждены медико-биологические возможности использования оптических световодов для стимуляции возбудимых тканей.

ОПТОГЕНЕТИКА, ИМПЛАНТИРУЕМЫЙ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАССИВ, НЕЙРОСТИМУЛЯЦИЯ, ПОТЕНЦИАЛ ДЕЙСТВИЯ, СВЕТОВОД.

Введение

К возбудимым тканям принято относить нервную, мышечную и железистую. Они способны воспринимать действие раздражителя и отвечать на него переходом в состояние возбуждения. Возбуждение – это генерация потенциала действия, а также его распространение и специфический ответ ткани на этот потенциал, например сокращение, выделение секрета, выделение кванта медиатора. Наиболее сложную из известных систем, способных к возбуждению, представляет собой мозг млекопитающих.

Мозг – это разветвленная сеть взаимосвязанных нейронов, где каждая ячейка работает как нелинейный элемент обработки информации. Расшифровка природных способов обработки сигнала в сложных структурных компонентах мозга требует универсальных методов нейростимуляции и последующей визуализации данных.

Принято считать, что каждая отдельная группа нейронов отвечает за выполнение конкретной элементарной функции. И именно взаимодействие данных системных единиц обеспечивает функционирование всей нейронной сети. До недавнего времени получение экспериментальных данных сводилось, в основном, к исследованию нарушений, появлявшихся при повреждениях определенных участков головного мозга, или к фиксации мозговой активности при выполнении подопытными организмами стереотипных заданий [1].

С точки зрения терапевтического воздействия наиболее часто исследователи использовали электростимуляцию, а также фармакологические препараты [2]. Для активации различных участков мозга в них вживляли электроды. Однако в этом случае действие тока распространялось практически на все недифференцированные группы нейронов (электрод возбуждает все нервные ткани) и, как следствие, очень трудно было локализовать источник генерации той или иной функции. При использовании фармакологических препаратов, способных избирательно ингибировать нервные клетки определенной группы, действие химического вещества существенно отличалось в сторону увеличения длительности по сравнению с естественной стимуляцией [1].

Практическим воплощением принципиально нового подхода к изучению функционирования нейронов головного мозга стала оптогенетика [3]. Это метод нейрофизиологического исследования, образовавшийся на стыке двух стремительно развивающихся научных направлений. Генетическая

составляющая оптогенетических экспериментов обеспечивает формирование светочувствительных ионных каналов в мембранах живых клеток, а оптические устройства и технические приспособления доставляют световое излучение с высокой точностью в заданную область мозга (эксперименты *in vivo*) и воздействуют на клеточные культуры *in vitro*. С течением времени оптогенетические подходы стали все больше применяться к изучению и стимуляции не только клеток мозга, но и других органов, образованных возбудимыми тканями (например, сердечной мышцы) [2].

В данной статье рассмотрены основные элементы технического оснащения оптогенетической лаборатории. Особое внимание уделено проведению светового излучения в глубь нервной ткани головного мозга при проведении длительных исследований на лабораторных животных. Обсуждаются также интересные подходы к имплантированию оптогенетических конструкций и стимуляции мышечной ткани.

Оптогенетический метод исследований

Указанный метод обязательно включает в себя следующие этапы:

Выделение светочувствительных белков (опсинов). Для оптогенетики требуются в первую очередь опсины естественного происхождения или химически модифицированные. Они обеспечивают восприимчивость к световому излучению заданной длины волны и могут служить ионными каналами для поступления катионов или анионов в клетку.

Доставка гена. Гены, кодирующие заданные светочувствительные белки, могут быть доставлены в клетки-мишени путем трансфекции, вирусной трансдукции или создания трансгенных линий лабораторных животных. Использование вирусных векторов для доставки генов позволяет организовать адресную доставку в группу клеток без использования конкретных промоторов (например, в целевую популяцию нейронов), основываясь на их топологической связи [3].

Контролируемое освещение. Управление клеточной активностью с помощью оптогенетического метода зависит от качественно ориентированного в пространстве источника излучения с выверенной по времени подачей света на исследуемый образец. Контроль за временной характеристикой излучения может быть осуществлен благодаря применению высокоскоростного затвора (для постоянного источника), мерцающего с заданной частотой светодиода, или однофотонного лазерного сканирующего микроскопа. В настоящее время применяются источники света в сочетании с оптоволоконным проведением и имплантацией с помощью канюли или миниатюрные светодиоды, погружаемые вовнутрь тканей [3].

Оценка результата воздействия. Эффект от воздействия на светочувствительные белки (опсины) необходимо фиксировать в клетках, тканях и на уровне всего организма в целом. Для снятия мембранного клеточного напряжения применяют имплантируемые погружные электроды. Также для снятия клеточных показателей может использоваться большое количество различных биосенсоров, в том числе генетически кодируемых, основанных на эффекте флуоресценции. Наконец, для оценки модуляции клеточной активности на организм животного в целом, можно применять поведенческие тесты [7].

Один из самых распространенных видов оптогенетических исследований – электрофизиологическая оценка изменения потенциала на мембране возбудимых клеток, так называемый «пэтч-кламп» (patch-clamp). Так, в нейронах деполяризация мембраны приводит к активации переходных электрических сигналов (потенциалов действия), которые являются основой нейронной связи. И наоборот, гиперполяризация мембраны нервной клетки приводит к ингибированию этих сигналов. Управление «переключателем», который запускает эти процессы, позволяет нейрофизиологам изучать, как нейроны функционально связаны друг с другом и с соседними группами клеток, а также как формируется нейронная схема управления поведением [3, 4].

Соответственно, при трансгенной экспрессии светочувствительных белков, изменяющих мембранный потенциал в нейронах, свет используется в качестве «переключателя», регулирующего включение,

т. е. запуск потенциала, и выключение-ингибирование возбуждения. Первый подход заключается в использовании химически модифицированных, так называемых «клеточных» лигандов, которые становятся активными после стимуляции световым излучением и формируют трансгенные световые рецепторы. Лиганды также могут быть привязаны к рецепторам с помощью светочувствительных соединений; последние действуют в качестве оптических переключателей. В обоих случаях растворимые или привязные лиганды должны быть введены в клетки или ткани, чтобы сделать их светочувствительными.

Генерация и проведение светового излучения в нервные ткани

Изначально в ранних опытах свет от лазера или светодиодного источника передавался по оптическому волокну на клеточную культуру нейронов, отрезок ткани или непосредственно в головной мозг фиксированного или свободно движущегося животного (мыши, крысы или обезьяны) [3]. Со временем, по мере увеличения количества разноплановых экспериментов, эта простая оптическая линия превратилась в более сложную схему волоконно-оптических устройств.

Теперь эта развитая сеть, помимо источника излучения и оптического волокна, может включать в себя (в случае с экспериментами *in vivo*) оптические разветвители, сумматоры, поворотные шарниры для экспериментов со свободно перемещающимися лабораторными животными, различные в своем исполнении волоконно-оптические световоды, а также канюли, имплантируемые в ткани мозга. Все это определяет широкий круг задач и вариабельность оптогенетической методики [10].

Крайне важным преимуществом оптогенетического метода исследований является его избирательность в задаче воздействия на конкретную область мозга или группу нейронов, а также быстродействие в задаче «стимул-результат». Временны*е* разрешения с точностью до миллисекунд позволяют проводить эксперименты со скоростью биологического ответа живых клеток, например при определении роли конкретных действий исследовательских моделей в нейронах [3].

Отставание даже на несколько тысячных секунды в режиме воздействия на нейрон может иногда полностью трансформировать ответный сигнал, действующий на остальную часть нервной системы. Оптогенетика обеспечила качественный скачок в отношении временн*о*й точности традиционных манипуляций, которые применяют для исследования роли конкретных генов в клетках для изолирования или усиления функций, ответственных за изменения в этих генах. Такие манипуляции протекают довольно медленно (от нескольких часов или дней до нескольких месяцев [7]).

Важным фактором следует также считать быстродействие метода, которое идет в комплексе с оптическим управлением и снятием экспериментальных данных. Отличительным признаком оптогенетики является введение быстрых, легкоактивируемых каналов и ферментов, которые позволяют проводить точное манипулирование электрическими и биохимическими событиями в клетке [1].

В целом видеоптогенетический комплекс доставки светового излучения в ткани головного мозга лабораторного животного обеспечивает следующие функции:

генерация и управление световым излучением;

модификация/фильтрация светового излучения;

проведение светового излучения в ткани/клеточные культуры.

Пример блок-схемы оптогенетического комплекса представлен на рис. 1 (этот и три следующих рисунка созданы по данным работы [13]).

Оптогенетический метод использует свет для запуска активности генетически измененных, возбудимых светочувствительных клеток. Метод уже вышел из той ранней стадии, когда действие непрерывного излучения синего света, посланного по оптическому волокну в мозг мыши, вызывало широкий научный интерес. Теперь даже простейшие оптогенетические эксперименты требуют программируемых импульсных генераторов для модуляции светодиодного или лазерного излучения и создания высококачественного управляемого светового импульса [2].

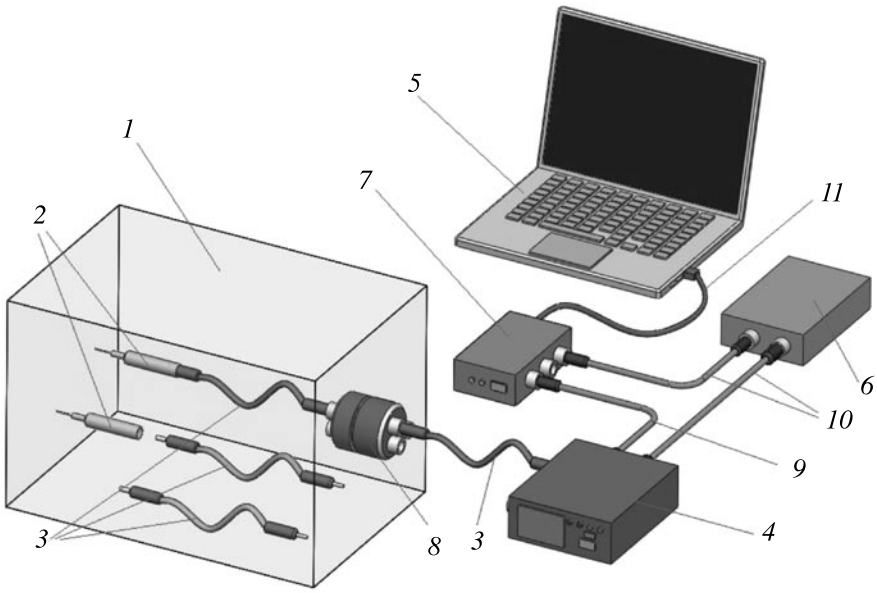


Рис. 1. Пример блок-схемы оптогенетического комплекса генерации и подачи светового излучения:
1 – бокс для лабораторных животных, *2* – имплантируемые канюли, *3* – световоды, *4* – светодиодный источник излучения, *5* – компьютер со специализированным программным обеспечением, *6* – блок питания, *7* – драйвер управления светодиодами, *8* – ротационный узел сопряжения световодов, *9* – *11* – кабели подачи питания, сопряжения с компьютером (USB) и соединительный

Параметры последовательности импульсов и их генерация контролируются с помощью графического интерфейса компьютера либо ручным переключением режимов.

Программируемые драйверы управления светодиодами обеспечивают настройку значений постоянного тока для одного или нескольких отдельных светодиодов либо кластера, состоящего из нескольких диодов, объединенных в одном выходном волокне. Каждый канал управляется автономно (вручную в режимах CW-, внешней TTL- или аналоговой типов модуляции) либо посредством программного обеспечения, установленного на компьютер.

Такие источники, как светодиоды или лазерные диоды, хорошо подходят для прямой модуляции светового импульса, в то время как твердотельные лазеры с диодной накачкой требуют внешней модуляции через механические затворы (с программным управлением) или акустооптические модуляторы (вследствие дифракции светового излучения на решетке, в результате пространственной модуляции показателя преломления акустической волной) [4].

Проведение светового излучения в ткани

Изучение функций мозга требует нейронных интерфейсов, которые могут записывать и стимулировать мозг с высокой пространственно-временной точностью. Большинство исследователей, применяющих в своих экспериментах оптогенетическую методику в лабораторных условиях на животных *in vivo*, в настоящее время используют оптическое волокно, направляемое через имплантируемую канюлю. Однако существуют ограничения данного способа, значительно влияющие на ход эксперимента: повреждение ткани головного мозга при повторном введении оптического волокна, потенциальное повреждение волокна внутри имплантата и точность позиционирования канюли внутри головного мозга животного. На рис. 2,*а* показано схематическое изображение такого имплантата с оптоволоконным световодом [7, 13].

Имплантируемые световоды могут иметь тупой либо заостренный наконечник. Конусовидные наконечники облегчают проникновение в ткани, обеспечивая сферическое

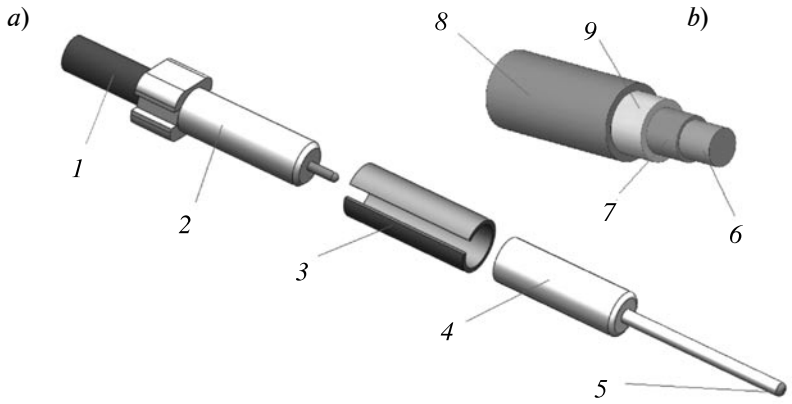


Рис. 2. Схематическое изображение имплантируемой канюли (*a*) и оптического волокна (*b*, *1*): *2* – соединительный штекер; *3* – фиксирующее кольцо; *4* – оптическая канюля; *5* – имплантируемый наконечник; *6*, *7* – жила и оболочка световода; *8* – буфер; *9* – рубашка

свечение высокой интенсивности. Несколько световодов могут быть объединены в одной канюле в виде массива выходных имплантируемых наконечников, каждый из которых имеет возможность отдельной подачи излучения заданных параметров [13].

Световое излучение подается через оптическое волокно (рис. 2, *b*) в зону имплантации. Используются как одно-, так и многомодовые световоды.

Может также применяться *Y*-образный волоконно-оптический кабель для одновременной световой стимуляции двух зон головного мозга подопытного животного.

Оптический кабель подключен к выходному каналу источника излучения и входному порту поворотного шарнира. Две ветви волокна заканчиваются циркониевыми наконечниками для подключения к волокну канюли, имплантируемой в голову животного. Эксперименты на свободно перемещающихся лабораторных животных сопряжены с серьезными требованиями к поддержанию целостности оптического волокна. Для этого применяются соединительные поворотные шарниры. Вращение шарнира обеспечивается высокоточными подшипниками, а передача излучения от соединяемых световодов за счет системы линз. Дополнительная фиксация ограничивает изгиб и скручивание оптоволокна. Шарниры также позволяют соединение и отведение нескольких кабелей согласно требованиям эксперимента. Также возможно разделение излучения по интенсивности или длине волны от одного входного волокна к нескольким отведениям [7].

Встречаются гибридные поворотные устройства, фиксирующие не только оптическое волокно, но и электрический кабель, применяемый в электрофизиологической стимуляции или при снятии ответного сигнала, а также трубки для подачи фармакологических растворов.

Гибридные имплантируемые канюли

Одним из преимуществ метода имплантации оптического волокна в экспериментах *in vivo* является возможность беспрепятственного сочетания оптогенетического метода с другими видами исследований. При комбинации различных методов мониторинга деятельности возбудимых клеток очевидна необходимость объединения имплантируемых наконечников в компактном исполнении. Помимо единовременного применения группы световодов с разными параметрами излучения и имплантируемых устройств снятия экспериментальных данных, оптогенетический метод позволяет также выполнять электростимуляцию тканей мозга, введение фармакологических препаратов и жидкостей, забор исследовательского материала.

Так например, некоторые оптогенетические эксперименты требуют введения вирусного материала для процесса формирования светочувствительных белков

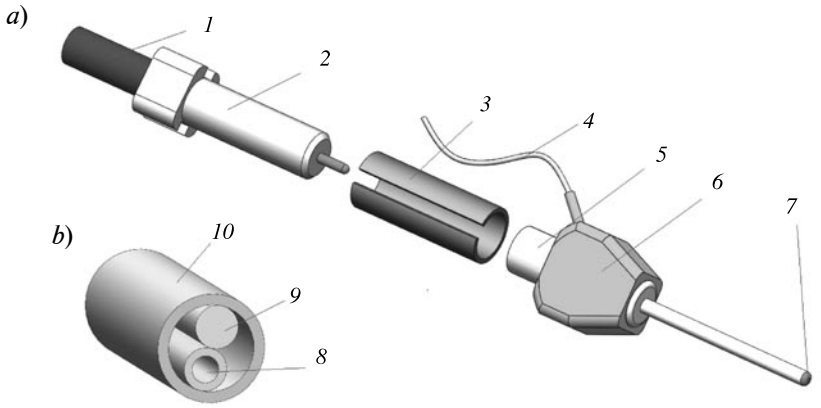


Рис. 3. Схематическое изображение имплантируемой канюли сочетанной подачи жидкости и светового излучения в зону исследования (*a*), а также изображение имплантируемого наконечника (*b*, *7*):
1, *9* – оптические волокна, *2* –соединительный штекер, *3* – фиксирующее кольцо, *4* – трубка подачи жидкости, *5* – оптическая канюля, *6* – втулка-объединитель, *8* – трубка подвода жидкости, *10* – рубашка

в целевых клетках и последующее освещение через наконечник оптического волокна. Если это реализовывать как двухэтапный процесс с применением двух различных имплантируемых устройств, то точность эксперимента может быть нарушена. В этом случае широко применяют гибридные канюли, проводящие оптическое волокно совместно с трубкой подачи жидкости (рис. 3), что обеспечивает большую вероятность освещения инфицированных клеток [2].

Для смешанных оптогенетических опытов с применением хронической электрофизиологической стимуляции на свободно перемещающихся лабораторных животных используются имплантируемые канюли, объединяющие оптическое волокно и вживляемый электрод. Данная конфигурация обеспечивает одномоментный и точечный подвод воздействующих рабочих органов в зону эксперимента [8]. Простейший вариант подобной канюли представлен на рис. 4.

Оптическое волокно и провод объединяются с помощью соединительной втулки *8* в единый имплантируемый наконечник *9*. Оптический (*2*) и электрический (*3*) контакты с соответствующими цели эксперимента выходными параметрами подводятся

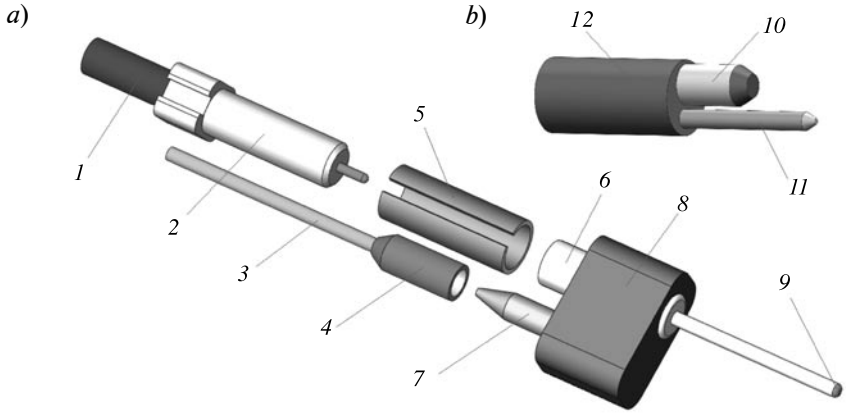


Рис. 4. Схематическое изображение имплантируемой канюли оптической и электрофизиологической стимуляции нервных клеток (*a*), а также изображение имплантируемого наконечника (*b*, *9*):
1, *10* – оптические волокна; *2* – соединительный штекер; *3* – провод электрический; *4* – фиксатор провода электрода; *5* – фиксирующее кольцо;*6* – оптическая канюля; *7*, *11* – электроды; *8* – соединительная втулка; *12* – рубашка

к втулке и фиксируются на ней прижимными кольцами *4*, *5*. Наконечник *9* устройства вводится в ткани головного мозга лабораторного животного.

Имплантируемые оптико-электродные массивы

Интересен также механизм одновременной подачи светового излучения и считывание данных с использованием так называемого оптрода – устройства, заключающего в себе оптический стимулятор (стеклянный световод диаметром 100 – 120 мкм) и изолированный стеклом платиновый или вольфрамовый микроэлектрод (диаметром 60 – 80 мкм). Оптрод позволяет производить регистрацию электрической активности в оптогенетических экспериментах. Подобная комбинация с несколькими микроэлектродами позволяет регистрировать активность сразу нескольких нейронов в зоне воздействия источника света. При этом минимизирован эффект от светорассеяния внутри ткани и рассогласование положений источника света и детектора, фиксирующего показатели возбуждения/ингибирования нейронов [1].

Совершенствование конструкции имплантируемых канюль и электродов, их минимизация и объединение в едином устройстве позволили обеспечить снятие пространственно-временного «рисунка» световой активации, или ингибирования группы нейронов. При этом устройство может быть помещено в специфические области коры или подкорковых структур головного мозга свободно передвигающегося животного в опытах *in vivo* [9].

Имплантат состоит из конического коаксиального оптического волновода (оптрода), интегрированного вовнутрь имплантируемого массива электродов (Multi-ElectrodeArray–MEA) для снятия экспериментальных данных (рис. 5) [9, 11,12].

Важной функцией оптоэлектродного массива является возможность изучения пространственно-временного распространения оптически сгенерированной волны возбуждения [12].

Наконечник световода и электродов скошен для меньшей травматизации нейронов в зоне имплантации. Конфигурация электродного массива, а также количество оптических световодов и их параметры могут меняться согласно условиям эксперимента.

Другие медико-биологические возможности использования оптических световодов для стимуляции возбудимых тканей

Скелетные мышцы функционируют как моторные единицы, каждая из которых состоит из отдельного нервного волокна и иннервируемых им мышечных волокон. Подобная система нейромышечных компар-

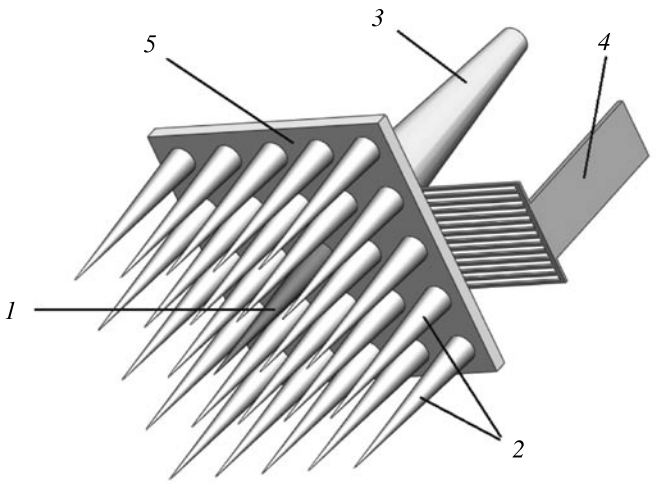


Рис. 5. Схематическое изображение имплантируемого оптико-электродного массива:
1 – интегрированный оптрод, *2* – зубцы электродов, *3* – оптогенетический управляющий сигнал, *4* – многоканальная электрическая запись данных, *5* – тело массива

тментов обеспечивает высокую степень защищенности всей системы и, в то же время, дает исследователям возможность использовать эту относительную автономность единиц для научных и диагностических целей.

Подобные единицы могут иметь разные размеры: от отдельных тонких нервных волокон, иннервирующих несколько мышечных волокон, до толстых, которые могут иннервировать несколько тысяч мышечных волокон. Быстро сокращающиеся волокна необходимы для мощных атлетических движений, таких как бег, но они быстро устают, так как питаются ограниченными запасами первичного топлива – гликогена. Их более миниатюрные, медленно сокращающиеся аналоги, медленно «сжигающие свое топливо», имеют решающее значение для тонких движений, таких как шитье или рисование, а также для точно настраиваемых, более мощных движений.

При травмах или инфекционных нервно-мышечных поражениях огромное значение имеют попытки восстановить потерянную двигательную функцию. Для этого обычно используют программируемые последовательности электрических импульсов. Более крупные нервные волокна более чувствительны к электрической стимуляции, и поэтому мышцы имеют тенденцию сокращаться в неправильном порядке: сначала крупные, быстро сокращающиеся волокна, а затем мелкие, медленно сокращающиеся. Это приводит к судорожным движениям, вследствие чего быстро наступает усталость. Использование оптических методов стимуляции, в частности имплантируемых оптико-электродных массивов, описанных выше, создает возможность для глубокого проникновения света в нерв и гарантирует, что все волокна, составляющие нерв, будут получать адекватную стимуляцию короткими импульсами от светодиодов. Таким образом, данная стимуляция будет приводить к правильному порядку сокращения мышечных волокон, включая сокращения, подобные тем, которые происходят в нормальных условиях [5].

В долгосрочной перспективе этот метод может найти клиническое применение, если будет найден безопасный способ введения в геном человека генов, кодирующих светочувствительные белки, которые будут находиться на поверхности нервов.

Представляется перспективным разработка тест-системы, включающей нервно-мышечные тканевые блоки, культивируемые *in vitro*, которые позволят оценить степень иннервации мышечной группы при оптической стимуляции оптико-электродными массивами. При этом наибольший интерес в таком случае вызывает возможность перехода от 2D-картирования, которое обеспечивается площадью используемого массива электродов, к 3D-картированию образца ткани. Такой метод возможен при использовании зафиксированных на подложке живых образцов ткани и нескольких оптико-электродных массивов, присоединенных к разным участкам исследуемого фрагмента.

Представляет также большой интерес возможность трансфекции генов, кодирующих опсины, в клетки поперечнополосатой мышечной ткани. Это позволит непосредственно возбуждать клетки мышц, минуя стимуляцию нервных клеток. Существенная сложность в данном направлении связана с тем, что у позвоночных животных ретиналь отделяется от опсина и диффундирует в другие клетки, например в клетки эпителия сетчатки глаза. У беспозвоночных особей иначе: у них хромофор остается на месте и способен к повторным трансформациям из цис- в трансформу, не отделяясь от опсина. Интересной моделью в данном случае может служить южноафриканская шпорцевая лягушка (*Xenopuslaevis*), ее меланопсин напоминает в этом отношении опсин беспозвоночных и в большей степени подходит для экспериментов [6].

Заключение

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить качественный рост технического обеспечения оптогенетических исследований и терапевтических воздействий. Широкое распространение метода, вызванное его отличительной простотой и универсальностью, позволяет надеяться на последующее совершенствование аппаратной составляющей оптогенетики. Публикуются статьи с описаниями модификаций

оборудования под конкретные исследовательские и клинические задачи. Также довольно широко представлены компании, производящие необходимые оптические установки, программное обеспечение, отдельные узлы и комплектующие для модульного оснащения лабораторий.

В данной статье кратко изложены основные особенности генерации и проведения светового излучения в возбудимые ткани исследуемых лабораторных животных. На сегодняшний день нет единого решения проблемы обеспечения точности имплантации и подачи света в глубь тканей. Действительно, данная операция, если учитывать сравнительно небольшое поле введения имплантата и широкий круг задач экспериментальных вмешательств, требует как применения нескольких рабочих имплантатов, так и точности их позиционирования в тканях. Решение подобных задач и является предметом дальнейших научных поисков коллектива авторов статьи.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией молекулярной нейродегенерации (ЛМН), доктору биологических наук, именному профессору им. Карла и Гортензии Томсен в области исследования болезни Альцгеймера, профессору И.Б. Безпрозванному, а также всему коллективу ЛМН СПбПУ за консультации и помощь в проведении исследований.

Работа в части постановки и отработки оптогенетических методик поддержана грантом Российского научного фонда № 14-25-0024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Pastrana E.** Optogenetics: controlling cell function with light// Nature Methods. 2011. Vol. 8. No. 1. Pp. 24–25.

[2] **Deisseroth K.** Optogenetics // Nature Methods. 2011. Vol. 8. No. 1. Pp. 26–29.

[3] **Sparta D.R., Stamatakis A.M., Phillips J.L., et al.** Construction of implantable optical fibers for long-term optogenetic manipulation of neural circuits// Nature Protocols. 2012. Vol. 7. No. 1. Pp. 12–23.

[4] **Deisseroth K., Schnitzer M.J.** Engineering approaches to illuminating brain structure and dynamics// Neuron. 2013. Vol. 30. Pp. 568–577.

[5] **Aravanis A.M., Wang L.P., Zhang F., et al.** An optical neural interface: in vivo control of rodent motor cortex with integrated fiberoptic and optogenetic technology// Neural Eng. 2007. Vol. 4. No. 1. Pp. 143–156.

[6] **Yizhar O., Fenno L.E., Davidson T.J., et al.** Optogenetics in neural systems: neuron primer // Neuron. 2011. Vol. 72. No. 1. Pp. 9 – 34.

[7] Optogenetic hardware catalog // Каталог лабораторного оборудования. 2014. № 8.3. 74 с. URL: http://lymyth.com/Resources/ Lymyth_Doric_ Optogenetics-83.pdf (дата обращения 22.06.2015).

[8] **Anikeeva P., Andalman A.S., Witten I., et al.** Optetrode: a multichannel readout for optogenetic control in freely moving mice// Nature Neuroscience. 2012. Vol. 15. No.1. Pp. 163–170.

[9] **Wang J., Wagner F., Borton D.A., et al.** Integrated device for combined optical neuromodulation and electrical recording for chronic in vivo applications// Neural Eng. 2012. Vol. 9. No.1. Pp. 1–14.

[10] **Zhang F., Gradinaru V., Adamantidis A.R., et al.** Optogenetic interrogation of neural circuits: technology for probing mammalian brain structures// Nature Protocols. 2010. Vol. 5. No. 3. Pp. 439–456.

[11] **Zhang J., Laiwalla F., Kim J.A., et al.** Integrated device for optical stimulation and spatiotemporal electrical recording of neural activity in light-sensitized brain tissue // Neural Eng. 2009. Vol. 5. No. 1. Pp. 1–13.

[12] **Llewellyn M.E., Thompson K.R., Deisseroth K., Delp S.L.** Orderly recruitment of motor units under optical control in vivo// Nature Medicine. 2010. Vol. 16. No. 10. Pp. 1161–1165.

[13] **Newman L.A., Walker M.T., Brown R.L., et al.** Melanopsin forms a functional short-wavelength photopigment // Biochemistry. 2003. Vol. 42. No.1. Pp. 34–38.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАТВЕЕВ Максим Валерьевич – *аспирант кафедры медицинской физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

m.v.matveev@bk.ru

ЕРОФЕЕВ Александр Игоревич – *аспирант кафедры медицинской физики, лаборант лаборатории молекулярной нейродегенерации Научно-образовательного центра «Фундаментальные основы медицинских и биомедицинских технологий» (НОЦ ФОМБТ) Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alexandr.erofeew@gmail.com

ТЕРЕХИН Станислав Георгиевич – *магистрант кафедры медицинской физики, лаборант лаборатории молекулярной нейродегенерации НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Stasok32@yandex.ru

ПЛОТНИКОВА Полина Владимировна – *кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной нейродегенерации НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
plopolina@yandex.ru

ВОРОБЬЕВ Константин Владимирович – *доктор биологических наук, профессор кафедры медицинской физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
landl4@ya.ru

ВЛАСОВА Ольга Леонардовна – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры медицинской физики, директор НОЦ ФОМБТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
olvlasova@yandex.ru

Matveev M.V., Erofeev A.I., Terekhin S.G., Plotnikova P.V., Vorobyov K.V., Vlasova O.L. IMPLANABLE DEVICES FOR OPTOGENETIC STUDIES AND STIMULATION OF EXCITABLE TISSUE.

The article deals with currently available implants used in optogenetic experiments on laboratory animals in vivo. We present a brief description of the optogenetic investigation stages. Various types of the implantable devices generating and recording signals in excitable tissues have been considered. The features of the control signal transduction inside living tissues were analyzed. We discussed the possibility of medical and biological use of optical fibers to excitable tissues stimulation. Then we proposed a device of an implantable optical electrode system for scanning and controlling the bioelectric parameters. The device can be used in medical diagnostics, prosthetics, myostimulation, neurostimulation and cardioacceleration, for instance, at the neurological and rehabilitation medical institutions. With this in mind an attempt will be made to make special combined microelectrode arrays to implant them into living tissue. The arrays should be able to change their profile according to the implantation-area contour and biophysical features of the substrate surface. It is necessary to provide a point generation and layer-by-layer scanning of excitation pulse through integration of individual microelectrode arrays into a single test-system.

OPTOGENETICS, IMPLANABLE OPTOELECTRODE ARRAY, NEUROSTIMULATION, ACTION POTENTIAL, OPTICAL FIBER.

REFERENCES

[1] **E. Pastrana,** Optogenetics: controlling cell function with light, Nature Methods. 8 (2011) 24–25.

[2] **K. Deisseroth,** Optogenetics, Nature Methods. 8 (1) (2011) 26–29.

[3] **D.R. Sparta, A.M. Stamatakis, J.L. Phillips, et al.,** Construction of implantable optical fibers

for long-term optogenetic manipulation of neural circuits, Nature Protocols. 7(1) (2012) 12–23.

[4] **K. Deisseroth, M.J. Schnitzer,** Engineering Approaches to Illuminating Brain Structure and Dynamics, Neuron. 30(1) (2013) 568–577.

[5] **A.M. Aravanis, L.P. Wang, F. Zhang, et al.,** An optical neural interface: in vivo control of rodent motor cortex with integrated fiberoptic and optogenetic technology, Neural Eng. 4(1) (2007) 143–156.

[6] **O. Yizhar, L.E. Fenno, T.J. Davidson,** Optogenetics in Neural Systems: Neuron Primer, Neuron. 72 (1) (2011) 9–34.

[7] Optogenetic hardware catalog // Laboratory devices. 2014. № 8.3. 74 pp. [Internet resource] URL: http://lymyth.com/Resources/ Lymyth_Doric_ Optogenetics-83.pdf (data of review 22.06.2015).

[8] **P. Anikeeva, A.S. Andalman, I. Witten, et al.,** Optetrode: a multichannel readout for optogenetic control in freely moving mice, Nature Neuroscience. 15(1) (2011) 163–170.

[9] **J. Wang, F. Wagner, D. Borton A., et al.,** Integrated device for combined optical neuromodulation and electrical recording for chronic in vivo applications, Neural Eng. 9(1) (2012) 1–14.

[10] **F. Zhang, V. Gradinaru, A.R. Adamantidis, et al.,** Optogenetic interrogation of neural circuits: technology for probing mammalian brain structures, Nature Protoc. 5(3) (2010) 439–456.

[11] **J. Zhang, F. Laiwalla, J.A. Kim, et al.,** Integrated device for optical stimulation and spatiotemporal electrical recording of neural activity in light-sensitized brain tissue, Neural Eng. 5(1) (2009) 1–13.

[12] **M.E. Llewellyn, K.R. Thompson, K. Deisseroth, S.L. Delp,** Orderly recruitment of motor units under optical control in vivo, Nature Medicine. 16(1) (2011) 1161–1165.

[13] **L.A. Newman, M.T. Walker, R.L. Brown, et al.,** Melanopsinforms a functionalshort-wavelengthphotopigment, Biochemistry. 42(44) (2003) 34–38.

THE AUTHORS

MATVEEV Maxim V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
m.v.matveev@bk.ru

EROFEEV Alexander I.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
alexandr.erofeew@gmail.com

TEREKHIN Stanislav G.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation Stasok32@yandex.ru

PLOTNIKOVA Polina V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation plopolina@yandex.ru

VOROBYOV Konstantin V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
landl4@ya.ru

VLASOVA Olga L.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
olvlasova@yandex.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.9
УДК 538.9, 576.08

А.О. Дробинцева [1,2], Л.Б. Матюшкин [2], О.А. Александрова [2], П.Д. Дробинцев [3], И.М. Кветной [1,2], Д.С. Мазинг [2], В.А. Мошников [2,3], В.О. Полякова [1,2], С.Ф. Мусихин [3,2]

[1] Научно-исследовательский институт акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта, г. Санкт-Петербург;
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина);
[3] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, ZnSe:Mn И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МОРФОЛОГИЮ КЛЕТОК

С целью применения в качестве контрастного вещества для биоизображений в работе были синтезированы коллоидные квантовые точки (КТ) CdSe и ZnSe:Mn. Синтез КТ осуществлен в водном растворе. Данные соединения представляют собой флуоресцентные полупроводниковые наночастицы, которые рассматриваются как перспективные флуорофоры и могут служить важнейшим инструментом исследования в биологии и медицине; с их помощью можно выделять проблемные области биологических тканей и отдельных клеток. Исследована возможность их применения для обследования человеческого организма. Для этого изучены морфологические изменения клеток при взаимодействии с квантовыми точками CdSe/L-Cys и ZnSe:Mn/МПК, проведена оценка цитотоксичности CdSe/L-Cys на линию карциномы молочной железы. Полученные результаты можно рассматривать как обнадеживающие.

КВАНТОВАЯ ТОЧКА, НАНОЧАСТИЦА, СТАБИЛЬНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ, КОНФОКАЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ.

Введение

В последнее десятилетие методы, основанные на использовании флуоресцентных меток (иммунохимические тест-методы, визуализация тканей, отслеживание лекарств в организме и т. п.), получили огромную популярность. Таким образом, флуорофоры стали одним из важнейших инструментов исследования. Наиболее перспективными являются флуоресцентные полупроводниковые наночастицы – квантовые точки (КТ) [1, 2].

КТ имеют ряд уникальных свойств, например высокий коэффициент поглощения (в 10 – 100 раз выше, чем у органических красителей) и высокий квантовый выход (до 90 %), что дает исключительную яркость свечения этих нанокристаллов. Для КТ характерны относительно широкий спектр оптического поглощения, одновременно узкий и симметричный спектр флуоресценции (полуширина пика составляет примерно 25–40 нм), а также значительная величина стоксовского сдвига. Поскольку КТ можно инициировать светом любой длины волны, но меньшей, чем длина волны их флуоресценции, этот широкий спектр возбуждения позволяет возбуждать различные КТ монохроматическим светом с длиной волны, значительно удаленной (>100 нм) от длин волн их флуоресценции [3].

Цитотоксическое действие КТ определяется в основном четырьмя факторами:

наличием в их составе ионов тяжелых металлов;

способностью генерировать активные формы кислорода (АФК);

коллоидной нестабильностью;

неспецифическим взаимодействием с биологическими молекулами [4, 5].

Экспериментально было показано, что КТ проявляют достаточно высокую токсичность [6 – 8]. Это обусловлено тем, что в их состав входят токсичные элементы (ионы тяжелых металлов). Решение проблемы снижения цитотоксичности имеет два аспекта: подбор материала ядра и защита покрывающей его оболочки. В первом случае получают КТ на основе широкозонных материалов – сульфида и селенида цинка (ZnS и ZnSe), легирование которых позволяет получить материал, обладающий флуоресценцией в видимой области спектра. Второй аспект решения проблемы состоит в блокировании поверхности за счет создания вокруг частицы плотной инертной оболочки (например, из диоксида кремния) [9]. Пока КТ покрыты белковой или биосовместимой полимерной оболочкой, они не токсичны для клеток организма. Но поскольку КТ способны оставаться в организме длительное время и накапливаться, безопасность их применения должна тщательно проверяться в ходе многочисленных экспериментов [10, 11].

В ряде исследований было установлено, что за счет уникальных свойств КТ (в частности, многоцветность при облучении одним лазерным лучом, большая интенсивность свечения и стабильность свойств при хранении) их применение в биомедицинских исследованиях на сегодняшний день является перспективным. Например, в работе Е.П. Рафаловской-Орловской и коллег [12] было установлено, что полученные конъюгаты антител с флуоресцирующими наночастицами сохраняют способность к окраске срезов в течение четырех месяцев, а препараты, окрашенные этими конъюгатами, пригодны для ретроспективного анализа в течение полугода. Что же касается других препаратов, окрашенных конъюгатами антител с Alexa-Fluor 488, то уже через неделю на них не наблюдается флуоресценции.

Объекты и методы исследования

В качестве квантовых точек в работе исследованы наночастицы селенида кадмия, покрытые L-цистеином (CdSe/L-Cys), и наночастицы селенида цинка, легированного марганцем, которые покрыты меркаптопропионовой кислотой (ZnSe:Mn/МПК).

Синтез наночастиц CdSe/L-Cys проводился в водной среде. В качестве источника селена использовался гидроселенид натрия NaHSe, который синтезировали непосредственно перед экспериментом по реакции

$$4\ NaBH_4 + 2\ Se + 7\ H_2O \rightarrow 2\ NaHSe + \\ + Na_2B_4O_7 + 14\ H_2.$$

После окончания синтеза раствор гидроселенида хранили в атмосфере азота вплоть до момента впрыскивания в прекурсорный раствор кадмия. В качестве источника кадмия использовался его хлорид, который насыщали гидроксидом натрия до pH = 9 для депротонирования L-цистеина. Мольное отношение компонентов

$$L\text{-}Cys/Cd^{2+}/S^{2-} = 40 : 10 : 1.$$

Раствор источника селена был инжектирован в прекурсорный раствор кадмия при комнатной температуре и медленно нагрет до 95 °C, после чего выдержан в течение получаса. Наночастицы очищали центрифугированием исходного раствора с изопропиловым спиртом в соотношении одна часть раствора на две части изопропилового спирта. Для восстановления серных связей на 1200 мкл раствора добавлялось 5 мг $NaBH_4$. Полученные таким образом образцы обладали оранжево-красной люминесценцией.

Для оценки стабильности квантовых точек CdSe/L-Cys в буферных растворах были проведены эксперименты с добавлением КТ в концентрации 17,5 мкМ/мл в следующие растворы: фосфатно-солевой буфер, pH = 7,5 (БИОЛОТ), Wash buffer, pH = 8,0 (Dako) и Tris buffer, pH = 5,0 (Sigma). Через 60 мин отбирали аликвоты растворов, наносили на предметное стекло, высушивали и наблюдали флуоресценцию с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus FV 1000 (длина волны лазерного возбуждения – 405 нм).

Оценку интенсивности флуоресценции образцов CdSe/L-Cys и ZnSe:Mn/МПК в сравнении с органическими флуорофорами проводили следующим образом: на предметное стекло добавляли по 15 мкл флуоро-

фора и смешивали с монтирующей средой Fluorescence Mounting Medium (Dako), препятствующей кристаллизации и обесцвечиванию флуорофоров, сверху накладывали покровное стекло и подвергали ультрафиолетовому облучению (использовали ртутную лампу Mercury Vapor Short Arc, 120 Вт) интенсивностью 25 %, в течение 120 мин. При наблюдении люминесценции использовали флуоресцентный фильтр Niba (для УФ-излучения). Через каждые 15 мин проводили сканирование образца при одинаковой интенсивности лазерного пучка. Образец с КТ облучали лазером 405 нм, FITC – 488 нм, и Alexa Fluor 559–568 нм. Далее в программе FluoView 10 производилось измерение средней интенсивности флуоресценции в относительных единицах.

Исследование морфологических изменений проводилось на линии клеток нормального эндометрия человека. Выделения клеток проводилось из кусочков эндометрия человеческого организма, взятых при проведении лапароскопического исследования. На ранних пассажах объект представлял собой гетерогенную популяцию клеток, состоящую из фибробластоподобных и эпителиальных клеток. Культивирование клеток осуществлялось в среде DMEM/F12 в присутствии 10 %-ой эмбриональной сыворотки телят (ЭТС), 2мМ глютамина, смеси антибиотиков при 37 °С во влажной атмосфере 5% CO_2. Клетки растили до 60 – 70% монослоя, затем добавляли КТ в наибольшей концентрации 17,5 мкМ/мл и инкубировали 24 ч, после чего клетки были отмыты фосфатно-солевым буфером, фиксированы 4%-м параформальдегидом и окрашены гематоксилином-эозином для исследования морфологии под световым микроскопом Olympus BX46.

Оценка цитотоксического эффекта КТ селенида кадмия

Цитотоксичность квантовых точек CdSe/L-Cys оценивали на двух культурах клеток. Первая культура – постоянная клеточная линия ZR-75-1 (карцинома молочной железы), вторая – нормальные мононуклеарные лимфоциты (МНК) человека.

Клеточная линия ZR-75-1 получена из «Российской коллекции клеточных культур» (Институт цитологии РАН). МНК получены от здоровой женщины 29 лет и выделены в градиенте плотности фиколла.

Для оценки цитотоксического действия КТ селенида кадмия в клеточной линии ZR-75-1, через 1, 3, 18 и 24 ч после введения раствора КТ определяли индукцию апоптоза клеток методом фиксированного окрашивания пропидием йодидом (PI), который окрашивает ядра клеток с нарушенной структурой цитоплазматической мембраны. В качестве контроля к культурам клеток добавлялся фосфатно-солевой буфер (PBS) в тех же объемах. В питательную среду добавляли образцы квантовых точек по 1, 10 и 100 мкл на 1 мл ростовой среды, концентрация составляла 175 нМ/мл, 1,75 мкМ/мл, 17,5 мкМ/мл, соответственно.

Методика оценки цитотоксического действия для культуры МНК аналогична, однако концентрация квантовых точек составляла 1,15 нМ/мкл, и в качестве контрольных точек были взяты моменты времени после 1, 3, 18, 24 и 48 ч инкубирования.

Результаты исследования

Стабильность квантовых точек. Проведенные наблюдения показали, что после инкубирования КТ в растворах фосфатно-солевого буфера происходило испарение жидкости и после высыхания раствора образовывалась кристаллическая структура, внутри которой флуоресцировали квантовые точки в оранжевой области спектра.

В результате проведенных исследований установлено, что КТ CdSe/L-Cys остаются стабильными в буферных растворах при комнатной температуре. При этом кислотность раствора не влияет на стабильность КТ, так как во всех трех образцах с водородными показателями pH, равными 8,0, 7,5 и 5,0, через один час наблюдалась флуоресценция (рис. 1).

Морфологические изменения клеток при взаимодействии с КТ. Как уже указывалось, исследовались квантовые точки CdSe/L-Cys и ZnSe:Mn/МПК. Было проведено сравнение стабильности этих коллоидных КТ с органическими флуорофорами FITC

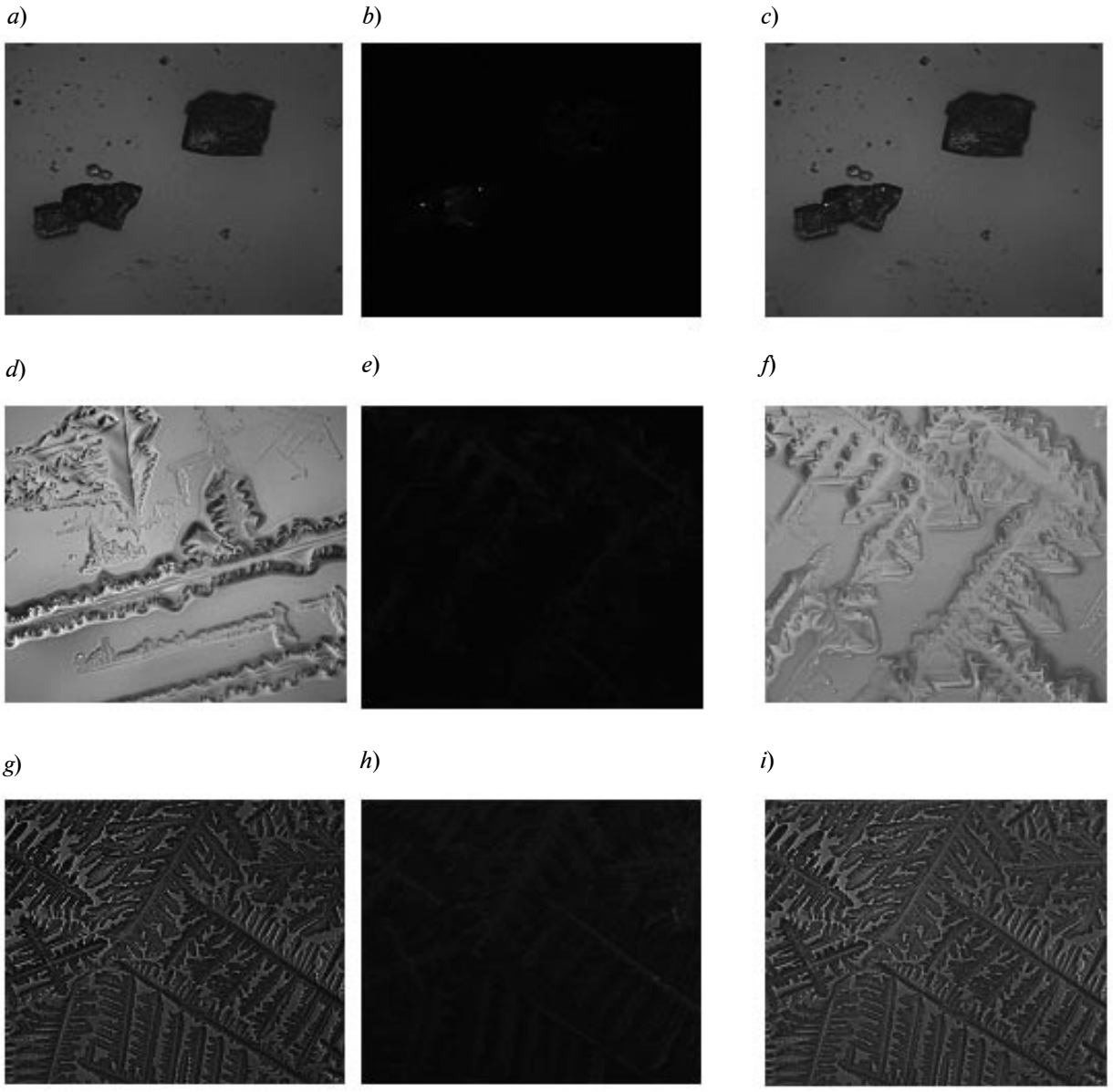


Рис. 1. Микрофотографии трех образцов КТ CdSe/L-Cys с различным pH через 1 ч после их приготовления в различных буферных растворах: PBS (*a* – *c*),Wash buffer (*d* – *f*) и Tris (*g* – *i*); представлены световое изображение (*a*, *d*, *g*), флуоресценция КТ (*b*, *e*, *h*), а также совмещение этих двух изображений (*c*, *f*, *i*).
Значения pH: 8,0 (*d* – *f*), 7,5(*a* – *c*) 5,0 (*g* – *i*)

(Rabbit anti-mouse immunoglobulins, конъюгированные с FITC, Dako), Alexa Fluor 568 (Donkey anti-mouse immunoglobulins, конъюгированные с Alexa Fluor 568, Abcam). Представляли интерес особенности их оптических свойств и возможности использования в конфокальной микроскопии. Сравнение интенсивности и стабильности флуоресценции КТ с теми же характеристиками для органических красителей Alexa Fluor 568 и FITC представлено на рис. 2 в виде диаграммы.

Из анализа диаграммы можно заключить, что в первые 15 мин наибольшая яркость флуоресценции характерна для органического флуорофора FITC, однако через

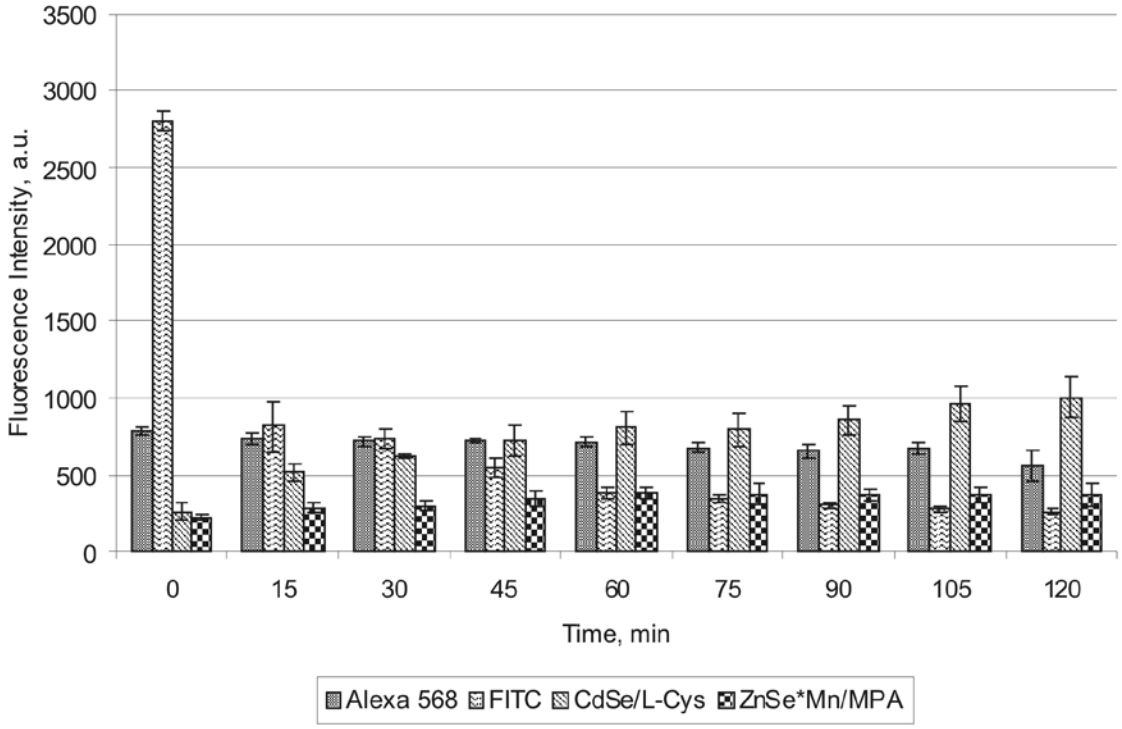


Рис. 2. Диаграмма, показывающая динамику интенсивности флуоресценции КТ CdSe/L-Cys, ZnSe:Mn/ МПК и органических красителей Alexa Fluor 568, FITC в зависимости от времени

15 минут его яркость уменьшается (более чем втрое). Другой органический флуорофор – Alexa 568 – несколько стабильнее, чем FITC, но со временем интенсивность его флуоресценции также спадает. В то же время интенсивность флуоресценции КТ CdSe/L-Cys со временем только растет (с 230 до 1000 отн. ед.).

Дальнейшие исследования дали следующие результаты: до УФ облучения ртутной лампой возбуждаемая лазером интенсивность флуоресценции FITC и Alexa Fluor 568 в несколько раз превышает данный показатель у КТ ZnSe:Mn/МПК (Alexa Fluor 568 – в 4 раза, а FITC – в 12 раз). Квантовые точки ZnSe:Mn/МПК обладают меньшей интенсивностью флуоресценции, по сравнению с CdSe/L-Cys, однако она остается на стабильном уровне после длительного возбуждения.

За счет своей высокой фотостабильности КТ CdSe/L-Cys могут использоваться для наблюдения флуоресценции объектов в течение длительного времени, а также использоваться при окрашивании срезов тканей. При увеличении размеров КТ ZnSe:Mn/МПК, например, при добавлении дополнительной оболочки, можно добиться более интенсивной флуоресценции и в связи с их низкой цитотоксичностью использовать для долговременных исследований в биоимиджинге.

Для увеличения яркости свечения квантовых точек можно использовать дополнительную оболочку, которая повысит интенсивность флуоресценции, а также снизит цитотоксический эффект [7, 13].

При длительной инкубации с КТ не наблюдалось морфологических изменений клеток, свидетельствующих об изменении их состояния, таких как вакуолизация, увеличение или сегментация ядра. Не наблюдалось также открепления клеток от субстрата (рис. 3).

Оценка влияния КТ ZnSe:Mn/МПК на состояние мононуклеарных клеток (МНК), выделенных из периферической крови (с примесью эритроцитов), проводилась следующим образом. Материал был отобран через 18, 24 и 48 ч после инкубации с КТ.

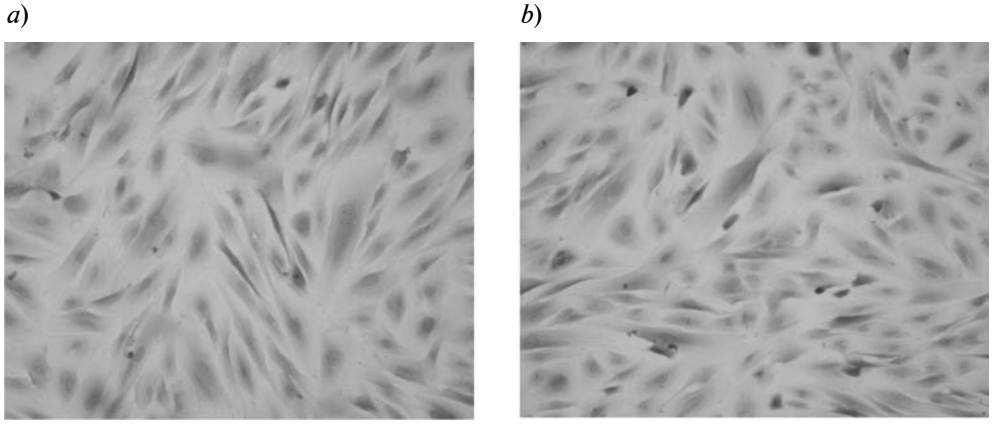


Рис. 3. Культура клеток эндометрия человека, окрашенных гематоксилином и эозином: *a* – контрольная группа, *b* – введены КТ в концентрации 17,5 мкМ/мл. Увеличение в 400 раз

За указанные промежутки времени длительной инкубации КТ с МНК никаких морфологических изменений в культуре не было выявлено (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что изученные КТ, даже в высокой концентрации, не влияют на морфологию клеток.

Оценка цитотоксичности КТ на линию карциномы молочной железы. Цитотоксичность квантовых точек CdSe/L-Cys оценивали на линии ZR-75-1. Для временных интервалов 1, 3 и 18 ч было характерно отсутствие цитотоксического эффекта. Через 24 ч около 4 % клеток в группе с введенными КТ (концентрация 17,5 мкМ/мл) накапливали PI, в двух других группах эти значения составляли 3 %. Такой результат статистически достоверно не отличался от контрольной группы, в которой число флуоресцирующих клеток составляло 2 на 100 исследованных. Количество мертвых клеток в культуре ZR-75-1 на всех контрольных точках как в контроле, так и в экспериментальной группе не превышало 3 %.

Для смешанной культуры МНК были получены следующие результаты: в первые несколько часов не наблюдалось клеток, ушедших в апоптоз; однако при длительном (18 ч и более) инкубировании КТ с МНК оказалось, что их цитотоксический эффект увеличивается, и через 48 ч апоптоз достигает 20 %.

Рост цитотоксичности может быть связан с разрушением оболочки из L-Cys в питательной среде с клетками. Кроме того, МНК были взяты из периферической кро-

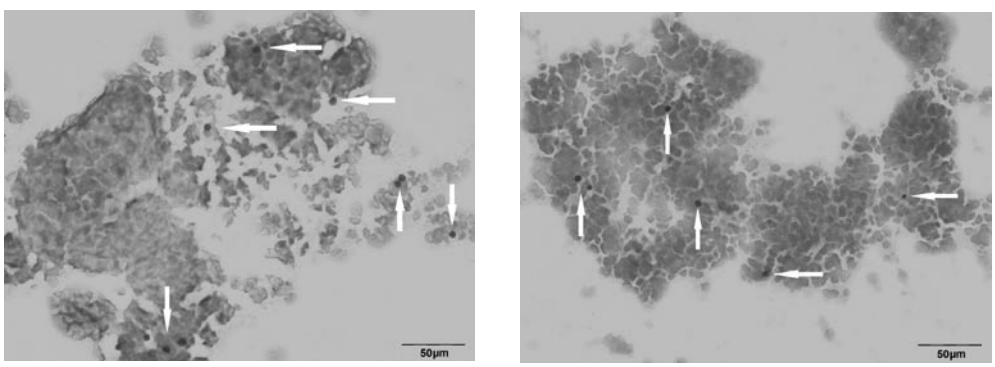


Рис. 4. Смешанная культура клеток МНК человека, окрашенных гематоксилином эозином: *a* – контрольная группа, *b* – введены КТ в концентрации 1,15 мкМ/мл. Стрелками указаны лимфоциты. Увеличение в 100 раз

ви, в которой лимфоциты без создания специальных условий не пролифрируют. В связи с этим, для данной культуры цитотоксический эффект, может быть, был более выражен, чем для иммортализованной линии ZR-75-1.

Таким образом, цитотоксичность проверялась как на опухолевых клетках, обладающих большей жизнеспособностью, так и на нормальных клетках человека, что приближает оценку цитотоксичности к условиям *in vivo*. В дальнейшем планируется использовать данный тип квантовых точек для коньюгирования с моноклональными антителами и применения в иммуногистохимии. В целом полученные результаты можно рассматривать как обнадеживающие.

Исследования выполнены в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 14-15-00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Klostranec J.M., Chan W.C.W.** Quantum dots in biological and biomedical research: Recent progress and present challenges // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. No.15. Pp. 1953–1964.

[2] **Lazarovits J., Chen Y.Y., Sykes E.A., Chan W.C.W.** Nanoparticle-blood interactions: the implications on solid tumour targeting // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. No. 14. Pp. 2756–2767.

[3] **Dabbousi B.O., Rodriguez V.J., Mikulec H.J.R, et al.** (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and optical and structural characterization of a size series of highly luminescent materials // J. Phys. Chem. B. Res.1997. Vol. 101. No. 46. Pp. 9463–9475.

[4] **Yu W.W., Chang E., Drezek R., et al.** Water-soluble quantum dots for biomedical applications // Biochemical and Biophysical Research Communications. 2006. Vol. 348. No. 3. Pp. 781–786.

[5] **Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.** Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. No. 19. Pp. 8706–8715.

[6] **Valizadeh A., Mikaeili H., Samiei M.** Quantum dots: synthesis, bioapplications and toxicity // Nanoscale Research Letters. 2012. Vol. 7. No. 1 Pp. 1–14.

[7] **Kauffer F.A., Merlin C., Balan L.** Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots // Hazard Mater. 2014. Vol. 268. Pp. 246–255.

[8] **Manshian B.B., Soenen S.J., Al-Ali A.** Cell type-dependent changes in CdSe/ZnS quantum dot uptake and toxic endpoints // Toxicol Sci. 2015. Vol. 144. No. 2. Pp. 246–258.

[9] **Мошников В.А., Александрова О.А., Дробинцева А.О. и др.** От лазерной оптической микроскопии до флуоресцентной микроскопии высокого разрешения. Коллоидные квантовые точки-биомаркеры в поисковых научных исследованиях // Биотехносфера. 2014. № 6(36). С. 16–30.

[10] **Hauck T.S., Anderson R.E., Fischer H.C., et al.** In vivo quantum-dot toxicity assessment // Small. 2010. Vol. 6. No. 1. Pp. 138–144.

[11] **Колесниченко А.В., Тимофеев М.А., Протопопова М.В.** Токсичность наноматериалов – 15 лет исследований // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3-4. С. 54–59.

[12] **Рафаловская-Орловская Е.П., Горгидзе Л.А., Гладких А.А. и др.** Визуализация поверхностных клеточных маркеров на срезах опухолевой ткани лимфоузлов с помощью флуоресцирующих квантовых точек // Цитология. 2012. Т. 54. № 2. С. 149–157.

[13] **Medintz I.L., Berti L., Pons T., et al.** A reactive peptidic linker for self-assembling hybrid quantum dots-DNA bioconjugates // Nano Lett. 2007. Vol. 7. No. 6. Pp. 1741–1748.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДРОБИНЦЕВА Анна Олеговна – *кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории клеточной биологии Научно-исследовательского института акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*

199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 3
anna.drobintseva@gmail.com

МАТЮШКИН Лев Борисович – *аспирант кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*

197376, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
leva.matyushkin@gmail.com

АЛЕКСАНДРОВА Ольга Анатольевна – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*
197376, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
oaaleksandrova@gmail.com

ДРОБИНЦЕВ Павел Дмитриевич – *кандидат технических наук, доцент кафедры информационных и управляющих систем Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
drob@ics2.ecd.spbstu.ru

КВЕТНОЙ Игорь Моисеевич – *доктор медицинских наук, руководитель отдела патоморфологии Научно-исследовательского института акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта, главный научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*
199034, Российская Федерация, г.Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 3
igor.kvetnoy@yandex.ru

МАЗИНГ Дмитрий Сергеевич – *аспирант кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*
197376, Российская Федерация, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
dmazing@yandex.ru

МОШНИКОВ Вячеслав Алексеевич – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), профессор кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
197376, Российская Федерация, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
vamoshnikov@mail.ru

ПОЛЯКОВА Виктория Олеговна – *доктор биологических наук, руководитель лаборатории клеточной биологии Научно-исследовательского института акушерства, гинекологии и репродуктологии имени Д.О. Отта, главный научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*
199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 3
vopol@yandex.ru

МУСИХИН Сергей Федорович – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина).*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
musihin.sf@spbstu.ru

Drobintseva A.O., Matyushkin L.B., Aleksandrova O.A., Drobintsev P.D., Kvetnoy I.M., Masing D.S., Moshnikov V.A., Polyakova V.O., Musikhin S.F. COLLOIDAL CdSe AND ZnSe/Mn QUANTUM DOTS: THEIR CYTOTOXICITY AND EFFECT ON CELL MORPHOLOGY.

The CdSe and ZnSe:Mn colloidal quantum dots (QDs) have been synthesized in order to use them as a contrast agent for bioimaging. The synthesis of QDs was made in the aqueous solution. These compounds are fluorescent semiconductor nanoparticles and are held to be promising fluorophores which can be used as

an important research tool in biology and medicine. They can be exploited to allocate the problematic biological tissues and individual cells. Their applicability to human examination was studied. For this purpose we investigated the morphological changes in the cells by reacting with the CdSe / L-Cys and ZnSe: Mn / MPA quantum dots. The cytotoxicity of CdSe / L-Cys in the line of breast carcinoma was examined using confocal microscopy. The results can be seen as encouraging.

QUANTUM DOTS, FLUORESCENCE STABILITY, CYTOTOXICITY, CONFOCAL MICROSCOPY, BIOIMAGING.

REFERENCES

[1] **J.M. Klostranec, W.C.W. Chan,** Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges, Adv. Mater. 18(15) (2006)1953–1964.

[2] **J. Lazarovits, Y.Y. Chen, E.A. Sykes, W.C.W. Chan,** Nanoparticle-Blood Interactions: The Implications on Solid Tumour Targeting, Chem. Commun. 51(14) (2015) 2756–2767.

[3] **B.O. Dabbousi, V.J. Rodriguez, H.J.R. Mikulec., et al.,** (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and optical and structural characterization of a size series of highly luminescent materials, J. Phys. Chem. B. Res. 101(46) (1997) 9463–9475.

[4] **W.W. Yu, E. Chang, R. Drezek, et al.,** Water-soluble quantum dots for biomedical applications, Biochemical and Biophysical Research Communications. 348(3) (2006) 781–786.

[5] **C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi,** Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, J. Am. Chem. Soc. 115(19) (1993) 8706–8715.

[6] **A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei,** Quantum dots: synthesis, bioapplications and toxicity, Nanoscale Research Letters. 7(1)(2012) 1–14 .

[7] **F.A. Kauffer, C. Merlin, L. Balan,** Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots, Hazard Mater. 268 (2014) 246–255.

[8] **B.B. Manshian, S.J. Soenen, A. Al-Ali,** Cell type-dependent changes in CdSe/ZnS quantum dot uptake and toxic endpoints, Toxicol Sci. 144(2) (2015) 246–258.

[9] **V.A. Moshnikov, O.A. Aleksandrova, A.O. Drobintseva, et al.,** Ot lazernoy opticheskoy mikroskopii do fluorestsentnoy mikroskopii vysokogo razresheniya. Kolloidnyye kvantovyye tochki- biomarkery v poiskovykh nauchnykh issledovaniyakh [From laser optical microscopy to high-resolution fluorescent microscopy. Colloidal quantum dots as biomarkers in scientific research], Biotekhnosfera. 6(36) (2014) 16–30.

[10] **T.S. Hauck, R.E. Anderson, H.C. Fischer, et al.,** In vivo Quantum-Dot Toxicity Assessment, Small. 6(1) (2010) 138–144.

[11] **A.V. Kolesnichenko, M.A. Timofeyev, M.V. Protopopova,** Toksichnost nanomaterialov – 15 let issledovaniy [Toxicity of nanomaterials: 15 years of studies], Rossiyskiye nanotekhnologii. 3(3-4) (2008) 54–59.

[12] **E.P. Rafalovskaya-Orlovskaya, L.A Gorgidze, A.A. Gladkikh, et al.,** Vizualizatsiya poverkhnostnykh kletochnykh markerov na srezakh opukholevoy tkani limfouzlov s pomoshchyu fluorestsiruyushchikh kvantovykh tochek [The visualization of the surface cell markers at the tumor tissue sections of lymph nodes using fluorescent quantum dots], Tsitologiya. 54(2) (2012)149–157.

[13] **I.L. Medintz, L. Berti, T. Pons, et al.,** A reactive peptidic linker for self-assembling hybrid quantum dots-DNA bioconjugates, Nano Lett. 7(6) (2007) 1741–1748.

THE AUTHORS

DROBINTSEVA Anna O.
Ott Institute of Obstetrics Gynecology and Reproductology;
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
3 Mendeleevskaya line, 199034, St. Petersburg, Russian Federation
anna-flor@mail.ru

MATYUSHKIN Lev B.
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
leva.matyushkin@gmail.com

ALEKSANDROVA Olga A.
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376,St. Petersburg, Russian Federation
oaaleksandrova@gmail.com

DROBINTSEV Pavel D.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., 195251, St. Petersburg, Russian Federation
drob@ics2.ecd.spbstu.ru

KVETNOY Igor M.
Ott Institute of Obstetrics Gynecology and Reproductology;
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
3 Mendeleevskaya line, 199034, St. Petersburg, Russian Federation
igor.kvetnoy@yandex.ru

MAZING Dmitrii S.
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
dmazing@yandex.ru

MOSHNIKOV Vyacheslav A.
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin);
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
vamoshnikov@mail.ru

POLYAKOVA Victoriya O.
Ott Institute of Obstetrics Gynecology and Reproductology;
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
3 Mendeleevskaya line, 199034, St. Petersburg, Russian Federation
vopol@yandex.ru

MUSIKHIN Sergey F.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University;
St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
29 Politechnicheskaya St., 195251, St. Petersburg, Russian Federation
musihin.sf@spbstu.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.10
УДК 539.3

В.В. Тихомиров
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

СИНГУЛЯРНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЕРШИНЕ КОМПОЗИТНОГО КЛИНА С ВНУТРЕННИМ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫМ МАТЕРИАЛОМ

Исследуется антиплоская задача для композиционного клина, состоящего из двух однородных внешних клиновидных областей и промежуточной зоны интерфазы. Материал интерфазы предполагается функционально-градиентным. Показано, что при квадратичном законе неоднородности этого материала в трансверсальном направлении, задача в каждой области является гармонической. Проанализировано влияние интерфазы на напряженное состояние в вершине клина. По сравнению с идеальным контактом внешних материалов, наличие интерфазы приводит как к уменьшению, так и увеличению показателя сингулярности. Кроме того, в этом случае при некоторых значениях параметров композита асимптотика напряжений может иметь два сингулярных члена.

АНТИПЛОСКАЯ ТРЕЩИНА, ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ, ИНТЕРФАЗА, СИНГУЛЯРНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ.

Введение

Начиная с классической работы Вильямса 1952 года [1] сингулярность напряжений в особых точках упругих тел привлекает внимание исследователей. Такими точками могут быть угловые точки, а также места смены граничных условий и разрыва упругих модулей материалов. Исчерпывающую библиографию по сингулярным решениям в задачах линейной механики разрушения можно найти в обзоре [2].

В отличие от однородной среды, где у напряжений в вершине трещины возникает особенность типа $r^{-\lambda}$ ($\lambda = 1/2$, r – расстояние от ее вершины), в неоднородной среде порядок особенности может быть иным. Например, для интерфейсной трещины моды I и II при идеальном контакте фаз с постоянными упругими модулями особенность имеет осциллирующий характер. В то же время, у межфазной трещины продольного сдвига порядок особенности остается классическим. Однако если контакт материалов является несовершенным, то особенность будет отличаться от классической, причем она может быть как сильной ($1/2 < \lambda < 1$), так и слабой ($0 < \lambda < 1/2$) [3]. Более того, при некоторых типах несовершенства контакта асимптотика напряжений будет иметь два сингулярных члена.

Наличие сильной и слабой сингулярности для трещины, находящейся в двух- или трехфазной среде в условиях антиплоской задачи, вытекает также из результатов статей [4, 5].

Анализ полей напряжений вблизи вершины составного клина с кусочно-постоянными упругими характеристиками при идеальном контакте фаз рассматривался во многих работах, например [4 – 9].

В случае функционально-градиентных материалов (ФГМ), у которых упругие модули изменяются непрерывным образом, на основе выводов работы [10] некоторое время считалось, что показатель особенно-

сти в вершине трещины всегда будет таким же, как и в однородной среде. Однако в 2005 году А. Карпинтери и М. Пагги показали [11], что для трещины, развивающейся в градиентном материале, с модулем Юнга, изменяющимся в трансверсальном направлении, порядок особенности отличается от классического значения $\lambda = 1/2$. При этом для обеспечения разделения переменных в дифференциальном уравнении использовалась экспоненциальная зависимость упругого модуля от полярного угла.

Аналогичный закон изменения модуля сдвига в антиплоской задаче для системы клиньев, сочлененных идеальным образом, применялся при построении сингулярных решений в статье [12]. Кроме того, в этой статье предложен приближенный метод определения порядка сингулярности в клиновидных областях, основанный на кусочно-постоянной аппроксимации модуля сдвига ФГМ. Однако анализ корней характеристического уравнения в работах [11, 12] при этом не проводился.

В настоящей работе в рамках антиплоской задачи исследуется напряженное состояние в вершине композиционного клина, состоящего из двух однородных материалов. Вместо традиционной прямолинейной границы раздела фаз рассматривается клиновидная область, заполненная ФГМ. Основанием для моделирования интерфейса подобным образом является физическое соображение о диффузии материалов в процессе их технологического соединения [11, 13, 14]. Это приводит к непрерывному изменению упругого модуля, который, в отличие от работ [11, 12], предполагался зависящим в переходной области от полярного угла квадратичным образом. Такая функциональная зависимость модуля сдвига позволяет получить характеристическое уравнение задачи в явном виде и провести анализ его корней, порождающих сингулярности, в зависимости от параметров композиции.

Постановка задачи

Анализируется напряженное состояние композитного клина, составленного из трех клиновидных областей Ω_k $(k = 1, 2, 3)$. Материалы двух областей (рис. 1):

$$\Omega_1 = \{(r, \theta): 0 < r < \infty, \beta < \theta < \alpha_1\},$$

$$\Omega_2 = \{(r, \theta): 0 < r < \infty, -\beta < \theta < -\alpha_2\},$$

(r, θ – полярные координаты) считаются однородными и изотропными с модулями сдвига μ_1 и μ_2, соответственно.

Геометрические параметры, определяющие границы этих областей, должны удовлетворять следующим неравенствам:

$$0 < \alpha_1 + \alpha_2 \le 2\pi, \quad 0 \le \beta \le \min(\alpha_1, \alpha_2).$$

Третья (промежуточная) область

$$\Omega_3 = \{(r, \theta): 0 < r < \infty, -\beta < \theta < \beta\}$$

состоит из функционально-градиентного материала, который моделируется неоднородным материалом, а его микроструктура не учитывается. Модуль сдвига функционально-градиентной интерфазы μ_3 предполагается зависящим только от полярного угла. При этом функциональная зависимость $\mu_3(\theta)$ такова, что модуль упругости композита на границах $\theta = \pm\beta$ является непрерывным, а его производные по углу θ на этих границах имеют разрывы.

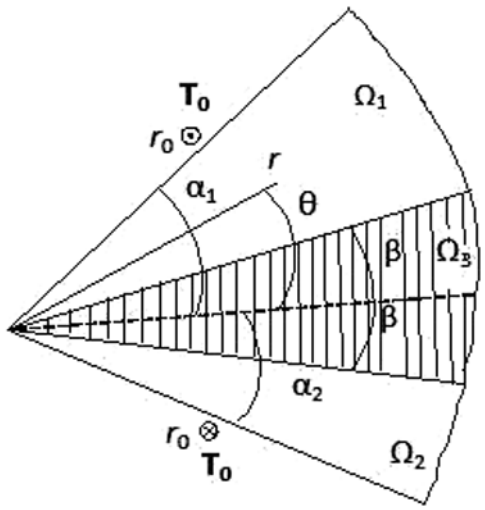


Рис. 1. Схема к постановке задачи о композиционном клине с функционально-градиентной интерфазой (заштрихована): Ω_1, Ω_2, Ω_3 – клиновидные области; r, θ – полярные координаты; $\mathbf{T}_0$ – сосредоточенные силы, приложенные на внешних гранях клина, на расстоянии r_0 от его вершины; α_1, α_2, β – геометрические параметры (углы), определяющие границы областей

Рассматриваемая композиция находится в равновесии в условиях антиплоской деформации под действием самоуравновешенных сосредоточенных сил величиной T_0, приложенных на внешних гранях клина, на расстоянии r_0 от его вершины (см. рис. 1). Контакт на границах раздела материалов предполагается идеальным.

С математической точки зрения задача сводится к решению гармонических уравнений равновесия в каждой из областей Ω_k ($k = 1, 2$):

$$\frac{\partial^2 w_k}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 w_k}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w_k}{\partial r} = 0. \qquad (1)$$

По перемещениям w_k касательные напряжения определяются формулами

$$\tau_{\theta zk} = \frac{\mu_k}{r}\frac{\partial w_k}{\partial \theta}, \quad \tau_{rzk} = \mu_k \frac{\partial w_k}{\partial r}. \qquad (2)$$

В области промежуточного ФГМ с модулем сдвига, изменяющимся в трансверсальном направлении, уравнение равновесия имеет вид

$$\frac{\partial^2 \tilde{w}_3}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \tilde{w}_3}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \tilde{w}_3}{\partial r} + \frac{1}{\mu_3(\theta) r^2}\frac{d\mu_3}{d\theta}\frac{\partial \tilde{w}_3}{\partial \theta} = 0. \qquad (3)$$

Рассмотрим специальный тип функциональной зависимости модуля сдвига интерфазы от полярного угла:

$$\mu_3(\theta) = (a\theta + b)^2. \qquad (4)$$

Аналогичный тип неоднородности материала был рассмотрен в декартовой системе координат в работе [14].

Тогда, отыскивая перемещения в области Ω_3 в виде

$$\tilde{w}_3(r, \theta) = \frac{1}{a\theta + b} w_3(r, \theta), \qquad (5)$$

получим из уравнения (3), что функция $w_3(r, \theta)$ также удовлетворяет уравнению (1), т. е. является гармонической. Используя формулы (3), приходим к следующим представлениям для напряжений:

$$\tilde{\tau}_{\theta z3} = -\frac{a}{r} w_3(r, \theta) + \frac{a\theta + b}{r}\frac{\partial w_3}{\partial \theta}, \qquad (6)$$

$$\tilde{\tau}_{rz3} = (a\theta + b)\frac{\partial w_3}{\partial r}.$$

Постоянные a и b, входящие в выражение (4), находятся из условий непрерывности модуля сдвига на интерфейсах $\theta = \pm\beta$ и имеют вид

$$a = (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2}) / (2\beta), \quad b = (\sqrt{\mu_1} + \sqrt{\mu_2}) / 2.$$

При таких константах модуль сдвига $\mu_3(\theta)$ является монотонной функцией, и на оси симметрии интерфазы для него справедлива следующая формула:

$$\mu_3(0) = [(\mu_1 + \mu_2) / 2 + \sqrt{\mu_1 \mu_2}] / 2.$$

Решения уравнений (1) и (3) должны удовлетворять граничным условиям идеального контакта фаз:

$$\begin{aligned} w_1 &= \tilde{w}_3, \quad \tau_{\theta z1} = \tilde{\tau}_{\theta z3} \text{ при } \theta = \beta, \\ w_2 &= \tilde{w}_3, \quad \tau_{\theta z2} = \tilde{\tau}_{\theta z3} \text{ при } \theta = -\beta, \end{aligned} \qquad (7)$$

и граничным условиям на гранях клина:

$$\begin{aligned} \tau_{\theta z1} &= T_0 \delta(r - r_0) \text{ при } \theta = \beta, \\ \tau_{\theta z2} &= T_0 \delta(r - r_0) \text{ при } \theta = -\beta, \end{aligned} \qquad (8)$$

где $\delta(r)$ – дельта-функция Дирака.

Решение в трансформантах Меллина

Подвергая уравнения (1) интегральному преобразованию Меллина, для трансформант перемещений

$$W_k(p, \theta) = \int_0^\infty w_k(r, \theta) r^{p-1} dr \quad (k = 1, 2, 3)$$

получаем уравнения

$$\frac{d^2 W_k}{d\theta^2} + p^2 W_k = 0.$$

Общие решения этих уравнений имеют вид

$$W_k(p, \theta) = A_k \sin p\theta + B_k \cos p\theta. \qquad (9)$$

Подчиняем функции (9) преобразованным по Меллину граничным условиям (7) и (8), и тогда с помощью формул (2), (4) – (6) придем к системе шести линейных алгебраических уравнений относительно величин A_k и B_k ($k = 1, 2, 3$). После осуществления обратного преобразования

$$w_k(r, \theta) = \frac{1}{2\pi i}\int_L W_k(p, \theta) r^{-p} dp,$$

где L – контур интегрирования, находим поля перемещений в каждой области композита.

Данная процедура приводит к следующим представлениям напряжений в областях Ω_k:

$$\tau_{\theta zk}(r,\theta)=\frac{T_0}{2\pi i r}\int_L\left(\frac{r_0}{r}\right)^p\frac{S_k(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu,\theta)}{\Delta(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu)}dp \quad (k=1,\ 2,\ 3), \tag{10}$$

где $S_k(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu,\theta)$ – функции, не имеющие особенностей, а

$$\Delta(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu)=C_1\cos p(\alpha_1+\alpha_2)+C_2\cos p(\alpha_1-\alpha_2)+C_3\sin p(\alpha_1+\alpha_2)+C_4\sin p(\alpha_1+\alpha_2), \tag{11}$$

$$C_1=\sin 2p\beta\cos 2p\beta-2p\beta,$$

$$C_2=\sin 2p\beta-2p\beta\cos 2p\beta,$$

$$C_3=8p^2\beta^2\mu(\mu-1)^{-2}+\sin^2 2p\beta,$$

$$C_4=2p\beta(\mu+1)(\mu-1)^{-1}\sin 2p\beta.$$

Упругие свойства структуры отражены в этих формулах через одну постоянную $\mu=\sqrt{\mu_1/\mu_2}$ – относительную жесткость композита. Если параметр $0<\mu<1$, композит будем называть мягким, если же $1<\mu<\infty$, то жестким. Значение $\mu=1$ отвечает однородному клину.

Для вычисления напряжений в композиционной среде при $r<r_0$ замкнем контур интегрирования L слева полуокружностью большого радиуса и воспользуемся теоремой Коши о вычетах в полюсах подынтегральной функции (10). Эти полюсы определяются корнями характеристического уравнения

$$\Delta(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu)=0. \tag{12}$$

Исследование характеристического уравнения

Функция (11) является целой нечетной функцией параметра интегрального преобразования p, не имеющей нулей на мнимой оси, кроме трехкратного нуля $p=0$. Однако нетрудно показать, что эта точка является устранимой. Поэтому контур интегрирования L в (10) может быть совмещен с мнимой осью. Комплексных нулей, лежащих в полосе $|\mathrm{Re}\,p|<1$, функция (11) не имеет.

В силу нечетности функции (11) каждому корню уравнения (12) $p_-<0$ соответствует корень $p_+>0$, причем $p_-=-p_+$. Поскольку для исследования сингулярности напряжений (10) в вершине клина интерес представляют корни, по величине не превосходящие единицы, для удобства будем изучать вещественные корни характеристического уравнения, расположенные в интервале (0, 1). Тогда из (10) вытекает, что при $r\to 0$ напряжения будут иметь степенную сингулярность вида $r^{-\lambda}$, где показатель сингулярности $\lambda=1-p_+$.

Заметим, что при замене α_1 на α_2, а α_2 на α_1 и μ на $1/\mu$ уравнение (12) сохраняет свой вид. Это обстоятельство позволяет рассматривать корни характеристического уравнения только, например, для углов $\alpha_1\ge\alpha_2$. Корни при $\alpha_1<\alpha_2$ могут быть получены из найденных при $\alpha_1>\alpha_2$ путем указанной замены параметров.

В случае геометрически симметричной структуры, когда $\alpha_1=\alpha_2=\alpha,$, уравнение (12) редуцируется и принимает вид

$$\Delta(p,\alpha,\alpha,\beta,\mu)=2\psi(p,\alpha,\beta)\cos p(\alpha-\beta)+\frac{8p^2\beta^2\mu}{(\mu-1)^2}\sin 2p\alpha,$$

$$\psi(p,\alpha,\beta)=\sin 2p\beta\cos p(\alpha-\beta)-2p\beta\cos p(\alpha+\beta).$$

Характеристическая функция (11) допускает еще две другие формы представления, удобные для исследования ее нулей при $\mu>1$ и $\mu<1$:

$$\Delta(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu)=2\psi(p,\alpha_1,\beta)\cos p(\alpha_2-\beta)+D_1(p), \tag{13}$$

$$\Delta(p,\alpha_1,\alpha_2,\beta,\mu)=2\psi(p,\alpha_2,\beta)\cos p(\alpha_1-\beta)+D_2(p), \tag{14}$$

где

$$D_1(p)=\frac{4p\beta}{(\mu-1)^2}[2p\beta\mu\sin p(\alpha_1+\alpha_2)+(\mu-1)\sin 2p\beta\sin p(\alpha_1-\alpha_2)],$$

$$D_2(p)=\frac{4p\beta\mu}{(\mu-1)^2}[2p\beta\sin p(\alpha_1+\alpha_2)+(\mu-1)\sin 2p\beta\sin p(\alpha_1-\alpha_2)].$$

Рассмотрим предельные случаи.

Случай однородного клина. При $\mu\to 1$

функция (11) принимает вид

$$\Delta(p) = \frac{8p^2\beta^2\mu}{(\mu-1)^2}\sin p(\alpha_1+\alpha_2) + O\left(\frac{1}{\mu-1}\right).$$

Отсюда $p_{1+} = \pi/(\alpha_1+\alpha_2)$, как и должно быть в этом случае. Следовательно, если угол раствора однородного клина не превышает π, то особенности в его вершине не возникает. Если же $\pi < \alpha_1+\alpha_2 \le 2\pi$, то напряжения имеют степенную сингулярность вида $r^{-\lambda}$, где $\lambda = 1 - p_{1+}$. В частности, для трещины в однородной среде, когда $\alpha_1+\alpha_2 = 2\pi$, получаем классический результат: $\lambda = 0{,}5$.

Случай идеального контакта однородных материалов. При $\beta \to 0$ асимптотика функции (11) имеет вид

$$\Delta(p) = \frac{4(\mu^2+1)}{(\mu-1)^2}p^2\beta^2\Delta_0(p) + O(\beta^3),$$

$$\Delta_0(p) = \sin p(\alpha_1+\alpha_2) + \frac{\mu^2-1}{\mu^2+1}\sin p(\alpha_1-\alpha_2). \quad (15)$$

Отсюда вытекает, что показатель сингулярности λ двухфазной композиции при совершенном контакте фаз определяется первыми нулями функции $\Delta_0(p)$. Эта функция использовалась в работах [15, 16].

В отличие от однородного клина двухфазный клин, во-первых, может иметь особенность в вершине при углах раствора

$$\pi/2 < \alpha_1+\alpha_2 \le \pi,$$

а во вторых, при

$$\pi < \alpha_1+\alpha_2 \le 2\pi$$

сингулярность может быть не только слабой, но и сильной и порождаться двумя первыми нулями функции (15).

Случай большой относительной жесткости материалов. При $\mu \to \infty$ характеристическое уравнение согласно (13) можно представить в виде

$$\Delta(p) = 2\psi(p, \alpha_1, \beta)\cos p(\alpha_2-\beta) = 0.$$

Следовательно, в этом предельном случае собственные числа задачи распадаются на два множества и определяются корнями уравнений

$$\cos p(\alpha_2-\beta) = 0, \quad (16)$$

$$\sin 2p\beta\cos p(\alpha_1-\beta) - 2p\beta\cos p(\alpha_1+\beta) = 0. \quad (17)$$

В зависимости от геометрических параметров композита уравнения (16) и (17) в интервале (0, 1) могут иметь один или два корня, а также вовсе не иметь корней.

Случай малой относительной жесткости материалов. При $\mu \to 0$, аналогично предыдущему предельному случаю, с помощью представления (14) получаем, что нули характеристической функции распадаются на два множества и определяются корнями уравнений вида (16) и (17), в которых α_1 заменяется на α_2, а α_2 на α_1.

Переходя к общей ситуации и основываясь на формуле (11), а также очевидных неравенствах для «коэффициентов» C_j ($j = 1-4$) для любых $p \in (0, 1)$ и $\beta \in (0, \pi)$, имеющих вид

$$C_1 < 0,\ C_2 > 0 \ (\text{при } \beta < \pi/2),$$
$$C_3 > 0 \ (\text{при } 0 < \mu < \infty),$$
$$C_4 > 0 \ (\text{при } \mu > 1),$$
$$C_4 < 0 \ (\text{при } 0 < \mu < 1),$$

можно доказать ряд общих свойств распределения корней исследуемого уравнения:

при углах раствора клина $\alpha_1+\alpha_2 \le \pi/2$ для любых $0 \le \beta \le \alpha_2$ и $0 < \mu < \infty$ характеристическое уравнение в интервале (0, 1) корней не имеет;

при углах $\pi/2 < \alpha_1+\alpha_2 \le \pi$ и любых допустимых значениях параметров β и μ уравнение (12) в интервале (0, 1/2) корней не имеет, т. е. при таких углах раствора в вершине клина может быть только слабая особенность;

при значениях $\mu > 1$ и любых $\alpha_1 \ge \alpha_2 \ge \beta \ge 0$ уравнение (12) в интервале (0, 1/2) корней не имеет (аналогичный результат, естественно, получается и при $0 < \mu < 1$, когда $\alpha_1 \le \alpha_2$). Иными словами, поле напряжений в «жестком» композитном клине при любом сочетании геометрических параметров может иметь только слабую сингулярность.

Дальнейший анализ корней характеристического уравнения будем проводить с учетом

значений угла раствора композита. Не имея возможности в данной работе обсуждать все детали, сформулируем лишь основные результаты проведенного анализа.

Если угол раствора клина удовлетворяет неравенству

$$\pi/2 < \alpha_1 + \alpha_2 \le \pi \ \text{ и } \ \alpha_1 > \alpha_2,$$

то уравнение (12) гарантированно будет иметь единственный корень $1/2 < p < 1$ только в случае «мягкого» композита при выполнении дополнительных условий

$$\alpha_1 - \beta > \pi/2, \ \ 0 < \mu < 1 - M, \qquad (18)$$

где

$$M(\alpha_1, \alpha_2, \beta) = 2\beta \sin(\alpha_1 + \alpha_2) \times$$
$$\times \, [\sin 2\beta \sin(\alpha_1 - \alpha_2)]^{-1}$$

– монотонно возрастающая функция угла β; в случае трещины она равна нулю.

Отсюда вытекает, что по сравнению со случаем идеального контакта фаз, когда $\beta = 0$, наличие интерфазы приводит к снижению возможности возникновения сингулярности напряжений в вершине клина. Это связано как с нарушением первого из неравенств (18) при больших углах β, так и с сужением интервала изменения относительной жесткости μ при увеличении угла раствора промежуточной области. Кроме того, как показывают числовые расчеты, наличие интерфазы уменьшает показатель сингулярности по сравнению с ситуацией, когда она отсутствует.

При углах, удовлетворяющих неравенствам

$$\pi < \alpha_1 + \alpha_2 \le 2\pi, \ \ 0 < \alpha_1 - \alpha_2 \le \pi$$

для «жесткой» структуры, решение характеристического уравнения может включать следующие варианты:

1) не иметь корней в интервале (0, 1);

2) иметь один корень в интервале (1/2, 1);

3) иметь два корня в интервале (1/2, 1).

Отсюда вытекает, что одной из характерных черт композиционного клина по сравнению с однородным клином является отсутствие сингулярности напряжений в его вершине при углах раствора, превышающих 180° (вариант 1). Вторая характерная черта состоит в наличии двух сингулярных слагаемых в асимптотике напряжений при $r \to 0$ (вариант 3). Такая ситуация возникает, например, когда

$$\alpha_* \le \alpha_1 \le 3\pi/2 \ \ (\alpha_* \approx 1,075\pi),$$

$$\alpha_2 - \beta > \pi/2 \ \text{ и } \ \mu > (1 - |M|)^{-1}, \ \text{ если } \ |M| < 1.$$

Слабая сингулярность, порождаемая единственным корнем в рассматриваемом интервале, будет иметь место, например, для трещины, упирающейся в градиентную полуплоскость.

В случае «мягкого» композита ($0 < \mu < 1$) количество корней уравнения (12) и интервалы их существования зависят от параметров структуры, и возможны такие ситуации:

1) один корень в интервале (0, 1/2);

2) один корень в интервале (1/2, 1);

3) два корня $0 < p_{1+} < 1/2 < p_{2+} < 1$, обуславливающие сильную и слабую сингулярности;

4) два корня $1/2 < p_{1+} < p_{2+} < 1$, обуславливающие две слабые сингулярности.

Если промежуточный ФГМ отсутствует, то характеристическое уравнение в данном диапазоне изменения углов α_1 и α_2 имеет только один корень (ситуация 1 или 2). При этом в случае трещины реализуется только ситуация 1, когда возникает сильная сингулярность. Таким образом, эффект наличия интерфазы проявляется в возможности существования у напряжений в «мягкой» структуре двух сингулярных слагаемых. Однако, как показывают вычисления, величина

$$\lambda_2 = 1 - p_{2+} << 1,$$

т. е. особенность, вносимая вторым слагаемым, является весьма слабой.

Наконец, рассмотрим случай, когда справедлива следующая система неравенств:

$$\pi < \alpha_1 + \alpha_2 \le 2\pi, \ \ \pi < \alpha_1 - \alpha_2 \le 2\pi.$$

Для углов α_1 и α_2, удовлетворяющих этим неравенствам, при $\mu > 1$ поле напряжений в вершине клина будет иметь только слабую особенность, как и в случае идеального контакта материалов ($\beta = 0$).

Если же $0 < \mu < 1$, то количество корней уравнения (12), области их существования

и характер особенностей зависят от угловых параметров структуры; при этом может реализовываться один из трех случаев:

1) один корень $0 < p_{1+} < 1/2$, обуславливающий сильную особенность;

2) один корень $1/2 < p_{1+} < 1$, обуславливающий слабую особенность;

3) два корня $0 < p_{1+} < 1/2 < p_{2+} < 1$, обуславливающие как сильную, так и слабую особенности.

Например, для трещины при любых допустимых значениях угла β может иметь место только случай 1 или 3. Если же трещина расположена так, что

$$3\pi/2 < \alpha_1 - \beta < 2\pi,$$

то при любом $0 < \mu < 1$ характеристическое уравнение имеет два корня, т. е. реализуется случай 3. При этом второй корень близок к единице и, следовательно, отвечающая ему особенность будет весьма слабой.

Численные примеры

В качестве иллюстрации проведенного анализа на рис. 2 представлены зависимости показателя сингулярности от параметра μ в вершине полубесконечной трещины, находящейся в жесткой и мягкой композиционных средах при заданном значении угла $\alpha_1 = 4\pi/3$. В случае «жесткого» композита (рис. 2, *a*) сингулярность является слабой ($\lambda < 1/2$) и снижается с увеличением относительной жесткости μ. Для достаточно узких областей, занятых градиентным материалом, происходит снижение показателя сингулярности по сравнению с двухкомпонентной средой, у которой $\beta = 0$, при любом $\mu > 1$ (кривая *2*, соответствующая $\beta = \pi/6$). Подобное ослабление сингулярности, вызванное наличием ФГМ с модулем сдвига, изменяющимся экспоненциально в трансверсальном направлении, отмечалось в работе [12]. Однако с увеличением угла раствора интерфазы наблюдается обратный эффект, происходящий сначала при не слишком большом различии упругих модулей материалов, а затем и при любом $\mu > 1$. В итоге показатель сингулярности принимает максимальные значения для трещины, находящейся на границе раздела однородной и градиентной сред, т. е. при $\beta = 2\pi/3$ (кривая *5* на рис. 2, *a*).

Можно показать, что в случае трещины, находящейся в жесткой композиционной среде, и углов, удовлетворяющих неравенству

$$0 < \alpha_1 - \alpha_2 < \pi,$$

два сингулярных слагаемых в асимптотике напряжений возникают, если

$$\beta < \pi/2 \ \text{ и } \ \alpha_2 - \beta \geq \pi/2.$$

В связи с этим на рис. 2, *a* представлена также зависимость от μ показателя сингулярности, соответствующего второму корню характеристического уравнения (12) при $\beta = \pi/6$ (кривая *2′*).

При $0 < \mu < 1$ для всех возможных углов раствора переходной зоны наблюдается эффект уменьшения показателя сингулярности (рис. 2, *b*). Сингулярность будет наиболее сильной в случае двухкомпонентной среды с идеальным контактом фаз ($\beta = 0$). По мере увеличения угла β она ослабевает, что особенно заметно при малых значениях относительной жесткости, а при $\beta > \pi/2$ появляется второй показатель сингулярности, показанный на рис. 2, *b* для $\beta = 2\pi/3$ (кривая *5′*).

Второй пример представляет обобщение задачи, исследованной в работах [5, 12], о взаимодействии ортогональной трещины с функционально-градиентной полуплоскостью, модуль сдвига которой является экспоненциальной функцией полярного угла. В данном случае трещина может быть наклонена под любым углом к градиентной полуплоскости. Можно показать, что при $\beta = \pi/2$ и $\alpha_1 + \alpha_2 = 2\pi$ уравнение (12) в интервале (0, 1) имеет только один корень для любых значений

$$\mu \in (0, \infty) \ \text{ и } \ \alpha_1 \in (\pi, 3/2\pi).$$

На рис. 3 представлены зависимости показателя сингулярности от относительной жесткости для «жесткого» и «мягкого» композитов, соответственно, при варьировании угла наклона трещины.

В случае «жесткого» композита ($\mu > 1$), при относительно малых значениях параметра μ, для наклонных трещин наблюдается ослабление сингулярности по сравнению

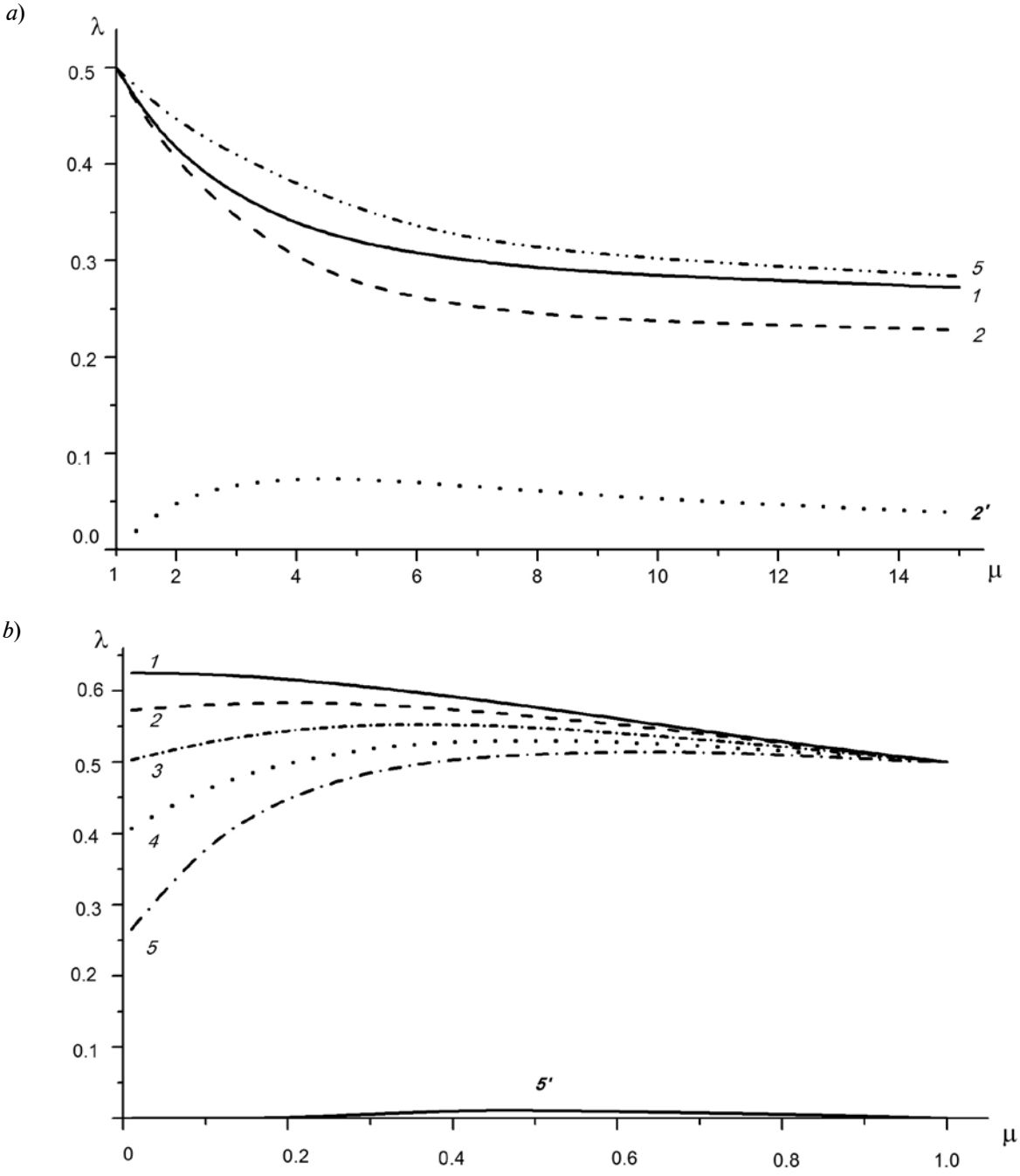


Рис. 2. Зависимости показателя сингулярности напряжений λ в вершине трещины от относительной жесткости композиционной среды μ для значений $\mu > 1$ (*a*) и $0 < \mu < 1$ (*b*) при $\alpha = 4\pi/3$ и различных значениях β: 0 (*1*), $\pi/6$ (*2*), $\pi/3$ (*3*), $\pi/2$ (*4*), $2\pi/3$ (*5*); представлены случаи для второго (кривые *2′*, *5′*) и первого (остальные кривые) корней характеристического уравнения (12)

со случаем трещины, ортогональной ФГМ (рис. 3,*a*). С возрастанием отношения модулей сдвига однородных фаз происходит обратный эффект усиления сингулярности (в зависимости от угла наклона трещины). При $\mu >> 1$ наименьшим по величине будет показатель сингулярности у ортогональной трещины, а наибольшим – у трещины, находящейся на границе раздела однородной и градиентной фаз ($\alpha_1 = 3\pi/2$, $\alpha_2 = \beta = \pi/2$).

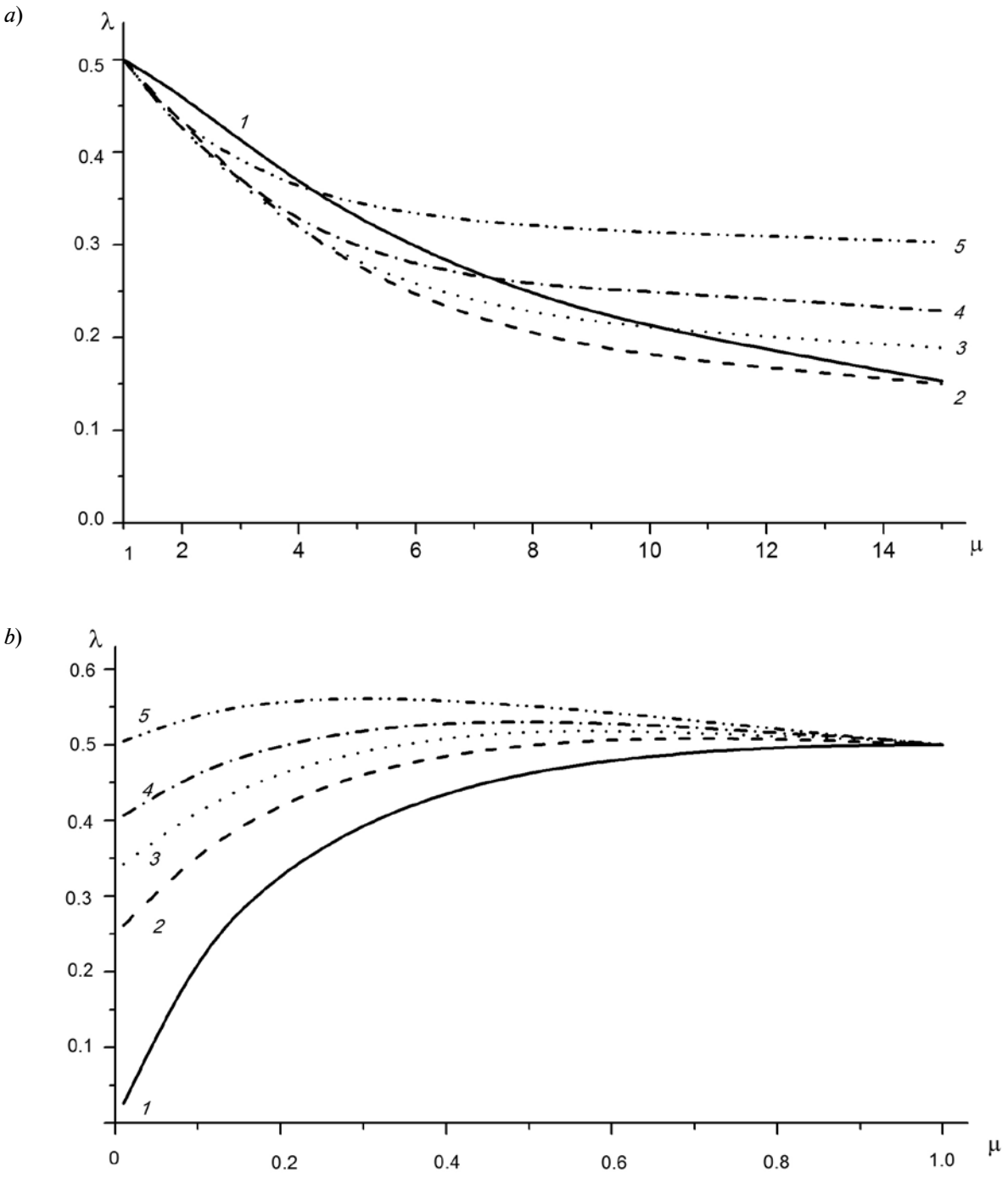


Рис. 3. Зависимости показателя сингулярности напряжений для трещины, упирающейся в полуплоскость из функционально-градиентного материала ($\beta = \pi/2$), от относительной жесткости композиционной среды для значений $\mu > 1$ (*a*) и $0 < \mu < 1$ (*b*) при различных значениях α_1: π (*1*), $7\pi/6$ (*2*), $5\pi/4$ (*3*), $4\pi/3$ (*4*), $3\pi/2$ (*5*)

При увеличении угла наклона трещины «мягкая» структура композита ($0 < \mu < 1$) приводит к возрастанию показателя сингулярности (рис. 3, *b*). Поэтому величина λ минимальна для ортогональной трещины и максимальна при $\alpha_1 = 3\pi/2$.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что функционально-градиентная интерфаза оказывает существенное влияние на напряженное состояние вблизи вершины композиционной клиновидной области. Наличие градиентной промежуточной зоны приводит как к ослаблению, так и усилению сингулярности напряжений, а также к появлению в асимптотике упругих напряжений при некоторых значениях параметров структуры дополнительного сингулярного слагаемого.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Williams M**. Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in extension // Trans. ASME. Ser.E. J. Appl. Mech. 1952. Vol. 74. No. 4. Pp. 526–528.

[2] **Paggi M., Carpinteri A.** On the stress singularities at multimaterial interfaces and related analogies with fluid dynamics and diffusion // Appl. Mech. Rev. 2008. Vol. 61. No. 2. P. 020801, 22 p.

[3] **Misuris G., Kuhn G.** Comparative study of an interface crack for different wedge-interface models // Archive Appl. Mech. 2001. Vol. 71. No. 11. Pp. 764–780.

[4] **Тихомиров В.В.** Трещина продольного сдвига, упирающаяся в клиновидное упругое включение // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2014. № 2(194). С. 110–119.

[5] **Pageau S.S., Joseph P.F., Biggers S.B.** Singular antiplane stress fields for bonded and disbanded three-material junctions // Eng. Fract. Mech. 1995.Vol. 52. No. 5. Pp. 821–832.

[6] **Bogy D.B.** Two edge-bonded elastic wedges of different materials wedge angles under surface tractions // Trans. ASME. Ser.E. J. Appl. Mech. 1971. Vol. 38. No. 2. Pp. 377–386.

[7] **Dempsey J.P., Sinclair G.B.** On the stress singularities in the plane elasticity of the composite wedge// J. Elast. 1979. Vol. 9. No. 4. Pp. 373–391.

[8] **Dempsey J.P., Sinclair G.B.** On the singular behavior at the vertex of a bi-material wedge // J. Elast. 1981. Vol. 11. No. 3. Pp. 317–327.

[9] **Блинова В.Г., Линьков А.М.** Метод определения асимптотик в общей вершине упругих клиньев // Прикладная математика и механика. 1995. Т. 59. № 2. С. 199 –208.

[10] **Eischen, J.W.** Fracture of nonhomogeneous materials // Int. J. Fract. 1987. Vol. 34. No. 1. Pp. 3–22.

[11] **Carpinteri A., Paggi M.** On the asymptotic stress field in angularly nonhomogeneous materials // Int. J. Fract. 2005. Vol. 135. No. 1-4. Pp. 267– 283.

[12] **Linkov A., Rybarska-Rusinek L.** Evaluation of stress concentration in multi-wedge systems with functionally graded wedges // Int. J. Eng. Sci. 2012. Vol. 61. No. 1. Pp. 87– 93.

[13] **Marur P.R., Tippur H.V.** Numerical analysis of crack-tip fields in functionally graded materials with a crack normal to the elastic gradient // Int. J. Solids Struct. 2000. Vol. 37. No. 38. Pp. 5353 –5370.

[14] **Atkinson C.** On stress singularities and interfaces in linear elastic fracture mechanics // Int. J. Fract. 1977. Vol. 13. No. 6. Pp. 807–820.

[15] **Erdogan F., Gupta G.D.** Bonded wedges with an interface crack under anti-plane shear loading // Int. J. Fract. 1975. Vol. 11. No. 4. Pp. 583 –593.

[16] **Shahani A.R.** Mode III stress intensity factors in an interfacial crack in dissimilar bonded materials // Arch. Appl. Mech. 2006. Vol. 75. No. 4. Pp. 405–411.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ТИХОМИРОВ Виктор Васильевич – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

victikh@mail

Tikhomirov V.V. STRESS SINGULARITY IN A TOP OF THE COMPOSITE WEDGE WITH INTERNAL FUNCTIONALLY GRADED MATERIAL.

The antiplane problem of the composite wedge consisting of two homogeneous external wedge-shaped areas and an intermediate zone of the interphase is studied. The interphase material is assumed functionally graded. It is shown that the problem in each area is harmonic within the quadratic law of inhomogeneity of the material in the transverse direction. The influence of the interphase on the stress state at the top of the wedge is analyzed. As compared to the ideal contact of external materials, the presence of the interphase

leads both to decrease and increase in the singularity exponent. Moreover, the stress asymptotic may have two singular terms for some values of the composite parameters.

ANTIPLANE CRACK, FUNCTIONALLY GRADED MATERIAL, INTERPHASE, STRESS SINGULARITY.

REFERENCES

[1] **M. Williams**, Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in extension, Trans. ASME, Ser.E, J. Appl. Mech. 74 (1952) 526–528.

[2] **M. Paggi, A. Carpinteri**, On the stress singularities at multimaterial interfaces and related analogies with fluid dynamics and diffusion, Appl. Mech. Rev., 61 (2008) 020801.

[3] **G. Misuris, G. Kuhn**, Comparative study of an interface crack for different wedge-interface models, Archive Appl. Mech. 71 (2001) 764–780.

[4] **V.V. Tikhomirov**, Longitudinal shear crack terminating at a wedge-shaped elastic inclusion, St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2(194) (2014) 110–119.

[5] **S.S. Pageau, P.F. Joseph, S.B. Biggers**, Singular antiplane stress fields for bonded and disbanded three-material junctions, Eng. Fract. Mech. 52 (1995) 821–832.

[6] **D.B. Bogy**, Two edge-bonded elastic wedges of different materials wedge angles under surface tractions, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech. 38 (1971) 377–386.

[7] **J.P. Dempsey, G.B. Sinclair**, On the stress singularities in the plane elasticity of the composite wedge, J. Elast. 9 (1979) 373–391.

[8] **J.P. Dempsey, G.B. Sinclair**, On the singular behavior at the vertex of a bi-material wedge, J. Elast. 11 (1981) 317–327.

[9] **V. Blinova, A. Linkov**, A method of finding asymptotic forms at the common apex of elastic wedges, J. Appl. Math. Mech. 59 (1995) 187 –195.

[10] **J.W. Eischen**, Fracture of nonhomogeneous materials, Int. J. Fract. 34 (1987) 3–22.

[11] **A. Carpinteri, M. Paggi,** On the asymptotic stress field in angularly nonhomogeneous materials, Int. J. Fract. 135 (2005) 267–283.

[12] **A. Linkov, L. Rybarska-Rusinek**, Evaluation of stress concentration in multi-wedge systems with functionally graded wedges, Int. J. Eng. Sci. 61 (2012) 87– 93.

[13] **P.R. Marur, H.V. Tippur**, Numerical analysis of crack-tip fields in functionally graded materials with a crack normal to the elastic gradient, Int. J. Solids Struct. 37 (2000) 5353–5370.

[14] **C. Atkinson**, On stress singularities and interfaces in linear elastic fracture mechanics, Int. J. Fract. 13 (1977) 807–820.

[15] **F. Erdogan, G.D. Gupta**, Bonded wedges with an interface crack under anti-plane shear loading, Int. J. Fract. 11 (1975) 583–593.

[16] **A.R. Shahani**, Mode III stress intensity factors in an interfacial crack in dissimilar bonded materials, Arch. Appl. Mech. 75 (2006) 405–411.

THE AUTHOR

TIKHOMIROV Victor V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation.
victikh@mail.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.11
УДК 539.3

Н.С. Хапилова [1], *С.В. Залётов* [2]

[1] Институт прикладной математики и механики НАН Украины, г. Донецк.

[2] Ростовский государственный экономический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ДЕЙСТВИИ СОСРЕДОТОЧЕННОЙ СИЛЫ НА ИЗОТРОПНОЕ ПОЛУПРОСТРАНСТВО С УПРУГО ЗАКРЕПЛЕННОЙ ГРАНИЦЕЙ

Представлено аналитическое решение осесимметричной смешанной задачи для изотропного полупространства, поверхность которого упруго закреплена вне круговой области приложения распределенной нагрузки. Обоснована процедура перехода в решении задачи от распределенной нагрузки к сосредоточенной силе. Получена компактная форма точного аналитического решения задачи о сосредоточенной силе, приложенной к упруго закрепленной поверхности полупространства. Показано, что в частном случае, когда коэффициент пропорциональности нормальных напряжений и перемещений в условии упругого закрепления границы обращается в нуль, построенное аналитическое решение задачи совпадает с известными формулами Буссинеска.

ОСЕСИММЕТРИЧНАЯ СМЕШАННАЯ ЗАДАЧА, АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ, ИЗОТРОПНОЕ ПОЛУПРОСТРАНСТВО, СОСРЕДОТОЧЕННАЯ СИЛА.

Введение

В печати регулярно появляются работы, посвященные тем или иным обобщениям задачи Буссинеска [1], связанным с усложнением граничных условий, моделей деформирования упругого полупространства, структурных особенностей его строения. Это связано с многочисленными практическими приложениями данной задачи о действии сосредоточенной силы на упругое полупространство. Ее решение практически служит базовой моделью для исследования деформации полубесконечных упругих тел под действием распределенной нагрузки.

Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния упругих тел при изучении ряда научно-технических проблем в машиностроении, в горной и строительной механике приводит к постановке смешанной задачи для полупространства, в точках поверхности которого вне области приложения распределенной нагрузки выполняется условие пропорциональности нормальных напряжений и перемещений (условие упругого закрепления границы).

Создание методов решения этой пространственной задачи актуально, так как она связана с расчетом напряженно-деформированного состояния горного массива при разработке пластовых месторождений полезных ископаемых [2 – 4], а также с оценкой прочности деталей, включающих тонкие перфорированные прослойки, с исследованием ряда проблем теории многослойных оснований и т. п.

В работах [5, 6] методом интегрального преобразования Ханкеля получено аналитическое решение осесимметричной задачи для случая, когда поверхность изотропного полупространства упруго закреплена вне круговой области приложения распределенной нагрузки, касательные напряжения на всей границе отсутствуют, а напряжения на бесконечности обращаются в нуль.

В данной статье обоснована процедура перехода от распределенной нагрузки к сосредоточенной силе в построенном аналитическом решении задачи. Предложена компактная форма точного аналитического решения задачи о действии сосредоточенной силы на изотропное полупространство

с упруго закрепленной поверхностью. В частном случае, когда коэффициент пропорциональности в условии упругого закрепления границы обращается в нуль, из построенного аналитического решения задачи получены известные формулы Буссинеска.

Математическая постановка и аналитическое решение осесимметричной смешанной задачи

В случае осесимметричной деформации изотропного тела основная система уравнений теории упругости, записанная в цилиндрической системе координат r, θ, z, сводится к бигармоническому уравнению [7]:

$$\nabla^2\nabla^2\Phi = 0, \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad (1)$$

где $\Phi(r,z)$ – функция напряжения Лява, через которую компоненты тензора напряжений $\sigma_r(r,z), \sigma_\theta(r,z), \sigma_z(r,z), \tau_{rz}(r,z)$ и векторы перемещений $u(r,z)$, $w(r,z)$ выражаются формулами

$$\begin{aligned}
\sigma_r &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu\nabla^2\Phi - \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2}\right),\\
\sigma_\theta &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu\nabla^2\Phi - \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right),\\
\sigma_z &= \frac{\partial}{\partial z}\left((2-\nu)\nabla^2\Phi - \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right),\\
\tau_{rz} &= \frac{\partial}{\partial r}\left((1-\nu)\nabla^2\Phi - \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right),\\
u &= -\frac{1+\nu}{E}\frac{\partial^2\Phi}{\partial r\partial z},\\
w &= \frac{1}{2G}\left(2(1-\nu)\nabla^2\Phi - \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right).
\end{aligned} \qquad (2)$$

Здесь ν – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, G – модуль сдвига.

Постановка рассматриваемой осесимметричной задачи для изотропного полупространства следующая:

в области

$$\{0 < r < \infty, 0 \le \theta < 2\pi, 0 \le z < \infty\}$$

найти неизвестные компоненты тензора напряжений и вектора перемещений, удовлетворяющие уравнениям (1), соотношениям (2) и смешанным условиям

$$\begin{aligned}
\sigma_z(r,0) &= -q(r),\ r < a;\\
\sigma_z(r,0) &= kw(r,0),\ \ r > a;\\
\tau_{rz}(r,0) &= 0,\ \ r < \infty
\end{aligned} \qquad (3)$$

на граничной плоскости $z = 0$.

В формулах (3) $q(r)$ – нормальная нагрузка, распределенная по кругу радиуса a и приложенная к границе полупространства; k – постоянный коэффициент пропорциональности напряжений и перемещений.

В результате решения уравнения (1) с граничными условиями (3) методом интегрального преобразования Ханкеля [8] находим компоненты вектора перемещений и тензора напряжений в упругом полупространстве [5]:

$$\begin{aligned}
u(r,z) &= -\frac{1+\nu}{E}\int_0^\infty \bar{\beta}(t)(1-2\nu-zt)\times\\
&\quad\times e^{-tz}J_1(rt)\frac{tdt}{t+\chi},\\
w(r,z) &= -\frac{1+\nu}{E}\int_0^\infty \bar{\beta}(t)(2\nu-2-zt)\times\\
&\quad\times e^{-tz}J_0(rt)\frac{tdt}{t+\chi},\\
\sigma_z(r,z) &= -\int_0^\infty \bar{\beta}(t)t^2(1+zt)e^{-tz}J_0(rt)\frac{dt}{t+\chi},\\
\sigma_r(r,z) &= -\int_0^\infty \bar{\beta}(t)(1-zt)e^{-tz}J_0(rt)\frac{t^2dt}{t+\chi} +\\
&\quad+\frac{1}{r}\int_0^\infty \bar{\beta}(t)(1-2\nu-zt)e^{-tz}J_1(rt)\frac{tdt}{t+\chi},\\
\sigma_\theta(r,z) &= -2\nu\int_0^\infty \bar{\beta}(t)e^{-tz}J_0(rt)\frac{t^2dt}{t+\chi} -\\
&\quad-\frac{1}{r}\int_0^\infty \bar{\beta}(t)(1-2\nu-zt)e^{-tz}J_1(rt)\frac{tdt}{t+\chi},\\
\tau_{rz}(r,z) &= -z\int_0^\infty \bar{\beta}(t)t^3e^{-tz}J_1(rt)\frac{dt}{t+\chi},
\end{aligned} \qquad (4)$$

где $\chi = 2k(1-\nu^2)/E$; $J_0(rt)$, $J_1(rt)$ – функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков; $\bar{\beta}(t)$ – трансформанта введенной функции

$$\beta(r) = \begin{cases} q(r) + kw(r,0), & r < a; \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (5)$$

Функция $\beta(r)$ определяется из интегрального уравнения

$$\beta(r) = q(r) + \int_0^a \beta(\xi) g_{1w}(r,\xi) d\xi,\ r < a,$$

ядро которого имеет вид

$$g_{1w}(r,\xi) = \chi\xi \int_0^\infty J_0(\xi t) J_0(rt) \frac{tdt}{t+\chi}.$$

В случае, когда $k = 0$, формулы (4) трансформируются в известное решение Тередзавы [9].

Сосредоточенная сила, приложенная к упруго закрепленной границе полупространства

Для перехода в решении (4) от распределенной нагрузки к сосредоточенной силе P рассмотрим задачу для случая, когда к упругому полупространству приложена нагрузка постоянной интенсивности $q(r) = q_0$ в круговой области радиуса ε. Тогда

$$q_0 = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{P}{\pi\varepsilon^2},$$

и, согласно (5), имеем:

$$\beta(r) = \begin{cases} q_0 + kw(r,0), & r < \varepsilon; \\ 0, & r > \varepsilon. \end{cases} \quad (6)$$

С учетом равенства (6), запишем трансформанту функции $\beta(r)$ при интегральном преобразовании Ханкеля в виде

$$\bar{\beta}(t) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_0^\varepsilon \left[\frac{P}{\pi\varepsilon^2} + kw(r,0) \right] rJ_0(rt)dr. \quad (7)$$

Используя формулу (4), находим вертикальное перемещение на границе полупространства. Подставим выражение для $w(r,0)$ в соотношение (7), получим неоднородное интегральное уравнение Фредгольма второго рода для определения трансформанты $\bar{\beta}(t)$:

$$\bar{\beta}(t) = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{P}{\pi\varepsilon^2} \int_0^\varepsilon rJ_0(rt)dr + \chi \lim_{\varepsilon\to 0} \int_0^\infty \bar{\beta}(t_1) \frac{t_1}{t_1+\chi} \left[\int_0^\varepsilon rJ_0(rt)J_0(rt_1)dr \right] dt_1. \quad (8)$$

Вычислим предел первого слагаемого в правой части равенства (8):

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{P}{\pi\varepsilon^2} \int_0^\varepsilon rJ_0(rt)dr = \frac{P}{\pi} \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{J_1(\varepsilon t)}{\varepsilon t} = \frac{P}{2\pi}.$$

Для решения уравнения (8) используем метод последовательных приближений. В качестве нулевого приближения полагаем $\bar{\beta}^{[0]}(t) = P / 2\pi$.

Вычислим первое приближение:

$$\bar{\beta}^{[1]}(t) = \frac{P}{2\pi} + \frac{P\chi}{2\pi} \lim_{\varepsilon\to 0} \int_0^\varepsilon \left\{ \int_0^\infty \frac{t_1}{t_1+\chi} J_0(rt_1)dt_1 \right\} \times$$

$$\times\ rJ_0(rt)dr = \frac{P}{2\pi} + \frac{P\chi}{2\pi} \lim_{\varepsilon\to 0} \int_0^\varepsilon \left\{ \frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2} [H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)] \right\} rJ_0(rt)dr,$$

где $H_0(r\chi)$ – функция Струве нулевого порядка, $Y_0(r\chi)$ – функция Неймана нулевого порядка.

Используя представления специальных функций в форме степенных рядов, вычисляем интеграл во втором слагаемом и затем находим, что предел полученного выражения равен нулю, следовательно, $\bar{\beta}^{[1]}(t) = P / 2\pi$. Поскольку интегральный оператор в равенстве (8) при вычислении последующих приближений не изменяется, решение интегрального уравнения записывается в виде $\bar{\beta}(t) = P / 2\pi$.

Итак, если на упругое полупространство действует сосредоточенная сила, то трансформанта функции $\beta(r)$ при $\chi = 0$ и $\chi \neq 0$ равна $P/2\pi$. Подставив это значение $\bar{\beta}(t)$ в формулы (4), получим аналитическое решение задачи о сосредоточенной силе, приложенной к изотропному полупространству с упруго закрепленной границей.

Задача Буссинеска

Рассмотрим случай $\chi = 0$, который соответствует задаче о действии сосредоточенной силы P на упругое полупространство, граничная плоскость которого не закреплена. Приравняем в решении (4) параметр χ нулю, отметим верхним индексом β характеристики напряженно-деформированного состояния, соответствующие исследуемому варианту. В результате получим распреде-

ление напряжений и перемещений в изотропном полупространстве:

$$u^{\beta}(r,z) = -\frac{1+\nu}{E}\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}(1-2\nu-zt)e^{-tz}J_1(rt)dt,$$

$$w^{\beta}(r,z) = -\frac{1+\nu}{E}\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}(2\nu-2-zt)e^{-tz}J_0(rt)dt,$$

$$\sigma_z^{\beta}(r,z) = -\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}t(1+zt)e^{-tz}J_0(rt)dt,$$

$$\sigma_r^{\beta}(r,z) = -\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}t(1-zt)e^{-tz}J_0(rt)dt + \frac{P}{2\pi r}\int_0^{\infty}(1-2\nu-zt)e^{-tz}J_1(rt)dt,$$

$$\sigma_\theta^{\beta}(r,z) = -\frac{\nu P}{\pi}\int_0^{\infty}te^{-tz}J_0(rt)dt - \frac{P}{2\pi r}\int_0^{\infty}(1-2\nu-zt)e^{-tz}J_1(rt)dt,$$

$$\tau_{rz}^{\beta}(r,z) = \frac{Pz}{2\pi}\int_0^{\infty}t^2e^{-tz}J_1(rt)dt, \tag{9}$$

и на его границе

$$u^{\beta}(r,0) = -\frac{(1+\nu)(1-2\nu)P}{2\pi E}\int_0^{\infty}J_1(rt)dt,$$

$$w^{\beta}(r,0) = \frac{(1-\nu^2)}{E}\frac{P}{\pi}\int_0^{\infty}J_0(rt)dt,$$

$$\sigma_z^{\beta}(r,0) = -\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}tJ_0(rt)dt,$$

$$\sigma_r^{\beta}(r,0) = -\frac{P}{2\pi}\int_0^{\infty}tJ_0(rt)dt + \frac{(1-2\nu)P}{2\pi r}\int_0^{\infty}J_1(rt)dt,$$

$$\sigma_\theta^{\beta}(r,0) = -\frac{\nu P}{\pi}\int_0^{\infty}tJ_0(rt)dt - \frac{(1-2\nu)P}{2\pi r}\int_0^{\infty}J_1(rt)dt,$$

$$\tau_{rz}^{\beta}(r,0) = 0. \tag{10}$$

Вычислим интегралы [10], входящие в формулы (9), (10) для напряжений и перемещений:

$$\int_0^{\infty}te^{-tz}J_0(rt)dt = \frac{z}{\sqrt{(r^2+z^2)^3}};$$

$$\int_0^{\infty}t^2e^{-tz}J_0(rt)dt = -\frac{1}{\sqrt{(r^2+z^2)^3}} + \frac{3z^2}{\sqrt{(r^2+z^2)^5}};$$

$$\int_0^{\infty}e^{-tz}J_1(rt)dt = \frac{1}{r}\left[1-\frac{z}{\sqrt{(r^2+z^2)}}\right];$$

$$\int_0^{\infty}te^{-tz}J_1(rt)dt = \frac{r}{\sqrt{(r^2+z^2)^3}};$$

$$\int_0^{\infty}t^2e^{-tz}J_1(rt)dt = \frac{3zr}{\sqrt{(r^2+z^2)^5}}. \tag{11}$$

Введем обозначение

$$\rho = \sqrt{r^2+z^2}. \tag{12}$$

Подставим выражения для определенных интегралов (11) в равенства (9), (10). Учитывая формулу (12), после несложных преобразований получаем:

$$u^{\beta}(r,z) = -\frac{1+\nu}{E}\frac{P}{2\pi}\left[(1-2\nu)\frac{\rho-z}{\rho r} - \frac{rz}{\rho^3}\right],$$

$$w^{\beta}(r,z) = \frac{1+\nu}{E}\frac{P}{2\pi}\left[\frac{2(1-\nu)}{\rho} + \frac{z^2}{\rho^3}\right],$$

$$\sigma_z^{\beta}(r,z) = -\frac{3Pz^3}{2\pi\rho^5},$$

$$\sigma_r^{\beta}(r,z) = \frac{P}{2\pi}\left[\frac{(1-2\nu)}{r^2}\left(1-\frac{z}{\rho}\right) - \frac{3zr^2}{\rho^5}\right],$$

$$\sigma_\theta^{\beta}(r,z) = -\frac{P}{2\pi}(1-2\nu)\left[\frac{1}{r^2} - \frac{z}{\rho r^2} - \frac{z}{\rho^3}\right],$$

$$\tau_{rz}^{\beta}(r,z) = -\frac{3Pz^2r}{2\pi\rho^5} \tag{13}$$

и, соответственно, в точках граничной плоскости $z = 0$:

$$u^{\beta}(r,0) = -\frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E}\frac{P}{2\pi r},$$

$$w^{\beta}(r,0) = \frac{1-\nu^2}{E}\frac{P}{\pi r},$$

$$\sigma_z^{\beta}(r,0) = 0,$$

$$\sigma_r^{\beta}(r,0) = \frac{(1-2\nu)P}{2\pi r^2},$$

$$\sigma_\theta^{\beta}(r,0) = -\frac{(1-2\nu)P}{2\pi r^2},$$

$$\tau_{rz}^{\beta}(r,0) = 0. \tag{14}$$

Соотношения (13), (14) совпадают с известным решением задачи Буссинеска в произвольных точках полупространства и на его границе [11].

Таким образом, показано, что формулы Буссинеска действительно являются частным случаем решения смешанной задачи для упругого полупространства с граничными условиями (3).

Точное решение задачи о сосредоточенной силе при упругом закреплении границы полупространства

Исследуем решение (4) для случая, когда $\chi \neq 0$, а приложенная к полупространству нагрузка является сосредоточенной силой. Подставим в формулы (4) трансформанту $\bar{\beta} = P / 2\pi$ и преобразуем их к более компактному виду, вычислив входящие в решение несобственные интегралы через специальные функции.

Рассмотрим сначала решение в точках граничной плоскости $z = 0$. Найдем значения следующих интегралов [10]:

$$\int_0^\infty J_0(rt)\frac{dt}{t+\chi} = \frac{\pi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)], \quad (15)$$

$$\int_0^\infty J_1(rt)\frac{dt}{t+\chi} = -\frac{\pi\chi}{2}[H_{-1}(r\chi) - Y_{-1}(r\chi)], \quad (16)$$

где $H_m(r\chi)$ – функции Струве, $Y_m(r\chi)$ – функции Неймана, $m = 0; -1$.

Если порядок функции Неймана есть целое число, то, согласно работе [12], имеем:

$$Y_{-m}(x) = (-1)^m Y_m(x).$$

Из рекуррентного соотношения [13]

$$H_{\alpha-1}(x) + H_{\alpha+1}(x) = \frac{2\alpha}{x}H_\alpha(x) + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^\alpha}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\alpha+\frac{3}{2}\right)},$$

где $\Gamma(\alpha)$ – гамма-функция, находим, что при $\alpha = 0$

$$H_{-1}(x) = -H_1(x) + \frac{2}{\pi}. \quad (17)$$

С учетом соотношений (15) – (17) вычислим содержащиеся в решении интегралы

$$\int_0^\infty J_0(rt)\frac{tdt}{t+\chi} = \frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)], \quad (18)$$

$$\int_0^\infty J_1(rt)\frac{tdt}{t+\chi} = \frac{\pi\chi}{2}[H_1(r\chi) - Y_1(r\chi)] - \chi,$$

$$\int_0^\infty J_1(rt)\frac{dt}{t+\chi} = \frac{1}{r\chi} + 1 - \frac{\pi}{2}[H_1(r\chi) - Y_1(r\chi)].$$

Используя равенства (4), (15) – (18), получаем формулы для компонент вектора перемещений и тензора напряжений в точках граничной плоскости $z = 0$:

$$u(r,0) = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)P\chi}{2\pi E} \times \left\{1 - \frac{\pi}{2}[H_1(r\chi) - Y_1(r\chi)]\right\},$$

$$w(r,0) = \frac{(1-\nu^2)P}{\pi E}\left\{\frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)]\right\},$$

$$\sigma_z(r,0) = \frac{P\chi}{2\pi}\left\{\frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)]\right\},$$

$$\sigma_r(r,0) = \frac{P\chi}{2\pi}\left\{\frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)]\right\} - \frac{(1-2\nu)P\chi}{2\pi r}\left\{1 - \frac{\pi}{2}[H_1(r\chi) - Y_1(r\chi)]\right\}, \quad (19)$$

$$\sigma_\theta(r,0) = \frac{\nu P\chi}{2\pi}\left\{\frac{1}{r} - \frac{\pi\chi}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)]\right\} + \frac{(1-2\nu)P\chi}{2\pi r}\left\{1 - \frac{\pi}{2}[H_1(r\chi) - Y_1(r\chi)]\right\},$$

$$\tau_{rz}(r,0) = 0.$$

Нетрудно убедиться в том, что из соотношений (19) следует выполнение условия пропорциональности напряжений и перемещений $\sigma_z(r,0) = kw(r,0)$ в точках граничной поверхности упругого полупространства.

Покажем далее, что, устремив параметр χ к нулю в решении (19), получим формулы Буссинеска для перемещений и напряжений. Учитывая поведение функций Неймана при малых значениях аргумента [13]

$$Y_0(x) \sim \frac{2}{\pi}\ln x, \quad Y_m(x) \sim -\frac{1}{\pi}\Gamma(m)\left(\frac{x}{2}\right)^{-m}, \quad m > 0,$$

а также равенства $H_0(0) = H_1(0) = 0$, вычисляем пределы функциональных выражений, стоящих в правых частях соотношений (19). В результате получаем для перемещений:

$$\lim_{\chi\to 0} u(r,0) = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)P}{2\pi E}\frac{\pi}{2}\times$$
$$\times \lim_{\chi\to 0}\chi Y_1(r\chi) = u^{\beta}(r,0),$$
$$\lim_{\chi\to 0} w(r,0) = \frac{(1-\nu^2)P}{\pi E}\times$$
$$\times\left\{\frac{1}{r} - \frac{\pi}{2}\lim_{\chi\to 0}\chi Y_0(r\chi)\right\} = w^{\beta}(r,0)$$

и напряжений:

$$\lim_{\chi\to 0}\sigma_z(r,0) =$$
$$= \frac{P}{2\pi}\lim_{\chi\to 0}\left\{\frac{\chi}{r} - \frac{\pi\chi^2}{2}[H_0(r\chi) - Y_0(r\chi)]\right\} = 0,$$
$$\lim_{\chi\to 0}\sigma_r(r,0) = \frac{(1-2\nu)P}{2\pi r^2} = \sigma_r^{\beta}(r,0),$$
$$\lim_{\chi\to 0}\sigma_\theta(r,0) = -\frac{(1-2\nu)P}{2\pi r^2} = \sigma_\theta^{\beta}(r,0).$$

Для представления в компактной форме решения задачи о сосредоточенной силе в точках (r, z) введем обозначения для сходящихся несобственных интегралов:

$$R_m(r,z) = \int_0^{\infty} e^{-tz}J_m(rt)\frac{dt}{t+\chi},\quad m = 0,1 \qquad (20)$$

и затем вычислим интегралы

$$\int_0^{\infty} e^{-tz}J_0(rt)\frac{tdt}{t+\chi} = \frac{1}{\rho} - \chi R_0(r,z);$$
$$\int_0^{\infty} e^{-tz}J_0(rt)\frac{t^2dt}{t+\chi} = \frac{z}{\rho^3} - \frac{\chi}{\rho} + \chi^2 R_0(r,z); \qquad (21)$$
$$\int_0^{\infty} e^{-tz}J_1(rt)\frac{tdt}{t+\chi} = \frac{\rho - z}{r\rho} - \chi R_1(r,z);$$
$$\int_0^{\infty} e^{-tz}J_1(rt)\frac{t^2dt}{t+\chi} = \frac{r}{\rho^3} - \frac{\chi(\rho - z)}{r\rho} + \chi^2 R_1(r,z).$$

С учетом равенств (4), (20), (21) формулы для компонент вектора перемещений и тензора напряжений в произвольных точках изотропного полупространства с упруго закрепленной границей принимают вид

$$u(r,z) = -\frac{(1+\nu)P}{2\pi E}\left\{-\frac{rz}{\rho^3} + (1-2\nu+\chi z)\times\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{\rho - z}{r\rho} - \chi R_1(r,z)\right]\right\}, \qquad (22)$$

$$w(r,z) = \frac{(1+\nu)P}{2\pi E\rho}\left\{\frac{z^2}{\rho^2} - z\chi + 2(1-\nu) + \right.$$
$$\left. + \chi\rho(\chi z + 2\nu - 2)R_0(r,z)\right\},$$
$$\sigma_z(r,z) = -\frac{P}{2\pi\rho^3}\left\{\frac{3z^3}{\rho^2} - \chi[z^2 + \right.$$
$$\left. + \rho^2(1-\chi z)(1-\chi\rho R_0(r,z))]\right\},$$
$$\sigma_r(r,z) = \frac{P}{2\pi}\left\{\frac{1-2\nu}{r^2}\left(1 - \frac{z}{\rho}\right) - \frac{3zr^2}{\rho^5}\right\} +$$
$$+ \frac{P\chi}{2\pi}\left\{\frac{1}{\rho^3}(r^2 + \chi z\rho^2) + \frac{z(\rho - z)}{r^2\rho} - \right.$$
$$\left. - \chi(\chi z + 1)R_0(r,z) - \frac{1}{r}(1 - 2\nu + \chi z)R_1(r,z)\right\},$$
$$\sigma_\theta(r,z) = \frac{(1-2\nu)P}{2\pi}\left\{\frac{z}{\rho^3} - \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{z}{\rho}\right)\right\} +$$
$$+ \frac{P\chi}{2\pi}\left\{\frac{\nu}{\rho} - \frac{z(\rho - z)}{\rho r^2} - \chi\nu R_0(r,z) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r}(1 - 2\nu + \chi z)R_1(r,z)\right\},$$
$$\tau_{rz}(r,z) = -\frac{Pz}{2\pi}\left\{\frac{3rz}{\rho^5} - \right.$$
$$\left. - \chi\left[\frac{r}{\rho^3} - \frac{\chi(\rho - z)}{r\rho} + \chi^2 R_1(r,z)\right]\right\}.$$

Некоторые результаты численных исследований аналитического решения задачи о действии сосредоточенной силы на изотропное полупространство с упруго закрепленной границей приведены в работе [14].

Заключение

Точное решение задачи о сосредоточенной силе в форме (19), (22) по сравнению с интегральными формулами, полученными при подстановке в соотношения (4) трансформанты $\bar{\beta}(t) = P/2\pi$, обладает рядом преимуществ, а именно: объем предварительных исследований перед его численной реализацией значительно меньше, так как оно содержит только два несобственных интеграла $R_0(r,z), R_1(r,z)$, которые до-

статочно быстро сходятся. Существенное уменьшение (на порядок и более) времени компьютерных расчетов при использовании формул (19), (22) позволяет оценить напряженно-деформированное состояние упругого полупространства в любой окрестности точки приложения сосредоточенной силы, осуществив при этом объем численных исследований, достаточный для установления закономерностей распределения напряжений и перемещений в упругом теле и на его границе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Boussinesq J.** Application eles Potentiels a l`Etudel`Equilibreet du Mouvement des Solides Elastiques. Paris, Gauthier – Villars, 1885.

[2] **Кавлакан М.В., Михайлов А.М.** Осесимметричная задача об опорном давлении // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1980. № 1. С. 18–22.

[3] **Залётов С.В., Залётов В.В., Хапилова Н.С.** Влияние деформируемости угольного пласта на пространственное напряженное состояние массива горных пород в окрестности полости // Научный вестник Московского государственного горного университета. 2014. № 1(46). С. 100–107.

[4] **Залётов С.В.** Осесимметричная задача об опорном давлении на деформируемый угольный пласт // Научный вестник Московского государственного горного университета. 2014, № 1(46). С. 37–43.

[5] **Хапилова Н.С., Залётов С.В.** Осесимметричная деформация изотропного полупространства при упругом закреплении границы вне области приложения нормальной нагрузки // Современные проблемы механики сплошной среды. Труды XV Междунар. конф. Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2011. Т. 1. С. 246–250.

[6] **Хапилова Н.С., Залётов В.В., Залётов С.В.** Осесимметричная задача о действии распределенной нагрузки на изотропное полупространство с упруго закрепленной границей // Труды Института прикладной математики и механики НАН Украины. 2012. Т. 25. С. 251 –259.

[7] **Амензаде Ю.А.** Теория упругости. М.: Высшая школа, 1971.

[8] **Уфлянд Я.С.** Интегральные преобразования в задачах теории упругости. Л.: Наука, 1963.

[9] **Новацкий В.** Теория упругости. М.: Мир, 1975.

[10] **Градштейн И.С., Рыжик И.М.** Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1974.

[11] **Тимошенко С.П., Гудьер Дж.** Теория упругости. М.: Наука, 1975.

[12] **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике. М.: Наука, 1978.

[13] **Абрамовиц М., Стиган И.** Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.

[14] **Залётов В.В., Залётов С.В., Илюхин А.А.** Численное исследование аналитического решения задачи о действии сосредоточенной силы на изотропное полупространство с упруго закрепленной границей // Современные проблемы механики сплошной среды. Труды XVII Международной конференции. Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2014. Т. 1. С. 206 –210.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ХАПИЛОВА Нелли Сергеевна – *доктор технических наук, заведующая отделом Института прикладной математики и механики НАН Украины, г. Донецк.*

83114, Украина, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 74

hapines.nelly@gmail.com

ЗАЛЁТОВ Сергей Владиславович – *аспирант Ростовского государственного экономического университета (РИНХ).*

344002, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, Большая Садовая ул., 69.

sesezzzbkb@gmail.com

Khapilova N.S., Zaletov S.V. THE EXACT SOLUTION OF THE PROBLEM ON A CONCENTRATED-FORCE ACTION ON THE ISOTROPIC HALF-SPACE WITH THE BOUNDARY FIXED ELASTICALLY.

We present the analytical solution of the axisymmetric mixed problem for the isotropic half-space with

the surface fixed elastically outside the circular area of the application of a distributed load. In the solution of the problem, the transition procedure from a distributed load to the concentrated force has been justified. A compact form of the exact analytical solution of the problem on the concentrated force applied to the half-space with the surface fixed elastically was obtained. In the specific case when the proportionality factor of normal stresses and displacements vanishing under the condition of the elastic fixing of the boundary, the constructed analytical solution was shown to coincide with the well-known Boussinesq formulae.

AXISYMMETRIC MIXED PROBLEM, ANALYTICAL SOLUTION, ISOTROPIC HALF-SPACE, CONCENTRATED FORCE.

REFERENCES

[1] **J. Boussinesq,** Application eles Potentiels a l`Etudel`Equilibreet du Mouvement des Solides Elastiques, Paris, Gauthier – Villars, 1885.

[2] **M.V. Kavlakan, A.M. Mikhaylov,** Osesimmetrichnaya zadacha ob opornom davlenii [Axisymmetric problem on reference pressure], Fiziko-Tekhnicheskiye Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopayemykh. 1980, 1, 18 – 22.

[3] **S.V. Zaletov, V.V. Zaletov, N.S. Khapilova,** Vliyaniye deformiruyemosti ugolnogo plasta na prostranstvennoye napryazhenno-deformiruyemoye sostoyaniye massiva gornykh porod v okrestnosti polosti, Nauchnyy Vestnik Moskovskogo Gosudarstvennogo Gornogo Universiteta. 1(46) (2014) 100–107.

[4] **S.V. Zaletov,** Osesimmetrichnaya zadacha ob opornom davlenii na deformiruyemyy ugolnyy plast, Nauchnyy Vestnik Moskovskogo Gosudarstvennogo Gornogo Universiteta. 1(46) (2014) 37–43.

[5] **N.S. Khapilova, S.V. Zaletov,** Osesimmetrichnaya deformatsiya izotropnogo poluprostranstva pri uprugom zakreplenii granitsy vne oblasti prilozheniya normalnoy nagruzki, Sovremennyye Problemy Mekhaniki Sploshnoy Sredy, Trudy XV Mezhdunarodnoy Konferentsii. Rostov-na-Donu (Rossiya): Yuzhnyy Federalnyy Universitet. 1(2011) 246 – 250.

[6] **N.S. Khapilova, V.V. Zaletov, S.V. Zaletov,** Osesimmetrichnaya zadacha o deystvii raspredelennoy nagruzki na izotropnoye poluprostranstvo s uprugo zakreplennoy granitsey, Trudy Instituta Prikladnoy Matematiki i Mekhaniki NAN Ukrainy. 25(2012) 251 – 259.

[7] **Yu.A. Amenzade,** Teoriya uprugosti [The theory of elastic strength], Moscow, Vysshaya Shkola, 1971.

[8] **Ya.S. Uflyand,** Integralnyye preobrazovaniya v zadachakh teorii uprugosti [Integral transformations in the elasticity problems], Leningrad, Nauka, 1963.

[9] **V. Novatskiy,** Teoriya uprugosti [The theory of elastic strength], Moscow, Mir, 1975.

[10] **I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik,** Tablitsy integralov, summ, ryadov i proizvedeniy [Tables of integrals, sums, series and products], Moscow, Nauka, 1974.

[11] **S.P. Timoshenko, Dzh. Gudyer,** Teoriya uprugosti [The theory of elastic strength], Moscow, Nauka, 1975.

[12] **G. Korn, T. Korn,** Spravochnik po matematike [A handbook of mathematics], Moscow, Nauka, 1978.

[13] **M. Abramovits, I. Stigan,** Spravochnik po spetsialnym funktsiyam [A handbook of special functions], Moscow, Nauka, 1979.

[14] **V.V. Zaletov, S.V. Zaletov, A.A. Ilyukhin,** Chislennoye issledovaniye analiticheskogo resheniya zadachi o deystvii sosredotochennoy sily na izotropnoye poluprostranstvo s uprugo zakreplennoy granitsey, Sovremennyye problemy mekhaniki sploshnoy sredy. Trudy XVII Mezhdunarodnoy konferentsii. Rostov-na-Donu (Rossiya): Yuzhnyy Federalnyy Universitet. 1(2014) 206 – 210.

THE AUTHORS

KHAPILOVA Nelly S.
Institute of Applied Mathematics and Mechanics of NAS of Ukraine
74 Rosa Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine
hapines.nelly@gmail.com

ZALETOV Sergey V.
Rostov State University of Economics
69 Bolshaya Sadovaya St., Rostov-on-Don, 344002, Russian Federation
sesezzzbkb@gmail.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.12
УДК: 532.517

И.В. Стецюк

Крыловский государственный научный центр, г. Санкт-Петербург

РАЗВИТИЕ СТРАТИФИЦИРОВАННОГО ТЕЧЕНИЯ ЗА СФЕРОЙ, ОБТЕКАЕМОЙ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТЬЮ, ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРЕННЕГО ИЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО ВОЛНЕНИЯ

В работе исследованы взаимодействие течения за сферой с фоновыми внутренними волнами и развитие стратифицированного течения за этой сферой при наличии поверхностного волнения. Установлено, что результаты расчетов с помощью метода крупных вихрей (LES) позволяют получить дополнительную информацию о характеристиках течения, возникающего за сферой, обтекаемой потоком жидкости. Жидкость характеризуется неоднородным распределением плотности по вертикали, изменяющимся во времени. Использование численных экспериментов дало возможность определить влияние фоновых внутренних и поверхностных волн на характеристики течения за сферой.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СТРАТИФИКАЦИЯ, МЕТОД КРУПНЫХ ВИХРЕЙ, ОБТЕКАНИЕ СФЕРЫ, ВЯЗКАЯ ЖИДКОСТЬ.

Введение

В настоящее время проблема расчета характеристик стратифицированных потоков, относящаяся к задачам гидродинамики погруженных тел, требует решения в части учета изменения фоновых характеристик потока. В качестве таких характеристик можно рассматривать внутренние и поверхностные волны, а также турбулентность.

Взаимодействие погруженных тел со стратифицированной жидкостью исследовалось многими авторами как теоретически [1, 2], так и экспериментально [3]. Особенностью стратифицированных потоков является возможность распространения в них внутренних волн. При обрушении последних происходит генерация турбулентности, масштаб которой зависит от характеристик исходной внутренней волны [4]. Внутренние волны, которые генерируются телом, движущимся в неоднородной по плотности жидкости, являются в общем случае нелинейными и взаимодействуют с турбулентностью в следе за телом. Расчет характеристик неоднородного по плотности течения в следе за телом, который бы учитывал изменчивость фоновых условий среды и их взаимодействие с турбулентностью в следе за этим телом, возможен с помощью метода крупных вихрей. Данный метод позволяет также учесть анизотропию турбулентности, свойственную стратифицированным течениям.

Внешняя сила, действующая в вертикальном направлении в стратифицированной жидкости, оказывает анизотропное влияние на структуру потока. Характер спектра турбулентных пульсаций стратифицированного потока отличается от такового для однородной жидкости. В связи с этим моделирование турбулентного обтекания тела стратифицированным потоком жидкости должно существенно отличаться от соответствующего моделирования течения, однородного по полю плотности. В частности, модель турбулентности должна учитывать эффекты анизотропии, обусловленные плавучестью [5].

Применение же современных методов вычислительной гидродинамики к исследованию взаимодействия погруженного объекта с вязкой стратифицированной жидкостью и внутренними волнами открывает новые возможности для развития теории гидродинамики тел на внутренних волнах.

Постановка задачи и численная аппроксимация

Для описания течения вязкой стратифицированной жидкости, ограниченной свободной поверхностью, используются следующие осредненные по пространству уравнения:

уравнение неразрывности вида [6]

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle_\Delta}{\partial x} = 0, \tag{1}$$

уравнение Навье – Стокса

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle_\Delta}{\partial t} + \langle u_j \rangle_\Delta \frac{\partial \langle u_i \rangle_\Delta}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \langle p \rangle_\Delta}{\partial x_i} + \\ + \frac{\partial}{\partial x_j}\nu \frac{\partial \langle u_i \rangle_\Delta}{\partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}^{SGS}}{\partial x_j} + g_i + F_\sigma, \tag{2}$$

уравнение переноса безразмерной плотности морской среды

$$\frac{\partial \langle f \rangle_\Delta}{\partial t} + \langle u_j \rangle_\Delta \frac{\partial \langle f \rangle_\Delta}{\partial x_j} = D_S \frac{\partial^2 \langle f \rangle_\Delta}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial J_j^{SGS}}{\partial x_j} \tag{3}$$

и уравнения переноса объемной фракции морской среды, используемые в методе объема жидкости, вида

$$\frac{\partial \langle \alpha_w \rangle_\Delta}{\partial t} + \langle u_j \rangle_\Delta \frac{\partial \langle \alpha_W \rangle_\Delta}{\partial x_j} = 0, \tag{4}$$

$$\rho = \rho_a + \alpha_W(\rho_l - \rho_a) + \alpha_W(\rho_h - \rho_l)f,$$

$$\nu = \nu_a + \alpha_W(\nu_l - \nu_a), \tag{5}$$

где u_i – компонента вектора скорости потока жидкости, p – давление в потоке, ν – кинематическая вязкость жидкости, D_S – коэффициент диффузии вещества, g_i – компонента вектора ускорения свободного падения,

$$\tau_{ij}^{SGS} = \widetilde{u_i u_j} - \tilde{u}_i \tilde{u}_j$$

– тензор подсеточных напряжений,

$$F_\sigma = -\sigma\delta(\alpha_W)kn$$

– объемная сила поверхностного натяжения стратифицированной жидкости (σ – коэффициент поверхностного натяжения; δ – дельта-функция, определенная на границе раздела морская среда – воздух; k, n – кривизна и нормаль к поверхности раздела), ρ_a – плотность воздуха, ρ_l, ρ_h – величины плотности легкой и тяжелой жидкостей,

$$f = (\rho - \rho_l)/(\rho_h - \rho_l)$$

– безразмерная плотность морской среды; скобки $\langle\ \rangle$ означают осреднение.

Параметризация подсеточных напряжений и потоков скаляра осуществляется на основе моделей добавочной вязкости Смагоринского [7]:

$$\tau_{ij}^{SGS} = -2\nu_{SGS}\langle S_{ij} \rangle_\Delta, \\ J_j^{SGS} = -\frac{\nu_{SGS}}{\mathrm{Sc}_{SGS}}\frac{\partial \langle f \rangle_\Delta}{\partial x_j}, \tag{6}$$

где ν_{SGS} – подсеточная вязкость, Sc_{SGS} – подсеточное число Прандтля – Шмидта, которое в общем случае зависит от числа Ричардсона Ri.

Для нахождения величины ν_{SGS} используется модифицированная гипотеза длины пути смешения, учитывающая эффекты анизотропии за счет сил плавучести:

$$\nu_{SGS} = (C_S\Delta)^2 |S| f_S(\mathrm{Ri}). \tag{7}$$

Здесь C_S – константа Смагоринского, Δ – ширина фильтра, $f_s(\mathrm{Ri})$ – функция плавучести, зависящая от числа Ричардсона [8]:

$$f_S(\mathrm{Ri}) = \left(1 - \frac{\mathrm{Ri}}{C_B}\right)^{3/2}(1 - \mathrm{Ri}/\mathrm{Sc}_{SGS})^{-1}, \tag{8}$$

где C_B – константа ($C_B \approx 0{,}273$).

Распространение волн можно реализовать численно путем постановки граничных условий. Для решения краевой задачи энергия волны должна быть сгенерирована именно на границах жидкости.

Систему уравнений (1) – (5) следует дополнить начальными и краевыми условиями (приведены ниже).

В начальный момент времени известны компоненты скорости

$$u_i(x_i, 0) = u_0, \tag{9}$$

поле давления

$$p = p_0 = \mathrm{const} \tag{10}$$

(где постоянная определяется из закона гидростатики $\mathrm{const} = \rho g h$), поле плотности и объемная фракция воды.

На твердой стенке должно выполняться условие прилипания

$$u_i = 0. \quad (11)$$

На входной границе должен быть определен вектор скорости:

$$u_1(t) = u_{1in}, \ u_2(t) = u_{2in}, \ u_3(t) = u_{3in}. \quad (12)$$

На выходной границе для выполнения условия постоянства расхода должна быть определена нормальная компонента скорости:

$$u_1(t) = u_{1out}. \quad (13)$$

В случае неоднородной жидкости на входной границе заданы законы изменения поля безразмерной плотности и объемной фракции жидкости, отсутствие потока скаляра сквозь твердые стенки и ограничение его потока на выходной границе. В случае генерации на входной границе фоновых внутренних или поверхностных волн изменение поля безразмерной плотности или объемной фракции жидкости задается по синусоидальному закону.

Разрешение потока в пристеночной области при использовании метода крупных вихрей в настоящей работе осуществляется с помощью метода пристеночных функций. В указанном методе пристеночных функций предполагается, что касательные напряжения постоянны между первым расчетным узлом и стенкой. Их значения, равные напряжению на стенке τ_w, можно рассчитать на основе логарифмического профиля скорости по известным значениям средней скорости в первом расчетном узле или на основе степенной зависимости [9]:

$$u^+ = \begin{cases} y^+, & y^+ \le y_0^+; \\ 8,3(y^+)^{1/7} + B, & y^+ \succ y_0^+; \end{cases} \quad (14)$$

$$y_0^+ \approx 11,8,$$

которая обеспечивает простое математическое выражение для u^+.

Таблица 1

Принятые параметры моделирования обтекания сферы жидкостью при наличии фоновых внутренних волн

Параметр	Обозначение	Единица измерения	Значение
Размеры расчетной области	$L_{cd} \times B_{cd} \times H_{cd}$	м	$7 \times 2 \times 2$
Глубина жидкости	H_w	м	1,5
Диаметр сферы	D	м	0,16
Скорость набегающего потока	U	м/с	1,6
Число Рейнольдса	$\mathrm{Re} = \frac{UD}{\nu}$	–	$2 \cdot 10^5$
Корабельное число Фруда	$\mathrm{Fr} = \frac{U}{\sqrt{gD}}$	–	1,3
Расстояние от оси сферы до пикноклина	$\frac{h_p}{D}$	–	0,55
Расстояние от оси сферы до свободной поверхности	$\frac{h_S}{D}$	–	3,12
Плотность верхнего слоя жидкости	ρ_l	кг/м^3	1002
Плотность нижнего слоя жидкости	ρ_h	кг/м^3	1004
Амплитуда фоновых внутренних волн	A	м	0,18
Длина волны	λ	м	$40D$
Частота колебания пикноклина на входной границе	ω	рад/с	1,6

Здесь

$$y^+ = \frac{\Delta\sqrt{\tau_W}}{\nu};\ u^+ = \frac{|u_r|}{\sqrt{\tau_W}};\ B \approx 0{,}52.$$

Модуль скорости рассчитывается как

$$|u_r| = \sqrt{u_i^2}.$$

Для решения системы дифференциальных уравнений используется полунеявный проекционный метод. В пространственной области дискретизация осуществляется методом Петрова – Галёркина с линейным представлением интерполяционного базиса. Система линейных алгебраических уравнений решается методом сопряженных градиентов. Для повышения эффективности расчетов мы использовали алгоритм распределенных вычислений, основанный на декомпозиции по подобластям и декомпозиции аппроксимирующих матриц.

В данной работе для оценки воздействия фоновых внутренних волн на след за сферой и на силовые характеристики сопоставлялись результаты моделирования течения вязкой жидкости для нескольких случаев. Первый из них соответствует расчету характеристик фоновой внутренней волны в отсутствие сферы в жидкости, а второй соответствует моделированию обтекания сферы однородной жидкостью; третий случай – это моделирование обтекания сферы в поле плотности, постоянном во времени, четвертый случай – моделирование обтекания сферы в поле плотности, изменяющемся во времени. Расчетные параметры, использованные при моделировании, представлены в табл. 1.

Результаты моделирования

Взаимодействие течения за сферой с фоновыми внутренними волнами. На рис. 1 представлено распределение поля безразмерной плотности f в канале при скорости течения потока жидкости $U = 1{,}6$ м/с в момент времени $t = T$, где T – период внутренней волны.

Анализ результатов моделирования показал, что присутствие сферы вблизи пикноклина не приводит к разрушению фоновой внутренней волны, но трансформируют ее структуру (рис. 2).

На основе выполненных расчетов и

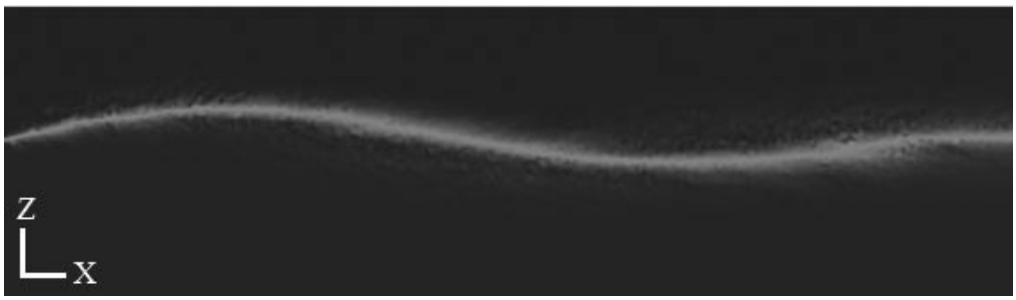


Рис. 1. Распределение безразмерной плотности f в расчетной области (вертикальное сечение); $\omega = 1{,}6$ рад/с; $t = T$; $U = 1{,}6$ м/с

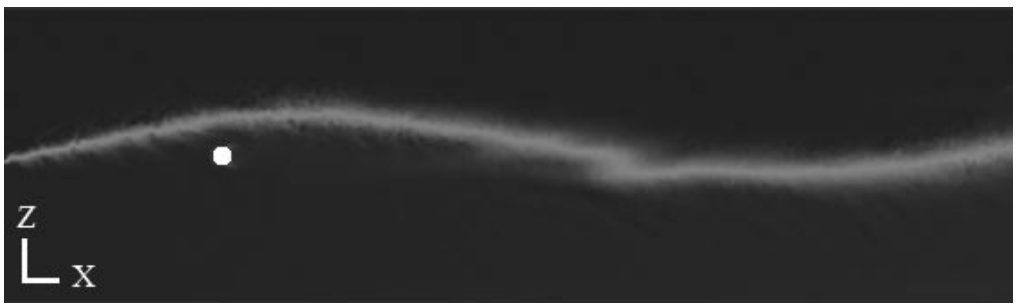


Рис. 2. Распределение безразмерной плотности f при наличии фоновых внутренних волн (вертикальное сечение); обтекаемая сфера показана белым диском; число Фруда Fr = 1,3; $t = 2T$

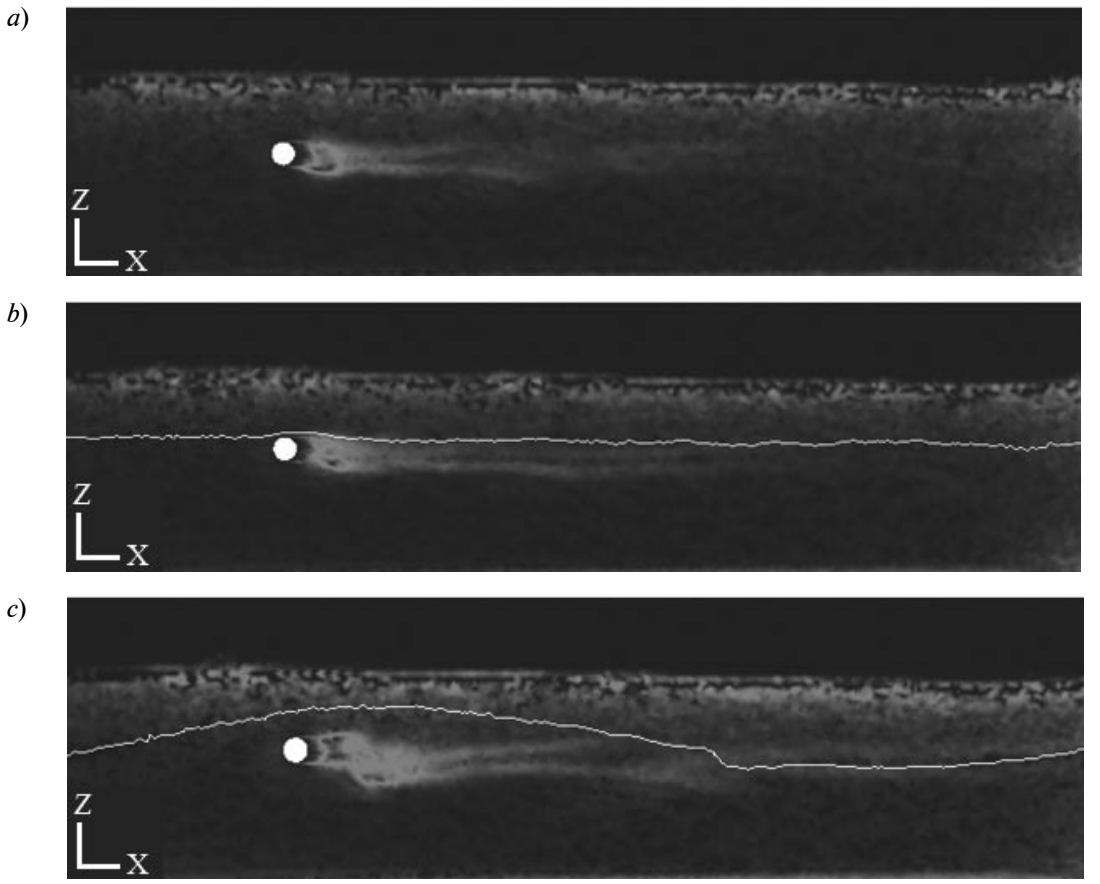


Рис. 3. Результаты моделирования поля подсеточной вязкости ν_t (вертикальное сечение): *a* – однородная жидкость; *b* – стационарный профиль плотности; *c* – фоновые внутренние волны; $U = 1{,}6$ м/с, $t = 2T$

сравнительного анализа характеристик течения в следе за сферой было установлено, что в данном случае наличие фоновых внутренних волн в стратифицированной жидкости приводит к изменению структуры течения в следе за сферой.

Поле подсеточной вязкости при наличии в жидкости фоновых волновых возмущений (рис. 3, *c*) характеризуется изменением вертикального размера следа как по сравнению со случаем обтекания сферы однородной жидкостью (рис. 3 *a*), так и в сравнении со стационарным профилем плотности при наличии резкого пикноклина (рис. 3, *b*).

Различие пространственных размеров следа для рассматриваемых случаев можно объяснить волновихревым взаимодействием в следе. При наличии пикноклина вертикальный размер следа за сферой сверху ограничивается изоповерхностью скачка плотности. Наличие градиента плотности над сферой препятствует распространению возмущений по вертикали вверх. При распространении фоновой внутренней волны в среде происходит более интенсивный вихревой перенос вследствие взаимодействия вихревых движений от двух различных источников и разрушение крупномасштабных структур, возникающих в результате обтекания сферы вязкой неоднородной жидкостью. Как следствие изменения параметров в вертикальной плоскости, наблюдаются также различия в распределении подсеточной турбулентной вязкости в горизонтальной плоскости.

На рис. 4 представлено распределение подсеточной вязкости по вертикали на расстоянии $x = 3{,}5D$ от центра сферы диаметром D. При изменении фоновых условий

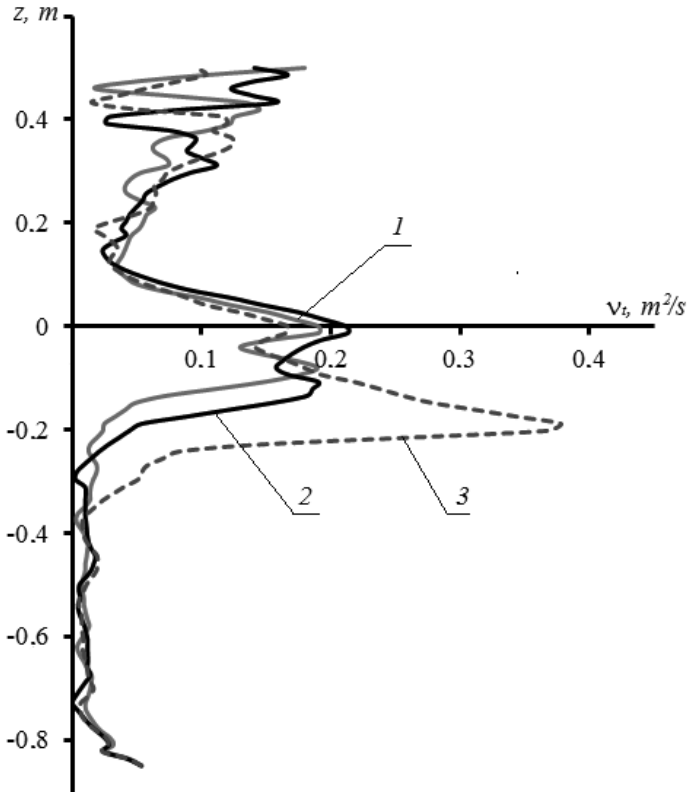


Рис. 4. Результат расчета распределения подсеточной вязкости ν_t по вертикали на расстоянии $x = 3{,}5D$ от центра сферы: *1* – однородная жидкость; *2* – стационарный профиль плотности; *3* – фоновые внутренние волны; $t = 2T$

распределения плотности наблюдается изменение значения и характера распределения турбулентной вязкости, которая характеризует пульсационный перенос жидкости вихрями в течении за сферой. Наличие фоновых возмущений плотности приводит к усиле-

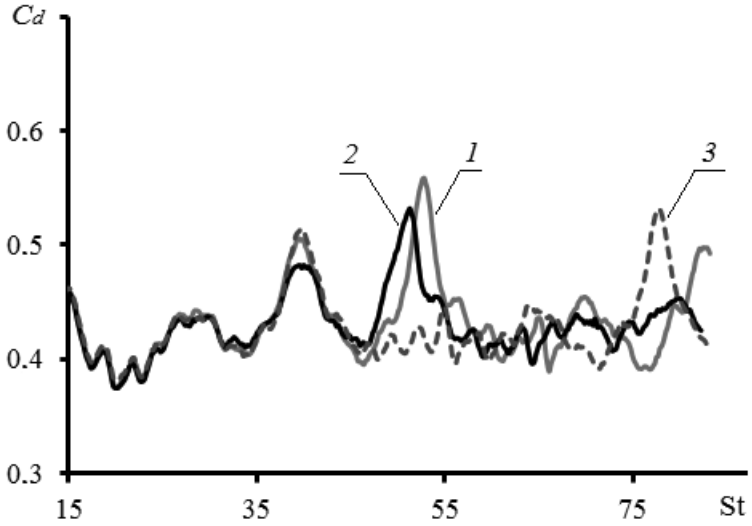


Рис. 5. Эволюция во времени коэффициента сопротивления C_d: *1* – однородная жидкость; *2* – стационарный профиль плотности; *3* – фоновые внутренние волны; $\mathrm{Re} = 2 \cdot 10^5$; $\mathrm{Fr} = 1{,}3$

Таблица 2

Принятые параметры моделирования обтекания сферы жидкостью при наличии поверхностных волн

Параметр	Обозначение	Единица измерения	Значение
Расстояние от оси сферы до свободной поверхности	$\frac{h_S}{D}$	–	3,1
Минимальная плотность жидкости	ρ_{min}	кг/м^3	1000
Максимальная плотность жидкости	ρ_{max}	кг/м^3	1025
Частота Вяйселя – Брента	N	с$^{-1}$	0,4
Внутреннее число Фруда	$\mathrm{Fr}_i = \frac{U}{ND}$	–	25
Амплитуда поверхностного волнения на входной границе	A	м	0,05
Частота поверхностного волнения на входной границе	ω	рад/с	9

нию турбулентной вязкости и смещению ее максимального значения по вертикали.

Изменение во времени коэффициента сопротивления

$$C_d = \frac{2R_d}{\rho U^2 S}$$

как функции числа Струхаля St = Ut/D представлено на рис. 5.

Фоновые внутренние волны приводят к изменению поведения коэффициента сопротивления во времени и формированию низкочастотного колебания в соответствии с основной модой указанной волны. Такая

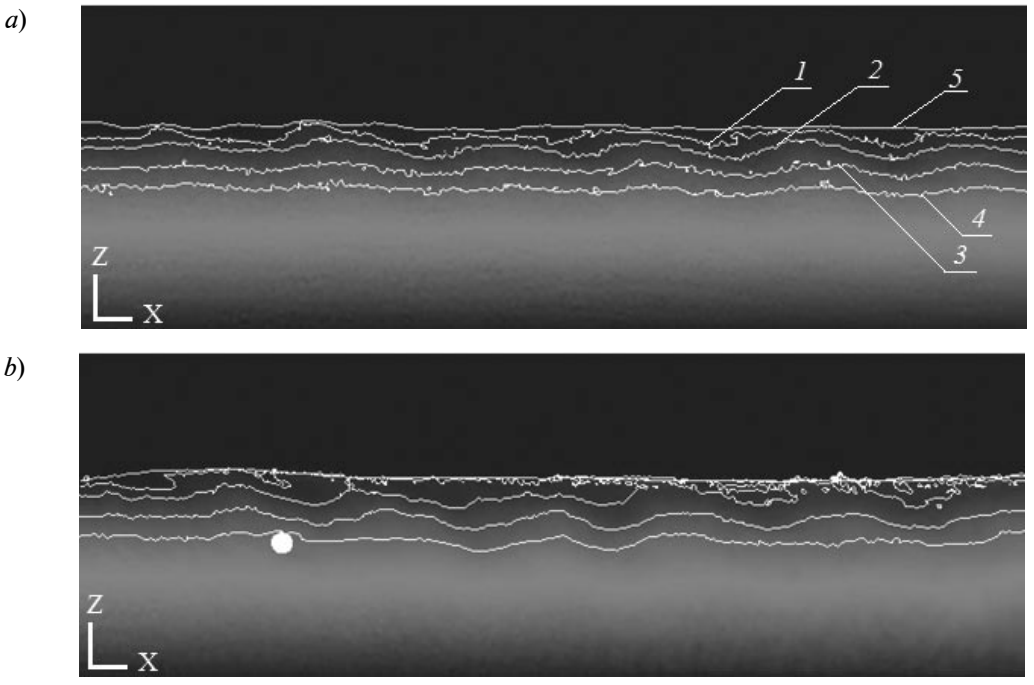


Рис. 6. Результат моделирования поля безразмерной плотности f в отсутствие (*a*) и в присутствии (*b*) сферы. Показаны контуры поля величины f, равной 0,05 (*1*), 0,10 (*2*), 0,20 (*3*), 0,30 (*4*), и величины объемной фракции α_w, равной 0,5 (*5*). U = 1,6 м/с; t = 6,45 с

волна сглаживает максимум коэффициента сопротивления, который наблюдается при стационарном распределении плотности и в однородной среде; среднее же значение коэффициента сопротивления при стационарном профиле плотности $\overline{C_{d\,st}}$ и при наличии фоновой внутренней волны $\overline{C_{d\,iw}}$ остается неизменным: $\overline{C_{d\,st}} = \overline{C_{d\,iw}} = 0{,}43$.

Развитие стратифицированного течения за сферой при наличии поверхностного волнения. Воздействие поверхностных волн на характеристики неоднородного по плотности течения за сферой исследовалось для случая линейного распределения плотности по вертикали. Принятые параметры расчета представлены в табл. 2.

В расчетах принималось, что амплитуда волн не меньше размеров ячеек, прилегающих к свободной поверхности. Расчетная сетка состояла из 3,9 млн. элементов.

Поверхностное волнение приводит к генерации внутренних волн в линейно-стратифицированной жидкости (рис. 6, *a*). Наличие в потоке плохо обтекаемого тела сферической формы приводит к изменению характера распределения поля плотности за сферой: в районе горизонта расположения сферы амплитуда колебаний безразмерной плотности ($f = 0{,}30$) увеличивается вниз по течению, а в приповерхностном слое происходит разрушение изопикнической поверхности ($f = 0{,}05$) (рис. 6, *b*).

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что в неоднородной по плотности жидкости при наличии поверхностного волнения происходит генерация внутренних волн. Поле плотности в следе за сферой приводит к изменению распределения плотности в приповерхностных слоях жидкости: обрушению внутренних волн и их смешению.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору И.В. Ткаченко за организацию исследований и высококвалифицированные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Гущин В.А., Матюшин П.В.** Математическое моделирование и визуализация трансформации вихревой структуры течения около сферы при увеличении степени стратификации жидкости // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2011. Т. 51. № 2. С. 268–281.

[2] **Васильева В.В.** Гидродинамика тел на внутренних волнах: дис. ... доктора техн. наук. СПб., 1999. 323 с.

[3] **Bonnier M., Eiff O., Bonneton Ph.** On the density structure of far-wake vortices in a stratified fluid // Dynamics of Atmospheres and Oceans. 2000. No. 31. Pp. 117–137.

[4] **Монин А.С., Озмидов Р.В.** Океанская турбулентность. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 376 с.

[5] **Гурьев Ю.В., Ткаченко И.В.** Моделирование обтекания тела вращением потоком стратифицированной жидкости на основе метода крупных вихрей (LES) // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2008. № 1. С. 80–87.

[6] **Сафрай А.С., Ткаченко И.В.** Трехмерная негидростатическая модель вода-воздух. Численный эксперимент // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2013. Т. 6. № 1. С. 14–22.

[7] **Smagorinsky J.** General circulation experiment with primitive equations. 1. The basic experiment // Mon. Weather Rev. 1963. Vol. 91. Pp. 99 – 164.

[8] **Сафрай А.С., Ткаченко И.В.** Численное моделирование гравитационных течений жидкости в наклонном канале // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2009. № 1. С. 21–30.

[9] **Werner H., Wengle H.** Large-eddy simulation of turbulent flow over and around a cube in a plate channel // 8th Symposium on Turbulent Shear Flows. 1991. Pp. 155–168.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

СТЕЦЮК Ирина Васильевна – *младший научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Крыловский государственный научный центр».*

196158, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московское шоссе, 44

irene_stetsuok@yahoo.com

Stetsyuk I.V. THE DEVELOPMENT OF A STRATIFIED FLOW FOLLOWING OVER A SPHERE INSIDE THE VISCOUS FLUID IN THE PRESENCE OF INTERNAL OR SURFACE WAVES.

This study has used the Large Eddy Simulation (LES) for numerical simulation of internal or surface waves. The viscous stratified flow over a sphere was investigated at the Reynolds and the Froude numbers $\mathrm{Re} = 2 \cdot 10^5$, $\mathrm{Fr} = 1.3$ for simulation of the flow over the sphere in the presence of the internal waves, and at the internal Froude number $\mathrm{Fr}_i = 25$ for that in the presence of the surface ones. The presence of background internal waves was found to result in an increase in the turbulent viscosity in the flow behind the sphere and in the vertical shift of the turbulent viscosity's maximum value. Moreover, their presence in the linearly stratified flow leads to a change in the density distribution of the near-surface layers of liquid. In this case the internal-wave breaking and wave mixing occur. The last one is caused by interaction between the internal waves generated by the surface waves and the sphere.

NUMERICAL SIMULATION, STRATIFICATION, LARGE EDDY SIMULATION, FLOW OVER SPHERE, VISCOUS FLUID.

REFERENCES

[1] **V.A. Gushchin, P.V. Matyushin**, Numerical simulation and visualization of vortical structure transformation in the flow past a sphere at an increasing degree of stratification, Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2(51) (2011) 268–281.

[2] **V.V. Vasilyeva**, Hydrodynamics of bodies on internal waves: Ph.D. Thesis. St. Petersburg, 1999.

[3] **M. Bonnier, O. Eiff, Ph. Bonneton,** On the density structure of far-wake vortices in a stratified fluid, Dynamics of Atmospheres and Oceans. 31 (2000) 117–137.

[4] **A.S. Monin, R.V. Ozmidov**, Ocean turbulence. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1981.

[5] **Yu.V. Guryev, I.V. Tkachenko**, Large eddy simulation (LES) of the stratified fluid flow around a prolate spheroid, Fundamental and applied hydrophysics. 1 (2008) 80–87.

[6] **A.S. Safray, I.V. Tkachenko**, Non-hydrostatic three-dimensional model of water-air. Numerical experiment, Fundamental and applied hydrophysics. 1(6) (2013) 14–22.

[7] **Smagorinsky J.** General circulation experiment with primitive equations. 1. The basic experiment, Mon. Weather Rev. 91 (1963) 99–164.

[8] **A.S. Safray, I.V. Tkachenko**, Numerical simulation gravitational fluid flows in sloping channel, Fluid Dynamics, A Journal of Russian Academy of Sciences. 1 (2009) 21–30.

[9] **H. Werner, H. Wengle**, Large-eddy simulation of turbulent flow over and around a cube in a plate channel, In: 8th Symposium on turbulent shear flows. (1991) 155–168.

THE AUTHOR

STETSYUK Irina V.
Krylov State Research Centre
44, Moskovskoe shosse, St. Petersburg, 196158, Russian Federation
irene_stetsuok@yahoo.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.13
УДК: 621.38

Ю.С. Чумаков [1], *В.Д. Румянцев* [2],
Ю.В. Ащеулов [2], *А.В.Чекалин* [2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЕТРОВЫХ НАГРУЗОК НА ПЛОСКУЮ И СТУПЕНЧАТУЮ КОНСТРУКЦИИ ТРЕКЕРОВ СОЛНЕЧНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

В работе проведены сравнительные экспериментальные исследования аэродинамических процессов обтекания воздушными потоками, и соответственно появления дополнительных динамических нагрузок на платформу, концентраторных фотоэлектрических модулей (КФЭМ) для двух разных по конструкции схем расположения отдельных модулей: плоской и ступенчатой. Последующий сравнительный анализ аэродинамических свойств этих схем показал существенное преимущество ступенчатого варианта расположения КФЭМ над плоским в отношении уменьшения ветровых нагрузок на платформу. По результатам измерений получены значения коэффициентов сопротивления для разных схем расположения модулей на платформе, и на их основе рассчитаны в качестве примера значения сил, действующих на реальные платформы. Представленные в статье подробные испытания различных моделей солнечных установок с использованием аэродинамической трубы и аэродинамических весов проведены впервые.

ВЕТРОВАЯ НАГРУЗКА, КОНЦЕНТРАТОРНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ, КОЭФФИЦИЕНТ СОПРОТИВЛЕНИЯ, АЭРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРУБА.

Введение

В многокаскадных солнечных фотопреобразователях на основе материалов A_3B_5 достигнуты значения кпд более чем 45 % в условиях концентрирования солнечного излучения [1, 2]. Широкое применение таких фотопреобразователей в наземных условиях возможно только при использовании недорогих в производстве интегральных оптических концентраторов, способных фокусировать излучение Солнца на небольшую поверхность (2 × 2 мм) многокаскадных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [3, 4]. Для получения максимального количества энергии оптическая ось пары концентратор-фотоэлемент должна быть направлена точно на Солнце. На практике, при кратности концентрирования порядка 1000 Солнц и более, точность взаимного расположения составляющих такой пары и точность направления на Солнце должны быть достаточно высокими (не хуже 0,1°) и стабильными [5]. В связи с наличием таких требований концентраторная фотовольтаика развивается с некоторым отставанием по сравнению с другими подходами, направленными на преобразование солнечного излучения. Однако у нее имеется существенный потенциал для дальнейшего повышения эффективности. Его можно реализовать путем оптимизации структуры и конструкции всех компонентов энергоустановок, таких как ФЭП, концентраторные модули, а также конструкции солнечных трекеров (последние обеспечивают работоспособность всей системы фотопреобразования).

Общепринятый способ размещения модулей на раме трекера предполагает формирование светоприемной поверхности солнечной установки в виде интегральной плоской панели. При вырабатываемой электрической мощности в десятки ки-

ловатт плоская панель, состоящая из отдельных модулей ФЭП, испытывает весьма значительные ветровые нагрузки. Как правило, при превышении определенной скорости ветра, рама с модулями должна переводиться в горизонтальное положение для предотвращения разрушения установки. Однако и при сравнительно небольших, но переменных во времени нагрузках, во-первых, существует опасность возникновения усталостных явлений в материалах рамы и других механических частях трекера и, во-вторых, такие нагрузки приводят к увеличению ошибки направления платформы на Солнце [6], что в конечном итоге приводит к существенному уменьшению количества вырабатываемой электроэнергии. Таким образом, задача снижения ветровых нагрузок на солнечные установки с системами слежения за Солнцем является весьма актуальной [7, 9, 10].

Цель настоящей работы – экспериментально установить влияние ветровых нагрузок на платформу с КФЭМ для двух различных схем размещения отдельных модулей на этой платформе.

Концентраторные фотоэлектрические системы

В лаборатории фотоэлектрических преобразователей ФТИ им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук на протяжении последних лет ведется разработка всех компонентов концентраторных фотоэлектрических систем, включая концентраторные модули и солнечные трекеры [3, 4]. Предполагаемые к размещению на трекерах модули имеют конструкцию, называемую SMALFOC [6], и она имеет много общих черт с конструкцией обычных плоских модулей без концентраторов как по виду основных используемых материалов, так и по технологии изготовления. Схематический разрез фрагмента такого модуля представлен на рис. 1.

В мировой практике в солнечных концентраторных модулях в основном используются концентраторы в виде линз Френеля, изготовленные из прозрачного акрилового материала методом горячей штамповки. Акрил прозрачен в видимой области, но имеет полосы поглощения в ближней ИК области спектра. Вместо акрила сотрудники ФТИ им. А.Ф. Иоффе предложили применять прозрачный силиконовый компаунд [4]. Механической основой линзовой панели в этом случае служит лист силикатного стекла – дешевого высокопрозрачного материала, стойкого к абразивному воздействию. На внутренней стороне стекла располагают тонкий слой силикона, на котором формируется профиль френелевских линз.

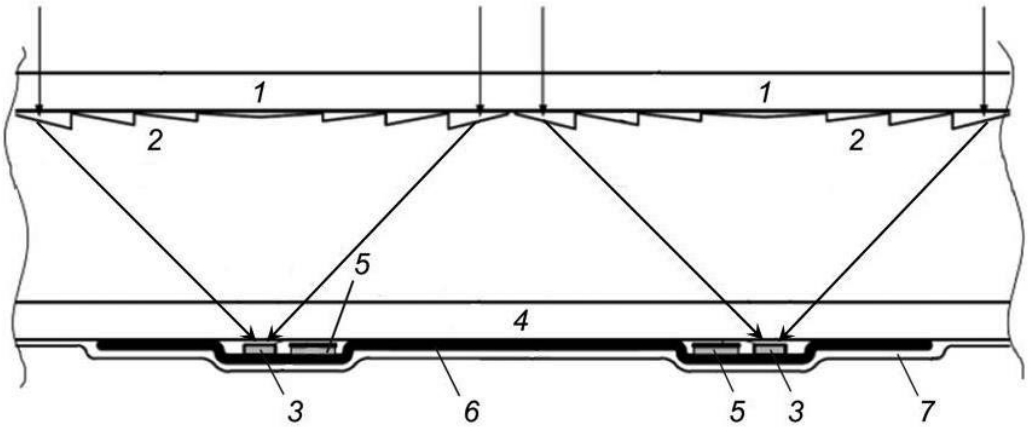


Рис. 1. Схематический разрез модуля SMALFOC-конструкций:
1 – фронтальная стеклянная пластина, *2* – силиконовые линзы Френеля, *3* – фотоэлектрический преобразователь (ФЭП), *4* – тыльная стеклянная пластина (интегральное защитное стекло), *5* – токосборная шина, *6* – теплоотводящая стальная шина, *7* – ламинирующая пленка из этиленвинилацетата (ЭВА).
Стрелки указывают ход оптических лучей

В модуле, имеющем фронтальную панель *1* линзовых концентраторов, солнечные элементы *3* объединяются в фотоприемную панель, отстоящую от линзовой панели на расстоянии, равном фокусному расстоянию линз *2* (см. рис. 1). Таким образом, формируется концентраторный модуль панельного типа с «малоразмерными» единичными «субмодулями». Герметизация и защита фотоэлементов *3* от воздействия внешней среды осуществляется простым способом, состоящим в использовании ламинирующей пленки *7*. Размеры фотоприемной поверхности стандартного модуля – 480 × 960 мм, его выходное напряжение – 48 В при токе 2,5 А. Такие параметры обеспечиваются шестнадцатью последовательно соединенными сборками по 8 ФЭП, соединенных параллельно. Применение перспективных ФЭП с эффективностью порядка 43 % позволяет получать значения кпд всего модуля на уровне 34 %. Для достижения подобной эффективности необходима точная фокусировка изображения диска Солнца на приемной площадке каждого фотопреобразователя. При этом достаточно обычной технологической точности сборки отдельного модуля, точной юстировки всех модулей на общем основании для совмещения их оптических осей, точного наведения платформы на Солнце и, наконец, сохранения стабильности этих технологических параметров в течение всего времени эксплуатации станции (до 25 лет). Отсюда следует вывод о необходимости учета действия ветровых нагрузок, которые вызывают динамическую деформацию платформы с модулями, для сохранения высоких значений эффективности всей солнечной энергоустановки [7, 11].

Анализ влияния ветровых нагрузок

Для уменьшения влияния ветровых нагрузок в лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе был предложен способ ступенчатого размещения модулей на солнечном трекере (рис. 2). Вращаясь вокруг вертикальной оси от направления на восход Солнца до направления на его закат, рама с КФЭМ в течение светового дня поворачивается вокруг горизонтальной оси на предельные углы не более ±45° по отношению к горизонту; это позволяет изготавливать раму в виде жесткой трехмерной конструкции с возможностью обеспечения статической балансировки. Предполагается, что при таком способе

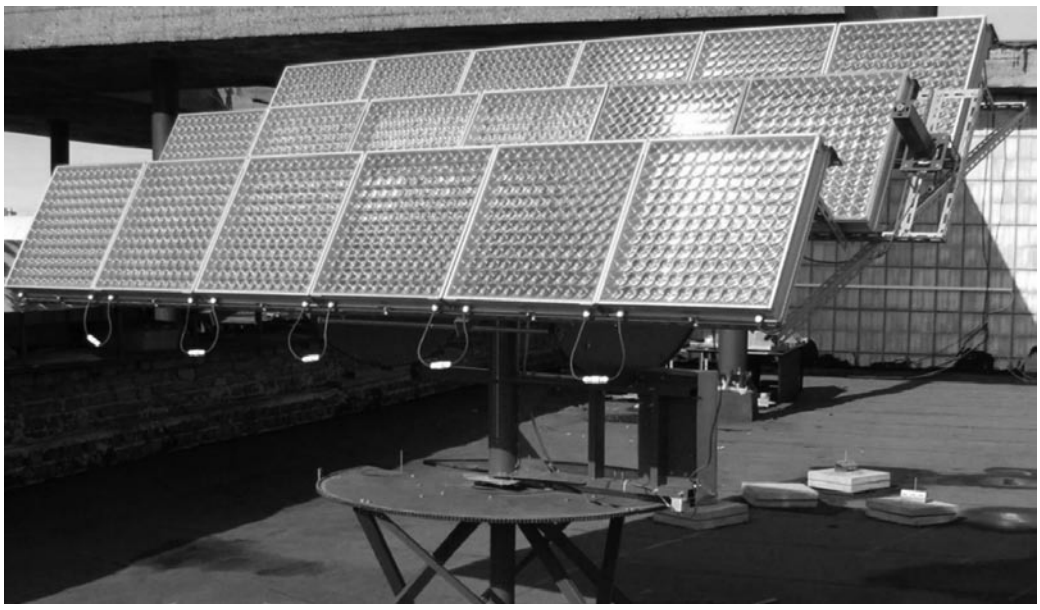


Рис. 2. Фотография одной из экспериментальных солнечных энергоустановок, созданных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.
Суммарная мощность концентраторных модулей составляет 1 кВт

размещения модулей ветровые нагрузки на фотоэлектрические установки могут быть существенно снижены.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования моделей двух типов конструкций с различным расположением КФЭМ на платформе трекера. Модель исследуемого объекта помещалась в рабочую часть аэродинамической трубы, и с помощью аэродинамических весов определялись нагрузки на модель со стороны воздушного потока при различных его скоростях и различных положениях модели относительно направления вектора скорости. Для сравнительного анализа полученных результатов все продувки моделей с плоским и ступенчатым расположениями модулей проводились при абсолютно одинаковых внешних условиях: места размещения в трубе, однородности потока, температуре и влажности воздуха. В качестве критерия оценки эффективности той или иной модели в отношении минимума сопротивления воздушному потоку выступает коэффициент сопротивления c_x, который обычно вводится следующим образом:

$$F = c_x \frac{\rho V^2}{2} S, \qquad (1)$$

где F – сила сопротивления, определяемая с помощью аэродинамических весов; c_x – коэффициент сопротивления (для плохо обтекаемых тел он может достигать значений более единицы); S – площадь «миделевого сечения» (площадь проекции панели модулей на плоскость, перпендикулярную направлению вектора скорости); ρ – плотность воздуха; V – скорость воздушного потока.

В процессе испытаний основное внимание уделялось влиянию угла между направлением вектора скорости набегающего потока и нормалью к плоскости модулей на величину силы сопротивления. Обозначим этот угол через β (именуется далее углом атаки); диапазон его изменения составляет от 0 до 90°. При этом $\beta = 0°$ соответствует ориентации модуля на линию горизонта при восходе/закате Солнца, а $\beta = 90°$ соответствует ориентации при зенитальном расположении солнечного диска, т. е. при ситуации, которая реализуется в полдень для солнечных установок, размещенных в экваториальном поясе Земли. На рис. 3 схематично представлены возможные варианты положения ступенчатой и линейной конструкций солнечной энергоустановки по отношению к вектору скорости ветра.

Предварительный анализ конфигурации скоростного поля, которое формируется в результате взаимодействия воздушного потока со ступенчатой конструкцией, был

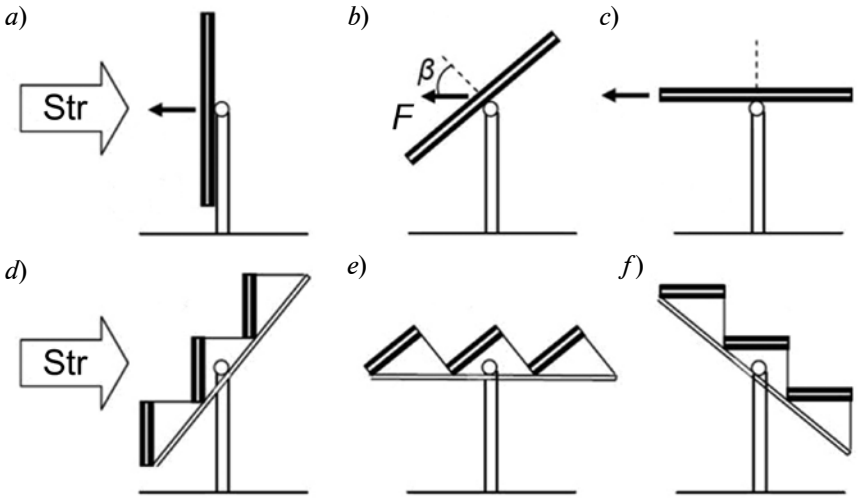


Рис. 3. Возможные варианты расположения на платформе фотоэлектрических модулей по отношению к ветровому потоку (Str) в течение светового дня (при различных значениях угла β): в виде плоской панели (*a*, *b*, *c*) и в виде ступеней (*d*, *e*, *f*); $\beta = 0°$ (*a*, *d*), 45° (*b*, *e*), 90° (*c*, *f*); F – сила сопротивления потоку

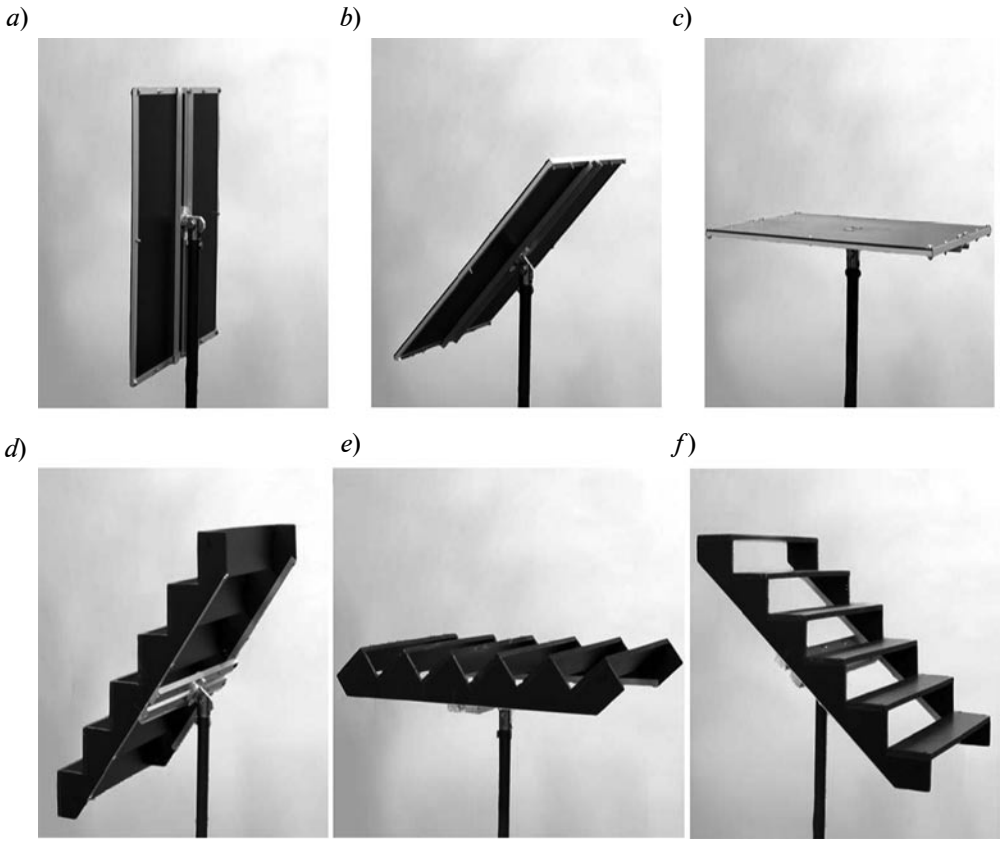


Рис. 4. Фотографии моделей солнечных энергоустановок, выполненных в масштабе 1 : 20, с расположением модулей на трекере в виде плоской панели (a – c) и в виде шести ступеней с той же суммарной площадью модулей (d – f) (см. рис. 3)

проведен с помощью численного моделирования (на основе решения полных уравнений Навье – Стокса в двумерном приближении). Необходимо отметить, что даже в подобной, существенно упрощенной, постановке задачи требуются весьма значительные затраты машинного времени. Поэтому следует признать более эффективным и возможно более точным проведение экспериментального исследования на моделях солнечных энергоустановок с использованием аэродинамической трубы для сравнения сил сопротивления ветровому потоку в моделях различной конфигурации.

Для лабораторных экспериментов были изготовлены модели солнечных энергоустановок в масштабе 1 : 20 с расположением модулей на трекере в виде плоской панели размерами 6 × 6 м и в виде ступеней (рис. 4). Толщина материала, имитирующего концентраторные модули, – 8 мм, что соответствует толщине SMALFOC-модулей и продольных элементов их крепления на раме трекера.

Продувка моделей проводилась в аэродинамической трубе (расположена в лаборатории Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого) с открытой рабочей частью диаметром 2 м и длиной 3 м, в диапазоне скоростей ветрового потока 4 – 12 м/с. Выбранный диапазон соответствует реальным условиям эксплуатации солнечных станций с КФЭМ. В экспериментах изменялись углы наклона моделей, т. е. варьировался угол атаки. Сила F, возникающая при взаимодействии воздушного потока с моделью, измерялась с помощью аэродинамических весов. Модели обдувались как с фронтальной, так и с тыльной сторон (диапазон углов атаки составлял 0 – 180°), перпендикулярно горизонтальной оси вращения моделей. Па-

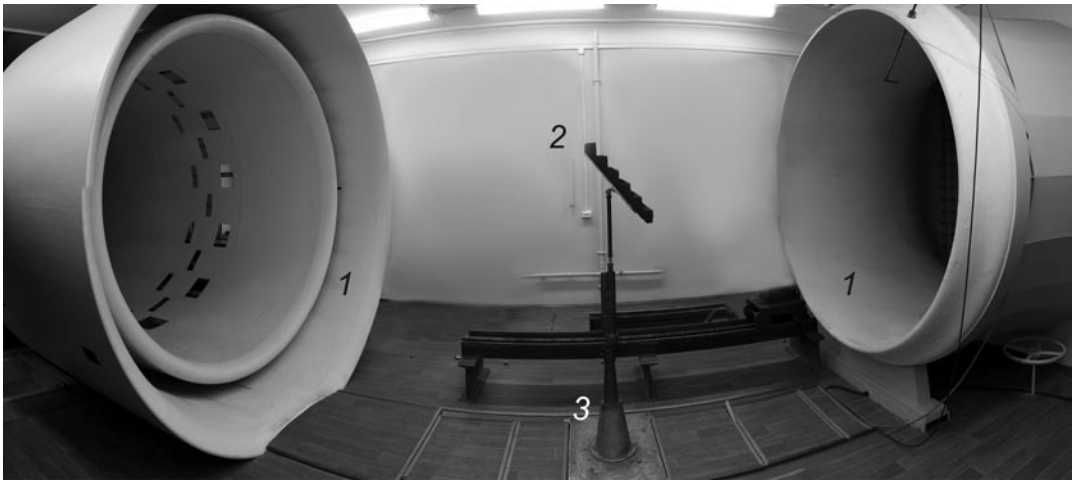


Рис. 5. Панорамная фотография установки для продувных испытаний:
1 – фрагменты аэродинамической трубы, *2* – модель солнечной энергоустановки, *3* – аэродинамические весы

норамная фотография фрагмента аэродинамической трубы с расположенной в центре моделью солнечной энергоустановки представлена на рис. 5.

На рис. 6 представлены экспериментальные результаты продувных испытаний двух моделей солнечных установок с различным расположением модулей. Измерялись зависимости коэффициента сопротивления c_x от угла атаки при различных значениях скорости воздушного потока *V*.

Сравнительный анализ результатов позволяет сделать следующие выводы. Для обеих моделей солнечных энергоустановок наибольшее значение коэффициента сопротивления c_x достигается при нулевом угле наклона ($\beta = 0$), т. е. при ориентации модулей «на восход/закат», причем значе-

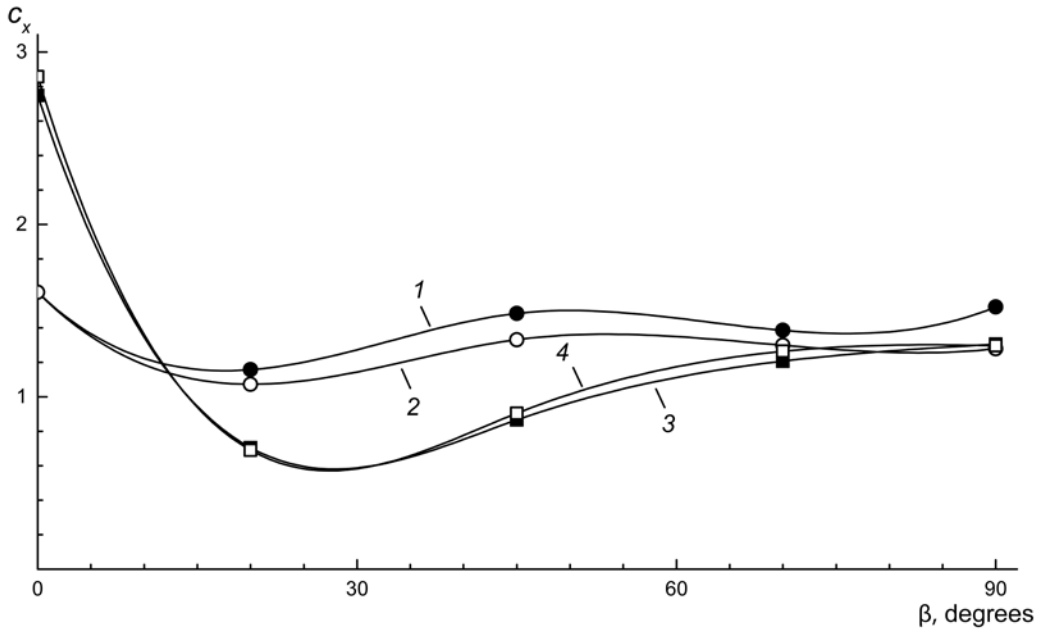


Рис. 6. Зависимости коэффициентов сопротивления от угла атаки для моделей солнечных энергоустановок с плоскостным (*1*, *2*) и шестиступенчатым (*3*, *4*) расположением модулей при двух значениях скорости воздушного потока *V*, м/с: 8,2 (*1*, *4*) и 11,5 (*2*, *3*)

ния коэффициента примерно одинаковы для обеих конфигураций. При увеличении угла атаки коэффициент сопротивления снижается быстрее для модели со ступенчатым расположением модулей, достигая минимума при углах наклона порядка 30°, а затем этот коэффициент незначительно растет вплоть до зенитального расположения модулей. Для модели с плоской панелью модулей коэффициент сопротивления снижается почти монотонно вплоть до зенитального положения рамы, превышая при этом соответствующее значение коэффициента для случая ступенчатой модели практически на всем интервале изменения угла. Наиболее существенное различие в значениях коэффициентов сопротивления (до 20 %) наблюдается при средних положениях модулей (угол атаки 20 – 60), составляющих до 70 % от всего времени работы энергоустановок в течение светового дня. Этот результат указывает на наиболее важное преимущество ступенчатого расположения модулей над плоскостным.

Для иллюстрации полученных результатов в таблице представлены сравнительные значения сил сопротивления F, рассчитанные для реальных платформ с КФЭМ для двух значений скоростей воздушного потока. При использовании соотношения (1) в качестве коэффициента сопротивления c_x были использованы экспериментальные значения, полученные в настоящей работе. При этом было принято допущение о слабой зависимости этого коэффициента от числа Рейнольдса, что обычно имеет место для плохо обтекаемых тел.

Из анализа табличных данных следует, что в отношении снижения аэродинамических нагрузок ступенчатая модель многократно превосходит плоскую.

Заключение

Проведенные сравнительные экспериментальные исследования аэродинамических характеристик моделей платформ с КФЭМ показали, что каскадная схема размещения отдельных солнечных модулей на платформе имеет существенное преимущество над моделью в виде интегральной плоской панели. При этом снижение коэффициента сопротивления c_x для ступенчатой конструкции наблюдается при средних положениях модулей, характерных для наиболее протяженных во времени режимов работы солнечных энергоустановок в течение всего светового дня. Снижение коэффициента c_x (до 20 %) и уменьшение миделевого сечения модели с каскадным размещением КФЭМ приводит к уменьшению ветровых нагрузок в несколько раз. Полученный результат позволяет прогнозировать существенное увеличение продолжительности функционирования реальной станции с максимально возможным кпд в неблагоприятные в отношении ветровых условий дни, а также дает возможность снизить опасность возникновения усталостных явлений в материалах рамы и других механических частях трекера. Это позволяет рекомендовать предложенную ступенчатую конструкцию солнечных энергоустановок как предпочтительную общепринятым моделям, в которых концентраторные модули располагаются в виде плоских панелей.

Таблица

Рассчитанные значения силы сопротивления моделей ветровому потоку для двух значений его скорости

V, м/с	F, Н	
	Плоская модель	Ступенчатая модель
8,2	1546	274
11,5	2594	547

Примечание. Расчет выполнен для реальных платформ с КФЭМ размером 6 × 6 м и значением угла атаки $\beta = 45°$.

Кроме того, следует отметить, что современные методы гидроаэродинамики дают возможность исследовать особенности взаимодействия воздушного потока с моделями различного расположения отдельных КФЭМ на платформе солнечной станции и провести вполне объективную качественную и количественную оценку преимуществ той или иной модели.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-29-00178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Friedman D.J., King R.R., Swanson R.M., et al.** Editorial: Toward 100 Gigawatts of Concentrator Photovoltaics by 2030 // IEEE Journal of Photovoltaics. 2013. Vol. 3. No. 4. Pp. 1460–1463.

[2] **Wesoff E.** Sharp Hits Record 44.4% Efficiency for Triple-Junction Solar Cell. Available at http://www.greentechmedia.com/articles/read/Sharp-Hits-Record-44.4-Efficiency-For-Triple-Junction-Solar-Cell (accessed June, 2014)

[3] **Rumyantsev V.D.** Terrestrial concentrator PV systems // Concentrator Photovoltaics. Springer Series in Optical Sciences. 2007. Vol. 130. Pp. 151–174.

[4] **Rumyantsev V.D.** Solar concentrator modules with silicone-on-glass Fresnel lens panels and multijunction cells// Optics Express. 2010. Vol. 18. No. S1. Pp. A17–A24.

[5] **Luque A., Hegedus S.** Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2003. P. 307.

[6] **Lin C.K., Lin C.Y., Wu J.C.** Simulation of deformation induced sun tracking error in a high concentrated photovoltaic system //AIP Conf. Proc. 2010. Vol. 1277. Pp. 149–152.

[7] **Wu J.C., Lin K.H., Lin C.K**. Wind load analysis of a solar tracker for concentrator photovoltaics// AIP Conf. Proc. 2010. Vol. 1277. P. 145.

[8] **Rumyantsev V.D., Andreev V.M., Chekalin A.V., et al.** Progress in developing HCPV modules of SMALFOC-design // AIP Conf. Proc. 2013. Vol. 1556. P. 185.

[9] **Scaletchi I., Visa I., Velicu R.** Modeling wind action on solar tracking PV platforms // Bulletin of Transilvania of Brasov. Series I: Engineering Sciences. 2010. Vol. 3. Pp. 52–57.

[10] **Velicu R., Moldovean G., Scaletchi I., Butuc B.R.** Wind loads on an azimuthal photovoltaic platform. Experimental study // International Conference on Renewable Energies and Power Quality, Granada (Spain). 23–25 March, 2010. Pp. 145–148.

[11] **Cosoiu C., Damian A., Damian R., Degeratu M.** Numerical and experimental investigation of wind induced pressures on a photovoltaic solar panel //Proceedings of the 4th IASME/WSEAS International Conference on Energy, Environment, Ecosystem and Sustainable Development. Algarve, Portugal. 2008. Pp. 74–80.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЧУМАКОВ Юрий Сергеевич – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры гидроаэродинамики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
chymakov@yahoo.com

РУМЯНЦЕВ Валерий Дмитриевич – *доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
vdrum@mail.ioffe.ru

АЩЕУЛОВ Юрий Владимирович – *кандидат технических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
yuriascheulov@yandex.ru

ЧЕКАЛИН Александр Викторович – *младший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.*
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
chekalin@mail.ioffe.ru

Chumakov Yu.S., Rumyantsev V.D., Ascheulov Yu.V., Chekalin A.V.
A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE WIND PRESSURE ON THE FLAT AND STAIR-STEP CONSTRUCTIONS OF SOLAR PLANT TRACKERS.

The article describes a comparative experimental research of aerodynamic processes and forces occurring due to airflow moving past by concentrator photovoltaic (CPV) modules assembled on a flat and stair-step frame. The subsequent analysis of aerodynamic properties of these design schemes has revealed significant advantage of stair-step arrangement of CPV modules over the flat ones concerning smaller wind loads affecting the platform. In order to calculate the value of the forces operating on full-size solar installations, values for aerodynamic resistance for different schemes of an arrangement of the modules have been obtained. The detailed research of various solar installation models utilizing a wind tunnel and aerodynamic scales is carried out for the first time.

EXPERIMENTAL STUDY, WIND LOADS, PV PLATFORM, FORCE COEFFICIENT, AIR TUNNEL, FLOW VISUALIZATION.

REFERENCES

[1] **D.J. Friedman, R.R. King, R.M.Swanson, et al.,** Editorial: Toward 100 Gigawatts of Concentrator Photovoltaics by 2030, IEEE Journal of Photovoltaics. 3(4) (2013) 1460–1463.

[2] **E. Wesoff,** Sharp Hits Record 44.4% Efficiency for Triple-Junction Solar Cell. Available at http://www.greentechmedia.com/articles/read/Sharp-Hits-Record-44.4-Efficiency-For-Triple-Junction-Solar-Cell (accessed June, 2014).

[3] **V.D. Rumyantsev**, Terrestrial concentrator PV systems. Concentrator Photovoltaics, Springer Series in Optical Sciences. 130 (2007) 151–174.

[4] **V.D. Rumyantsev**, Solar concentrator modules with silicone-on-glass Fresnel lens panels and multijunction cells, Optics Express, 18(S1) (2010) A17–A24.

[5] **A. Luque, S. Hegedus**, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England (2003) 307.

[6] **C.K. Lin, C.Y. Lin, J.C. Wu**, Simulation of deformation induced sun tracking error in a high concentrated photovoltaic system, AIP Conf. Proc. 1277 (2010) 149–152.

[7] **J.C. Wu, K.H. Lin, C.K. Lin**, Wind Load Analysis of A Solar Tracker For Concentrator Photovoltaics, AIP Conf. Proc., 1277 (2010) 145.

[8] **V.D. Rumyantsev, V.M. Andreev, A.V. Chekalin, et al.,** Progress in developing HCPV modules of SMALFOC-design, AIP Conf. Proc. 1556 (2013) 185.

[9] **I. Scaletchi, I. Visa, R. Velicu**, Modeling Wind Action on Solar Tracking PV Platforms, Bulletin of Transilvania of Brasov, Series I: Engineering Sciences. 3 (2010) 52–57.

[10] **R. Velicu, G. Moldovean, I. Scaletchi, B. R. Butuc**, Wind loads on an azimuthal photovoltaic platform. Experimental study, International Conference on Renewable Energies and Power Quality, Granada (Spain). 23-25 March (2010) 145–148.

[11] **C. Cosoiu, A. Damian, R. Damian, M. Degeratu,** Numerical and experimental investigation of wind induced pressures on a photovoltaic solar panel, Proceedings of the 4th IASME/WSEAS International Conference on Energy, Environment, Ecosystem and Sustainable Development, Algarve, Portugal (2008) 74–80.

THE AUTHORS

CHUMAKOV Yuri S.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
chymakov@yahoo.com

RUMYANTSEV Valery D.
Ioffe Physical Technical Institute
26 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
vdrum@mail.ioffe.ru

ASCHEULOV Yuri V.
Ioffe Physical Technical Institute
26 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
yuriascheulov@yandex.ru

CHEKALIN Alexander V.
Ioffe Physical Technical Institute
26 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
chekalin@mail.ioffe.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.14
УДК 539.422.22

А.К. Беляев [1], Н.Р. Кудинова [2],
В.А. Полянский [1], Ю.А. Яковлев [2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[2] Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД, С ПОМОЩЬЮ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В работе предлагается двухконтинуальная реологическая модель, учитывающая изменения энергий связи водорода. Она позволяет описывать перенос и накопление водорода в металлах и связанные с накоплением водорода изменения механических свойств металлов. С помощью предложенной реологической модели можно также описать переход водорода из подвижного в связанное состояние при соответствующих изменениях напряженно-деформированного состояния материала. Кроме того, предложенная модель позволяет одновременно описывать изменения в материале, связанные с присоединением водорода к атомам матрицы. Указанные процессы приводят к ослаблению и разрушению материала.

РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДА, ДВУХКОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ.

Введение

Чрезвычайно важной задачей является учет влияния водорода на механические характеристики материалов. Взаимодействие водорода с твердыми материалами является хорошим примером влияния малого параметра в механике. Например, у алюминиевых сплавов со средними массовыми концентрациями водорода 0,4 – 0,8 ppm (миллионные массовые доли) наблюдается хрупкость, индуцированная водородом.

Водородная хрупкость является причиной многих катастроф, поэтому ее механизмы тщательно исследуются [1 – 6].

Создание современных конструкций невозможно без предварительного точного расчета на прочность. А поскольку водород сильно влияет на прочность металлов, моделированию такого влияния посвящено множество работ. Среди них можно выделить несколько основных подходов, учитывающих влияние водорода на зарождение и движение дислокаций, на развитие трещин; подходов, учитывающих внутреннее давление водорода в металле; развиты и физические подходы.

Образование и движение дислокаций, их влияние на локальную пластичность (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)) вблизи вершин трещин приводит к развитию локальной пластичности материала вследствие очень высокой концентрации дислокаций. Механизм HELP был впервые описан в работе [7]. Затем в статьях [8 – 10] на основании физических соображений о потенциалах взаимодействия водорода с дислокациями предложены определяющие уравнения, моделирующие локальные изменения свойств материала в устье микротрещины.

Вместе с тем, расчеты, выполненные в работе [8], показывают, что существенные изменения механических свойств материала происходят при локальных концентрациях водорода порядка 9000 ppm, что является очень большой величиной для большинства металлов.

В определяющие уравнения заложена неявная степенная зависимость от локальной концентрации водорода, которую невозможно измерить непосредственно, т. е. параметры уравнений (в том числе и показатель степени) могут быть оценены только

косвенно. Указанное обстоятельство не позволяет определить эти параметры для конкретных материалов экспериментально и может приводить к значительным ошибкам при расчете на прочность.

Для верификации модели в работе [11] выполнен расчет локальной пластичности при рассмотрении трещины со сферической вершиной. При этом показано, что даже модельные локальные концентрации водорода всего в 100 раз выше средних исходных. С учетом того, что эти средние составляют обычно значения порядка 1 ppm, локальные концентрации не превышают 100 ppm. Таким образом, проверочный расчет не подтверждает, что под действием внешних механических нагрузок возможно локальное накопление водорода в металлах до концентраций порядка 9000 ppm (имеются в виду стали).

Вторым источником возможных ошибок модели HELP является использование в ней модифицированного закона Фика [12]. В этот закон явно входит температурная зависимость коэффициентов влияния поля напряжений, но не входит экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры, что говорит о несбалансированном учете скоростей теплового движения частиц водорода и основной матрицы материала. Другими словами, влияние температуры на матрицу учитывается, а на водород – нет.

Существует еще целый ряд неопределенностей, о которых пишут авторы модели, в частности имеется нелинейная зависимость внутреннего потенциала от величины напряжений и от концентрации водорода. Поскольку такая модель предполагает, что рассматриваются огромные локальные концентрации, многократно превышающие наблюдаемые на практике, все нелинейности должны играть большую роль.

Известна также модель отслаивания (Hydrogen-Enhanced DEcohesion (HEDE)) [13], аналогичная HELP. Разница заключается в том, что в HEDE-модели учитывается снижение энергии образования свободных поверхностей разрушения при увеличении локальной концентрации водорода.

В статье [14] отмечено, что модель HELP требует огромных вычислительных ресурсов при решении любой прикладной задачи, поэтому единственным выходом является использование континуальной модели развития дислокаций. Однако такая замена часто оказывается неадекватной, и авторы предлагают пользоваться критерием роста субмикротрещины, т. е. сводят все «водородные» проблемы к моделированию развития трещины и снижению трещиностойкости.

Развитие индуцированных водородом трещин моделируется в работе [15]. Изначально предполагается, что трещина уже сформирована вдоль стенки трубы, а водород при диффузии внутрь трещины переходит в молекулярное газообразное состояние и создает избыточное давление, способствующее росту трещины. Градиент химического потенциала, который зависит от напряжений, считается основной причиной диффузии водорода. Дополнительно учитывается снижение трещиностойкости за счет изменения параметров в критерии разрушения при определении условий роста трещины. В результате удается рассчитать только скорость роста трещины, которая сравнивается с экспериментальными результатами [16]. При этом связь модели с реальными физическими механизмами влияния водорода отсутствует.

В статье [17] обсуждаются двух- и трехмерные постановки задачи о развитии «водородной» трещины. Установлены существенные различия в значениях наибольшего напряжения отслаивания и пороговой интенсивности напряжений, которые используются для описания свойств металла при аппроксимации одних и тех же экспериментальных результатов. Оказывается, что их надо задавать по-разному. Для большей определенности в работе [18] эти параметры рекомендовано подбирать на основании только трехмерной модели.

В статье [19] представлен теоретический расчет изменений модуля сдвига и параметров кристаллической решетки сплава платина-цирконий. Этот расчет сделан с использованием волнового псевдопотенциала. В качестве исходного взято соот-

ношение, в котором на один атом водорода приходится три-четыре атома матрицы (4000 ppm), что совершенно невероятно для обыкновенных конструкционных материалов. И даже в сплавах циркония при таких концентрациях водорода образуются гидриды, т. е. с механической точки зрения металл превращается в композит.

В статье [20] учитывается изменение тензора напряжений вследствие внутреннего давления, которое создает водород, внедряясь в матрицу металла. Проведено моделирование испытаний образцов на растяжение методом конечных элементов (МКЭ), и результаты сопоставлены с экспериментальными данными [21]. В отличие от предыдущих работ, рассматривается влияние водорода только на шаровую часть тензора напряжений. При таком подходе влияние водорода обнаруживается только при концентрациях свыше 17 ppm, что для сталей является большим значением (согласно известным экспериментальным данным, например [33], в среднем такое влияние начинается с величины, в несколько раз меньшей).

Еще одним основанием для сомнений в адекватности проведенного сопоставления результатов МКЭ-расчета с данными работы [20] является недостаточно полное описание условий проведения эксперимента. При испытаниях проводилось растяжение образцов с канавкой при одновременном катодном наводораживании. Судя по описанию опыта, концентрация водорода никак не контролировалась. Более того, приведенные в работе [20] графики зависимостей напряжений от деформаций являются техническими. Их недостаток состоит в том, что они не учитывают изменения диаметра шейки образца, а это приводит к недооценке фактического предела прочности и упругих модулей по данным этих кривых.

Для моделирования водородной хрупкости применяется также метод молекулярной динамики [22 – 24], но из-за малости моделируемых ансамблей указанный метод позволяет описывать только микромеханизмы в вершине микротрещины или дислокации, что не дает возможности моделировать поведение конструкций. Этим же недостатком обладает квантовомеханический подход [25, 26]: из-за большой неоднородности реальных металлов он применим только для описания поведения трещин в идеальных кристаллах или для моделирования поведения отдельных микротрещин и дислокаций.

Таким образом, для прогнозирования поведения конструкций из материалов, содержащих водород, необходима макромодель, учитывающая влияние малых концентраций водорода на механические характеристики материалов.

Двухкомпонентный континуум для моделирования водородной деградации материалов

Водород внутри материалов находится в ловушках различной природы: дислокациях, микротрещинах, на поверхности зерен и т. п. [1, 2]. Каждому типу ловушек может быть сопоставлена своя энергия связи [27].

При исследовании взаимодействия металл – водород установлено, что важную роль играет распределение концентрации водорода по типам ловушек или уровням энергии связи [28]. Например, в сталях общее содержание водорода составляет 0,2 – 4,0 ppm. Однако только водород с низкой энергией связи (т. е. диффузно-подвижный) сильно влияет на прочность и пластичность. Напротив, в алюминиевых сплавах весь растворенный водород имеет низкую энергию связи – 0,2 – 0,8 эВ. Концентрации диффузно-подвижного водорода, которые важны для механической прочности, имеют сходные значения в сталях и алюминиевых сплавах – они составляют менее 1 ppm. В сталях диффузно-подвижный водород составляет 5 – 10 % от общей массы разведенного водорода. Напротив, в алюминиевых сплавах практически весь растворенный водород является диффузно-подвижным.

Водород с низкой энергией связи стремится к зонам растягивающих напряжений (эффект Горского [29]). Накопление водорода в зоне разрушения происходит как в результате сорбции из окружающей среды, так и при перераспределении его есте-

ственных концентраций внутри материала. Водород с низкой энергией связи легко диффундирует; вместе с тем, малое значение энергии связи указывает на то, что его взаимодействие с металлом очень слабое. Водород с высокой энергией связи, напротив, взаимодействует с металлом очень интенсивно, но при этом очень медленно перемещается внутри металла. Механические свойства вмещающего материала ухудшаются, прежде всего, вследствие жесткого взаимодействия, так как водород, присоединившийся к атомам металла, отнимает энергию у кристаллической структуры.

Таким образом, процесс увеличения энергии связи водорода сопровождается уменьшением на ту же величину энергии связи внутри кристаллической структуры и связанной с этим деградацией ее механических характеристик [30]. Следовательно, материал, содержащий водород, можно представить состоящим из двух взаимодействующих континуумов. Масса диффузно-подвижного водорода внутри произвольного объема V записывается в виде следующего интеграла:

$$m_{\text{H}}^{-} = \int_{V} \rho_{\text{H}}^{-} dV.$$

Здесь m_{H}^{-}, ρ_{H}^{-} – масса и объемная плотность диффузно-подвижного водорода.

В дифференциальной форме уравнение баланса массы водорода имеет вид

$$\frac{\partial \rho_{\text{H}}^{-}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_{\text{H}}^{-} \rho_{\text{H}}^{-}) = j_{\text{H}}^{-},$$

где j_{H}^{-} – объемный источник диффузно-подвижного водорода, $\mathbf{v}_{H}^{-}$ – вектор скорости его перемещения.

В терминах концентрации $N_{\text{H}}^{-} = \rho_{\text{H}}^{-} / m_{\text{H}}$ уравнение баланса массы водорода может быть записано в форме

$$\frac{\partial N_{\text{H}}^{-}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_{\text{H}}^{-} N_{\text{H}}^{-}) = \frac{j_{\text{H}}^{-}}{m_{\text{H}}}.$$

Для водорода, связанного с матрицей материала, можно записать аналогичное уравнение баланса массы:

$$\frac{\partial N_{\text{H}}^{+}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_{\text{H}}^{+} N_{\text{H}}^{+}) = \frac{j_{\text{H}}^{+}}{m_{\text{H}}},$$

где N_{H}^{+}, $\mathbf{v}_{\text{H}}^{+}$ – концентрация и скорость частиц связанного водорода (а также связанных с ними частиц материала, вмещающего водород).

Равенство $-j_{\text{H}}^{-} = j_{\text{H}}^{+} = j$ означает отсутствие распределенного внутреннего поступления водорода внутри материала. Мы описываем, таким образом, только переход водорода из одного состояния в другое и его перераспределение за счет диффузии.

Как уже было отмечено, концентрации водорода, критические для механических свойств материала, как правило, невелики. Следовательно, можно описать внутренний переход частиц водорода между энергетическими уровнями в виде линейных соотношений:

$$j = \alpha N_{\text{H}}^{-} - \beta N_{\text{H}}^{+}. \qquad (1)$$

Перейдем к уравнениям динамики вмещающего материала. С точки зрения реологии, это уравнения первого континуума. Этот континтинуум моделирует твердое тело и присоединенные к его частицам частицы водорода. Динамическое уравнение первого континуума имеет вид

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = (\rho_0 + \rho_{\text{H}}^{+}) \dot{\mathbf{v}}_{\text{H}}^{+} + j \dot{\mathbf{v}}_{\text{H}}^{+} + \mathbf{R},$$

где $\boldsymbol{\tau}$ – тензор напряжений, $\mathbf{R}$ – сила взаимодействия между вмещающей средой и диффузно-подвижным водородом (между континуумами).

Второй континуум, моделирующий диффузно-подвижный водород, очевидно можно моделировать как идельный газ. Давление газа p имеет положительный знак при сжатии. Поэтому можно записать динамическое уравнение в форме

$$-\nabla p = \rho_{\text{H}}^{-} \dot{\mathbf{v}}_{\text{H}}^{-} - j \mathbf{v}_{\text{H}}^{-} - \mathbf{R}.$$

Модуль вектора скорости частиц диффузно-подвижного водорода $\mathbf{v}_{\text{H}}^{-}$ имеет малую величину, так как эта скорость описывает диффузию водорода в твердом теле.

Упругая энергия деформаций твердого тела состоит из двух частей: шаровой и сдвиговой. Соответственно, мы можем выделить сферическую часть и девиатор тензора инерции

$$\boldsymbol{\tau} = \sigma \mathbf{I} + \mathbf{s},$$

где σ – главные напряжения, $\mathbf{s}$ – девиатор,

I – единичный шаровой тензор.

Эффект Горского состоит в том, что энергия объемного растяжения определяет диффузию водорода и взаимодействие водорода с матрицей вмещающего материала. Следовательно, можно считать, что только сферическая часть тензора напряжений будет зависеть от второго континуума. Уравнения динамики двухконтинуальной сплошной среды в этом случае имеют вид

$$\nabla\sigma = (\rho_0 + \rho_{\text{H}}^{+})\frac{\partial \mathbf{v}_{\text{H}}^{+}}{\partial t} + j\mathbf{v}_{\text{H}}^{+} + \mathbf{R} - \nabla\cdot\mathbf{s},$$

$$-\nabla p = \rho_{\text{H}}^{-}\frac{\partial \mathbf{v}_{\text{H}}^{-}}{\partial t} - j\mathbf{v}_{\text{H}}^{-} - \mathbf{R}.$$

Для простоты дальнейшего анализа ограничимся одномерным случаем, так как он позволяет проиллюстрировать основную идею построения реологической модели материала, содержащего небольшие естественные концентрации водорода.

Рассмотрим одномерную идеализированную кристаллическую решетку материала. Ее можно схематически изобразить в виде точечных масс, соединенных пружинами (рис. 1). Ослабление взаимодействия частиц материала, вызванное «присоединением» к кристаллической матрице частиц водорода, создает цепочку новых упругих связей в кристаллической решетке. Эти связи меняют жесткость всей цепочки. Очевидно, что в данном случае можно пренебречь массой частиц водорода, т. е. считать, что $m_0 >> m_{\text{H}}$.

Для реологической модели неважно, каким образом происходит физическое взаимодействие. Частицы водорода могут быть атомами, молекулами или более сложными образованиями, например молекулами гидридов. То же самое относится к частицам материала (именно поэтому мы используем термин «частицы»).

Рис. 1. Одномерная модель кристаллической решетки с присоединенными частицами водорода;
C_0, C_{H} – жесткость упругих связей в кристаллической решетке при отсутствии и в присутствии частиц водорода соответственно

Общую жесткость цепи с учетом объемной концентрации частиц водорода N_0 можно получить из следующего соотношения:

$$\frac{N_0}{C_{\Xi}} = \frac{N_0 - N_{\text{H}}^{+}}{C_0} + \frac{N_{\text{H}}^{+}}{C_{\text{H}}}.$$

Определяющее уравнение, построенное по аналогии с одномерной моделью, содержащей присоединенные частицы водорода, имеет вид

$$\sigma = E_{\Xi}\varepsilon,\ E_{\Xi} = \frac{E_0 E_{\text{H}} N_0}{N_0 E_{\text{H}} + N_{\text{H}}^{+}(E_0 - E_{\text{H}})},$$

где σ – напряжение; N_0 – объемная концентрация частиц кристаллической решетки в элементарном объеме; N_{H}^{+} – объемная концентрация частиц кристаллической решетки, к которым «присоединились» частицы водорода с жесткостью упругой связи C_{H} (и, одновременно, объемная концентрация частиц связанного водорода); E_{H} – эквивалентный упругий модуль, характеризующий жесткость измененной водородом связи в кристаллической решетке материала; E_0 – исходный упругий модуль материала, не содержащего водород; ε – деформация; E_{Ξ} – общий упругий модуль материала, содержащего водород.

Величина E_{Ξ} может быть значительно меньше, чем исходный упругий модуль материала, не содержащего водород, так как $E_{\text{H}} << E_0$:

$$\begin{aligned} E_{\Xi} &= E_{\text{H}}\frac{E_0 N_0}{N_0 E_{\text{H}} + N_{\text{H}}^{+}E_0} \approx \\ &\approx E_{\text{H}}\frac{1}{(N_{\text{H}}^{+}/N_0)} << E_0. \end{aligned} \qquad (2)$$

Сильное влияние концентрации присоединенных частиц водорода N_{H}^{+} на общий модуль упругости наглядно демонстрирует приведенное выше уравнение: чем выше доля присоединеных частиц водорода N_{H}^{+}/N_0, тем ниже модуль упругости материала.

Число частиц решетки, к которым присоединены частицы водорода, зависит от напряженного состояния решетки в каждой

точке и от времени. Неизвестную функциональную зависимость E_Ξ от $N_{\text{н}}^{+}(\varepsilon, x, t)$ следует определять с помощью модели двухкомпонентного континуума.

Из соотношения (2) уравнение для

$$\sigma = \sigma(\varepsilon, N_{\text{н}}^{+}(\varepsilon, x, t))$$

можно получить на основании стандартной формы для одномерной упругой цепи:

$$\sigma = E_\Xi \varepsilon = E_0 \varepsilon \left[1 - \frac{N_{\text{н}}^{+}}{N_{\text{н}}^{+} + N_0 E_{\text{н}} / (E_0 - E_{\text{н}})} \right] \approx$$

$$\approx E_0 \varepsilon \left[1 - \frac{N_{\text{н}}^{+}}{N_{\text{н}}^{+} + N_0 E_{\text{н}} / E_0} \right].$$

Это уравнение иллюстрирует зависимость напряжений от концентрации присоединенных частиц водорода.

По аналогии с идеальным газом, находящимся в порах и пустотах материала, определяющее уравнение, описывающее связь давления p и плотности второй среды $\rho_{\text{н}}^{-}$, имеет вид

$$p = \frac{3}{2} N_{\text{н}}^{-} kT,$$

где $N_{\text{н}}^{-}$ – объемная концентрация частиц подвижного водорода, k – постянная Больцмана, T – абсолютная температура подвижного континуума.

Мы полагаем, что силу взаимодействия R между подвижными частицами водорода и решеткой можно также описать в рамках подхода, используемого для потока идеального газа. Это позволяет получить следующее представление для величины R:

$$R = F(\varepsilon) \rho_{\text{н}}^{-} [v_{\text{н}}^{-} - v_{\text{н}}^{+}]. \qquad (3)$$

Силу взаимодействия можно рассматривать как линейную функцию от разности скоростей частиц двухконтинуальной сплошной среды. Параметр $F(\varepsilon)$ (зависит от деформаций ε) пропорционален площади «проходного сечения» и определяется свойствами материала, такими как параметры кристаллической решетки, площадь поверхности кристаллических зерен, соотношение этой площади с объемом зерна, пористостью и т. п.

Источниковый член J взят нами в форме, предложенной в работе [31], т. е. аналогично формуле (1):

$$J = \alpha N_{\text{н}}^{-} - \beta N_{\text{н}}^{+},$$

где α, β – положительные коэффициенты, описывающие сорбцию и десорбцию диффузно-подвижного водорода внутри кристалличсекой решетки из каналов диффузии.

Роль этих коэфициентов можно проиллюстрировать, если использовать решение уравнений баланса частиц в предположении равномерного распределения объемной концентрации связанных и подвижных частиц водорода [31]. Указанная система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{н}}^{+}}{dt} &= \alpha N_{\text{н}}^{-} - \beta N_{\text{н}}^{+}, \\ \frac{dN_{\text{н}}^{-}}{dt} &= -\alpha N_{\text{н}}^{-} + \beta N_{\text{н}}^{+}. \end{aligned} \qquad (4)$$

Налагаем следующие начальные условия:

$$N_{\text{н}}^{+}(0) = 0, \quad N_{\text{н}}^{-}(0) = \Psi^{-}.$$

Это означает, что в начальный момент времени в материале нет связанного водорода, а диффузно-подвижный имеет концентрацию Ψ^{-}. В этом случае решения системы (4) имеют вид:

$$N_{\text{н}}^{+} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \Psi^{-} (1 - e^{-(\alpha+\beta)t}),$$

$$N_{\text{н}}^{-} = \Psi^{-} \left[1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha+\beta)t}) \right].$$

Полученные временные зависимости приведены на рис. 2. Они демонстрируют процесс насыщения водородом вмещающей среды и снижения концентрации диффузно-подвижного водорода до равновесных значений, определяемых коэффициентами сорбции и десорбции. Параметры α и β должны определяться экспериментально, так как механизмы сорбции и десорбции лежат вне нашего рассмотрения.

Следует отметить, что уравнение (4) описывает обмен частиц водорода с различной энергией связи (связанных и подвижных) при условии, что мобильные частицы водорода имеют нулевую скорость. Как следует из уравнения (3), это реализуется при условии $F(\varepsilon) = 0$, т. е. когда перенос подвижных

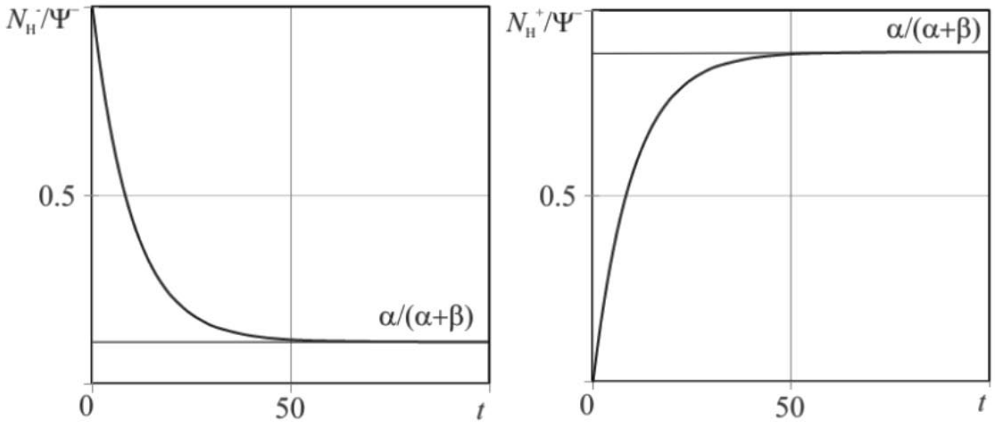


Рис. 2. Зависимости нормализованных концентраций диффузно-подвижных ($N_н^-$) и связанных ($N_н^+$) частиц водорода от времени при их равномерном пространственном распределении в кристаллической решетке. α, β – положительные коэффициенты, описывающие сорбцию и десорбцию диффузно-подвижного водорода внутри кристалличсекой решетки; Ψ^- – его начальная концентрация

частиц водорода исключен. Очевидно, что в этом случае весь диффузно-подвижный водород будет менять свою энергию связи и прикрепляться к частицам вмещающей среды при условии, что $\alpha >> \beta$.

После замены

$$\rho_н^+ = m_н N_н^+,\ \rho_н^- = m_н N_н^-\ \text{и}\ n^+ = \frac{N_н^+}{N_0}$$

мы можем записать полную систему уравнений двухконтинуальной сплошной среды для одномерного случая в следующем виде:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \sigma}{\partial x} = (\rho_0 + \rho_н^+)\frac{\partial v_н^+}{\partial t} + J v_н^+ + R,\\
&-\frac{\partial p}{\partial x} = \rho_н^- \frac{\partial v_н^-}{\partial t} + J v_н^- - R,\\
&\frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_0 v_н^+)}{\partial x} = 0,\\
&\frac{\partial N_н^+}{\partial t} + \frac{\partial(N_н^+ v_н^+)}{\partial x} = J / m_н,\\
&\frac{\partial N_н^-}{\partial t} + \frac{\partial(N_н^- v_н^-)}{\partial x} = -J / m_н.
\end{aligned} \qquad (5)$$

Здесь

$$\sigma = \frac{E_0 E_н}{E_н + n^+(E_0 - E_н)}\varepsilon,$$

$$R = F(\varepsilon)\rho_н^-[v_н^+ - v_н^-],$$

$$J = \alpha N_н^- - \beta N_н^+.$$

Полученая система уравнений (5) является полной. Вместе с тем, эти уравнения обладают сильной нелинейностью. По этой причине для дальнейшего анализа мы ограничим наше рассмотрение случаем статического одноосного растяжения-сжатия.

Необходимо отметить, что понятие статического напряженного состояния является весьма условным. Его следует отнести к балансовым уравнениям сплошной среды (5). Предположение о статическом деформировании позволяет описывать движение второго компонента чистыми кинематическими соотношениями. Иными словами, изменение структуры материала со временем – это своего рода «динамика». Поэтому естественно искать решение проблемы в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{st} + \tilde{\varepsilon}(x,t),\ v_н^+ = 0 + \tilde{v}_н^+,\ v_н^- = 0 + \tilde{v}_н^-,$$

где ε_{st} – равномерная статическая деформация.

Очевидно, что функциональную зависимость $N_н^+ = N_н^+(x,\varepsilon,t)$ можно представить в виде

$$N_н^+(x,\varepsilon_{st}+\tilde{\varepsilon},t) = N_н^+(x,\varepsilon_{st},t) + \left.\frac{\partial N_н^+}{\partial \varepsilon}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_{st}} \tilde{\varepsilon}(x,t).$$

Соответственно для напряжений σ

можно записать следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_{st} + \tilde{\sigma} = E_0 \left[1 - \frac{n^+}{E_{\text{н}} / E_0 + n^+} \right] \varepsilon_{st} +$$

$$+ E_0 \left[1 - \frac{n^+}{E_{\text{н}} / E_0 + n^+} \right] \tilde{\varepsilon} + O(\tilde{\varepsilon}).$$

Необходимо отметить, что σ связано с $\tilde{\varepsilon}$, т. е. имеются индуцированные напряжения, связанные с реорганизацией внутренней структуры, которая генерирует напряжения $\tilde{\sigma}$.

Сложная зависимость напряжения

$$\sigma = \sigma(\varepsilon, N_{\text{н}}^+(\varepsilon, x, t)) = \sigma(\varepsilon, N_0 \cdot n^+(\varepsilon, x, t))$$

от деформации преобразует первое уравнение системы (5) в уравнение

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial n^+} \left[\frac{\partial n^+}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial n^+}{\partial x} \right] =$$

$$= (\rho_0 + \rho_{\text{н}}^+) \frac{\partial v_{\text{н}}^+}{\partial t} + J v_{\text{н}}^+ + R.$$

Оставаясь в рамках статического подхода, мы можем переписать это уравнение в виде

$$\frac{\partial \sigma_{st}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon_{st}}{\partial x} = 0; \qquad (6)$$

$$\frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial x} = (\rho_0 + \rho_{\text{н}}^+) \frac{\partial \tilde{v}_{\text{н}}^+}{\partial t} + J\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} \tilde{v}_{\text{н}}^+ +$$

$$+ R\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} - \frac{\partial \sigma}{\partial n^+}\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} \frac{\partial n^+}{\partial x}\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}}.$$

Здесь

$$\sigma = E_0 \varepsilon_{st} \left\{ 1 - \left[\frac{n^+}{n^+ + E_{\text{н}} / E_0} \right]\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} \right\}, \qquad (7)$$

$$\tilde{\sigma} = E_0 \tilde{\varepsilon} \left\{ 1 - \left[\frac{n^+}{n^+ + E_{\text{н}} / E_0} \right]\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} \right\},$$

$$R\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}} = -F(\varepsilon_{st}) \rho_{\text{н}}^- v_{\text{н}}^-.$$

Второе уравнение в системе (6) описывает зависимость поля напряжений $\tilde{\varepsilon}$, индуцированного изменением структуры связей, для случая, когда известен главный член

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n^+} \cdot \frac{\partial n^+}{\partial x}\Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{st}}.$$

Для второго континуума мы можем записать следующие соотношения:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = F(\varepsilon_{st}) m_{\text{н}} N_{\text{н}}^- v_{\text{н}}^-, \qquad p = \frac{3}{2} N_{\text{н}}^- kT, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{н}}^- = m_{\text{н}} \cdot N_{\text{н}}^-$ – плотность диффузно-подвижного водорода.

Урвнения (8) преобразуются к виду

$$\frac{3}{2} kT \frac{\partial N_{\text{н}}^-}{\partial x} = -F(\varepsilon_{st}) m_{\text{н}} N_{\text{н}}^- v_{\text{н}}^-.$$

Последнее уравнение аналогично закону Дарси, в котором коэффициент диффузии зависит от поля деформаций ε_{st}.

Таким образом, для скоростей частиц водорода (второго континуума) получим выражение

$$v_{\text{н}}^- = -\frac{3kT}{2F(\varepsilon_{st}) m_{\text{н}}} \frac{1}{N_{\text{н}}^-} \frac{\partial N_{\text{н}}^-}{\partial x}. \qquad (9)$$

К приведенным выше уравнениям необходимо добавить уравнения баланса для числа связанных и диффузно-подвижных частиц водорода:

$$N_0 \frac{\partial n^+}{\partial t} = \alpha N_{\text{н}}^- - \beta N_0 n^+,$$

$$\frac{\partial N_{\text{н}}^-}{\partial t} + \frac{\partial N_{\text{н}}^- v_{\text{н}}^-}{\partial x} = -(\alpha N_{\text{н}}^- - \beta N_0 n^+).$$

Используя выражение (9), получим из этих уравнений новое уравнение для доли частиц связанного водорода в материале:

$$\frac{\partial^2 n^+}{\partial t^2} + (\alpha + \beta) \frac{\partial n^+}{\partial t} -$$

$$- \frac{3kT}{2m_{\text{н}} F(\varepsilon_{st})} \left[\beta \frac{\partial^2 n^+}{\partial x^2} + \frac{\partial^3 n^+}{\partial t \partial x^2} \right] = 0. \qquad (10)$$

Уравнение (10) представляет собой уравнение смешанного типа, так как содержит члены, типичные для гиперболических уравнений: $\partial^2 n^+ / \partial t^2$, $\partial^2 n^+ / \partial x^2$, а также члены, типичные для уравнений параболического типа: $\partial n^+ / \partial t$, $\partial^3 n^+ / \partial t \partial x^2$. Это означает, что подробный анализ нестационарной задачи при конечном начальном возмущении должен продемонстрировать

характерный движущийся фронт увеличения (или уменьшения) концентрации частиц водорода.

Для того чтобы провести анализ этого уравнения, используем метод разделения переменных Фурье. Для этого мы предполагаем, что

$$n^+(t,x) = T_+(t)\cdot X_+(x).$$

Тогда

$$\frac{\ddot{T}_+(t)+(\alpha+\beta)\dot{T}_+(t)}{\frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})}(\beta T_+(t)+\dot{T}_+(t))} = \frac{X_+''(x)}{X_+(x)} = -\gamma_x^2.$$

Отсюда получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для $X_+(x)$:

$$X_+''(x)+\gamma_x^2 X_+(x) = 0,$$

а также обыкновенное дифференциальное уравнение для $T_+(t)$:

$$\ddot{T}_+(t)+(\alpha+\beta+\gamma_x^2\frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})})\dot{T}_+(t)+$$

$$+\gamma_x^2\frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})}\beta T_+(t) = 0.$$

Будем решать задачу при следующих начальных условиях:

$$n^+(0,x) = 0,$$

$$N_{\text{H}}^-(0,x) = \Psi^-\left(1+\cos\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \qquad (11)$$

$$\dot{n}^+(0,x) = \frac{\alpha\Psi^-}{N_0}\left(1+\cos\frac{2\pi x}{\lambda}\right),$$

где параметр λ определяется параметрами микроструктуры рассматриваемого материала.

Сначала построим уравнения для постоянного члена ряда $X_+(x)$ на основании начальных условий (11). В этом случае $\gamma_x^2 = 0$ и уравнение для временного множителя $T_+(t)$ имеет вид:

$$\ddot{T}_+(t)+(\alpha+\beta)\dot{T}_+(t) = 0.$$

Решениями этого уравнения будут функции вида

$$T_+(t) = T_0 + T_1 e^{-(\alpha+\beta)t},$$

где константы T_0 и T_1 определяются начальными условиями.

Для второго члена ряда $X_+(x)$ значение $\gamma_x^2 = 4\pi^2/\lambda^2$, и уравнение для $T_+(t)$ имеет вид

$$\ddot{T}_+(t)+\left(\alpha+\beta+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})}\right)\dot{T}_+(t)+$$
$$+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})}\beta T_+(t) = 0. \qquad (12)$$

Введем обозначение

$$G(\varepsilon_{st}) = \frac{3kT}{2m_{\text{H}}F(\varepsilon_{st})}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2.$$

Тогда уравнение (12) примет форму

$$\ddot{T}_+(t)+(\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}))\dot{T}_+(t)+G(\varepsilon_{st})\beta T_+(t) = 0.$$

Его решением является функция

$$T_+(t) = T_3 e^{-\xi_1 t} + T_4 e^{-\xi_2 t},$$

где

$$\xi_1 = \frac{1}{2}\left[\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}) - \right.$$
$$\left. -\sqrt{(\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}))^2 - 4\beta G(\varepsilon_{st})}\right];$$

$$\xi_2 = \frac{1}{2}\left[\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}) + \right.$$
$$\left. +\sqrt{(\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}))^2 - 4\beta G(\varepsilon_{st})}\right].$$

Подстановка в начальные условия дает после интегрирования по полному периоду гармоники следующие соотношения:

$$T_0 = -T_1 = \frac{\alpha\Psi^-}{N_0(\alpha+\beta)},$$

$$T_3 = -T_4 = \frac{\alpha\Psi^-}{N_0\sqrt{(\alpha+\beta-G(\varepsilon_{st}))^2+4\beta G(\varepsilon_{st})}}.$$

Эти выражения позволяют записать окончательный вид решения для относительной доли связанных частиц водорода:

$$n^+(t,x) = \frac{\alpha\Psi^-}{N_0}\left(\frac{1-e^{-(\alpha+\beta)t}}{\alpha+\beta}+\right.$$
$$\left.+\frac{(e^{-\xi_1 t}-e^{-\xi_2 t})\cos\frac{2\pi x}{\lambda}}{\sqrt{(\alpha+\beta+G(\varepsilon_{st}))^2-4\beta G(\varepsilon_{st})}}\right). \qquad (13)$$

Как и следовало ожидать, равномерно распределенный по объему диффузно-

подвижный водород будет увеличивать энергию связи независимо от диффузии, а неравномерно распределенный водород должен диффундировать, и скорость диффузии будет определяться функцией $F(\varepsilon_{st})$ – условным размером «проходного сечения» каналов диффузии водорода в зависимости от деформации ε_{st}.

Уменьшение величины $F(\varepsilon_{st})$ приводит к увеличению $G(\varepsilon_{st})$. Если $F(\varepsilon_{st}) \to 0$, то ξ_1 будет стремиться к 0 и сомножитель $(e^{-\xi_1 t} - e^{-\xi_2 t})$ в формуле (13) будет стремиться к $e^{-\beta t}$. Эта разность экспонент определяет неоднородность в распределении концентрации водорода вдоль пространственной координаты. Следовательно, перераспределение концентраций водорода в результате диффузии будет замедляться. В предельном случае мы получим следующую формулу:

$$n^{+}(t,x) = \frac{\alpha\Psi^{-}}{N_0}\left(\frac{1}{\alpha+\beta} + \frac{e^{-\beta t}}{G(\varepsilon_{st})}\cos\frac{2\pi x}{\lambda}\right).$$

Это означает, что и в предельном случае перераспределение частиц водорода будет определяться только процессами сорбции и десорбции.

Уравнения системы (7) можно использовать для моделирования влияния водорода на зависимость $\sigma(\varepsilon)$, которую легко можно измерить. Стоит отметить, что эффекты, связанные с изменением температуры, а также нелинейные явления, вызванные изменением содержания связанного водорода из-за деформации материала, могут быть описаны в рамках предлагаемой модели.

Экспериментальные данные работы [32] показывают, что предел текучести особенно сильно зависит от концентрации водорода.

Для упругого материала с линейной собственной упругостью логично предположить, что площадь свободных поверхностей при малых деформациях пропорциональна самой деформации. Следовательно, коэффициенты α и β должны линейно зависеть от деформации. Тогда при малых деформациях мы можем принять линейную зависимость для отношения коэффициентов:

$$\frac{\beta}{\alpha} = k_0 + k_1\varepsilon. \qquad (14)$$

Последнее соотношение описывает изменение свойств материала в процессе перераспределения в нем водорода. Оно позволяет получить хоршую аппроксимацию экспериментальных данных. На рис. 3 представлена зависимость максимальных растягивающих напряжений от начальной концентрации диффузно-подвижного водорода для стали. Расчетная зависимость сопоставлена с экспериментальными данными. Эти данные были получены в работе [33] для стали AISI 4135 (показаны на рис. 3 квадратиками).

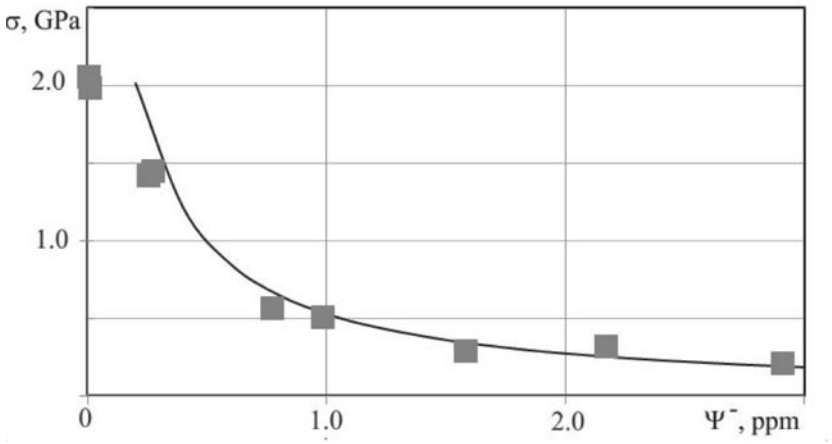


Рис. 3. Расчетные (линия) и экспериментальные (символы) значения максимальных растягивающих напряжений в стали марки AISI 4135 в зависимости от начальной концентрации диффузно-подвижного водорода;
расчет выполнен с помощью предлагаемой реологической модели, экспериментальные данные взяты из работы [33]

Предлагаемый подход был использован для исследования влияния водорода на напряжения в стенках трубопровода [34] и на усталостную прочность металлов [35, 36].

Обсуждение результатов

Расхождение между теоретическими и экспериментальными данными (см. рис. 3), наблюдаемое для малого начального содержания диффузионного водорода, можно объяснить механизмами разрушения, не связанными с влиянием водорода и, значит, не описанными в модели. Остальные экспериментальные точки демонстрируют хорошее совпадение с кривой, которое подтверждает адекватность представленной модели рассмотренным процессам.

Эта модель описывает разрушение материала и не содержит предположений о существовании в материале микротрещин или определенной концентрации дислокаций и их ориентации [8]. Этот подход также отличается от моделирования водородной хрупкости путем введения параметра трещиностойкости [15].

Согласно обширным экспериментальным исследованиям, которые были проведены в течение многих десятилетий, необычайно сильное влияние водорода на напряженно-деформированное состояние материала можно объяснить только микролокализацией его накопления в ловушках, например таких, как трещины и дислокации. Попытки описать такой механизм с помощью моделей HELP или HEDE приводят к необходимости рассматривать одновременно процессы различного масштаба. В этом случае часто оказывается, что процесс на микроуровне локализован в материале и нестабилен во времени. Поэтому при расчетах реальных конструкций и численном моделировании приходится вводить некоторые усредненные характеристики (и таким образом производить «размытие» локальных особенностей), которые лишают эти модели их первоначальной физической прозрачности.

Модель HELP [7] использует физический механизм влияния водорода, который проявляется в изменениях локальных механических характеристик металла, но только для количественных соотношений частиц водорода с атомами металла порядка 1 : 1. Получить в среднем такие концентрации водорода, чтобы определить конкретные значения параметров определяющего уравнения, при этом поставить эксперимент или провести расчет на базе физических механизмов взаимодействия водорода с металлом оказывается невозможным. Подобный эксперимент или расчет даже трудно себе представить с физической точки зрения, так как водород в твердом состоянии имеет постоянную кристаллической решетки, которая в полтора раза больше, чем соответствующая величина для большинства металлов.

Следовательно, даже в твердом состоянии чистый водород имеет объемную концентрацию частиц втрое ниже объемной концентрации атомов металла.

Основным преимуществом предлагаемых определяющих уравнений и уравнений двухкомпонентной модели является их применимость и на макроуровне. Микромеханизмы влияния водорода были включены в реологическую модель. Параметры α, β, $E_{\text{н}}$, k_0 и k_1 должны быть определены в пределах макровеличин, таких как экспериментальные диаграммы напряженно-деформированного состояния.

Несмотря на кажущуюся простоту этого подхода и большое количество опубликованных данных, не все из них можно использовать для рассматриваемого приближения. Почти все экспериментальные данные были получены в условиях насыщения образцов, либо в растворе электролита, либо в газообразном водороде.

Вопреки установившемуся мнению о быстром перераспределении частиц водорода внутри металла из-за градиента концентрации, простой расчет показывает, что такой процесс может длиться от нескольких десятков часов до нескольких лет, и при этом его скорость зависит от энергии связи водорода с ловушками. Наши собственные эксперименты показывают, что в случае гидрогенизации цинка при помощи гальванического процесса распределение концентрации водорода не становится равномерным даже после целого года выдержки

образцов при комнатной температуре.

Таким образом, при нахождении характеристик реологической модели следует выполнить корректное определение концентрации водорода в материале и его объемного распределения. Это представляет определенную сложность, и большинство исследователей определяют эти параметры косвенно с помощью измерения катодного тока и времени зарядки. В результате полученные данные оказываются непригодными для определения модельных параметров, так как водород в этом случае локализован вблизи поверхности образцов. Например, так и не существует однозначной зависимости предела прочности при растяжении от времени зарядки водородом [37].

Наличие нисходящей части на диаграмме $\sigma(\varepsilon)$ материала с водородом свидетельствует о неустойчивости материала под нагрузкой. При реальной нагрузке отказ будет наблюдаться, когда будет достигнута точка максимума напряжения на соответствующей кривой. Эту точку можно интерпретировать как предел прочности материала при растяжении в связи с его насыщением водородом.

Выводы

Предложенная модель позволяет описать кинетику поведения частиц водорода в металлах и, в частности, оценить переход водорода от подвижного в связанное состояние (в зависимости от напряженно-деформированного состояния материала) и описать накопление связанного водорода, которое в конечном итоге приводит к разрушению материала.

Для использования выдвинутой модели не требуется каких-либо исходных предположений о наличии дефектов и их распределении.

Анализ линейного приближения модели в случае одноосного растяжения, при отсутствии диффузии водорода, а также нелинейного приближения в случае одноосного растяжения, дает адекватные результаты.

Мы предлагаем новый подход к моделированию поведения деформируемого твердого тела с учетом влияния водорода на свойства свободных поверхностей и межатомных связей в монокристаллах в различных масштабах. Это дает основания для применения модели к описанию многомасштабных материалов с нано- и микроструктурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Гельд П.В. Рябов Р.А., Мохрачева Л.П.** Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 232 с.

[2] **Колачев Б.А.** Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.

[3] **Hirth J.P.** Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metallurgical and Materials Trans. A. 1980. Vol. 11A. Pp. 861–890.

[4] **Nagumo M.** Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 6. Pp. 590–598.

[5] **Bourcierf R.J., Koss D.A.** Hydrogen embrittlement of titanium sheet under multiaxial states of stress // Acta Metall. 1984.Vol. 32. No. 11. Pp. 2091–2099.

[6] **Bound G.M., Robertson I.M., Birnbaum H.K.** The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys // Acta Metall. 1987. Vol. 35. No. 9. Pp. 2289–2296.

[7] **Birnbaum H.K., Sofronis P.** Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture // Mat. Sci. and Eng.: A. 1994. Vol. 176. Iss. 1–2. Pp. 191–202.

[8] **Sofronis P., Liang Y., Aravas N.** Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys // European J. of Mech. A. Solids. 2001. Vol. 20. No. 6. Pp. 857–872.

[9] **Delafosse D., Magnin T.** Interfaces in stress corrosion cracking: a case study in duplex stainless steels // Solid State Phenomena. 1998. Vols. 59-60, Pp. 221–250.

[10] **Delafosse D., Magnin T.** Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems // Eng. Fract. Mech. 2001. Vol. 68, No. 6. Pp. 693–729.

[11] **Taha A., Sofronis P.** A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement // Eng. Fract. Mech. 2001. Vol. 68. No. 6. Pp. 803–837.

[12] **Van Leeuwen H.P.** The kinetics of

hydrogen embrittlement: A quantitative diffusion model // Eng. Fract. Mech. 1974. Vol. 6. No. 1. Pp. 141–161.

[13] **Varias A.G., Massih A.R.** Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients // J. of Nuclear Mat. 2000. Vol. 279. No. 2–3. Pp. 273–285.

[14] **Ignatenko A.V., Pokhodnya I.K., Paltsevich A.P., Sinyuk V.S.** Dislocation model of hydrogen-enhanced localizing of plasticity in metals with BCC latttice // The Paton Weld J. 2012. No.3. Pp. 15–19.

[15] **Traidia A., Alfano M., Lubineau G., et al.** An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines // Int. J. of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. No. 21. Pp. 16214 –16230.

[16] **Brouwer R.C., Ritchie D.** Modelling hydrogen-induced crack growth: validation by comparison with experiment. // 1995 Conference on Corrosion and Infrastructure-Extended Abstracts. November 28 –30, 1995. Baltimore, Maryland. 1995. P. 70.

[17] **Alvaro A., Olden V., Akselsen O.M.** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. No. 18. Pp. 7539 –7549.

[18] **Alvaro A., Olden V., Akselsen O.M.** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel. Part II // Int. J. of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. No. 7. Pp. 3528–3541.

[19] **Yong Pan, Weiming Guan, Ming Wen, et al.** Hydrogen embrittlement of Pt_3Zr compound from first-principles // J. of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 585. Pp. 549–554.

[20] **Carrasco J.P., Cesar dos Santos N., A. Silv A.A.** Numerical simulation of the hydrogen effect on the deformations of test body models loaded under tensile stress // International Journal of Modeling and Simulation for the Petroleum Industry. 2007. Vol. 1. No. 1. Pp. 55–62.

[21] **Tiwari G.P., Bose A., Chakravartty J.K., et al.** A study of internal hydrogen embrittlement of steels // Materials Science and Engineering. A. 2000. Vol. 286. No. 2. Pp. 269–281.

[22] **Hu Z., Fukuyama S., Yokogawa K., Okamoto S.** Hydrogen embrittlement of a single crystal of iron on a nanometer scale at a crack tip by molecular dynamics // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 1999. Vol. 7. No. 4. Pp. 541–551.

[23] **Wen M., Xu X.-J., Omura Y., et al.** Modeling of hydrogen embrittlement in single crystal Ni // Computational Materials Science. 2004. Vol. 30. No. 3–4. Pp. 202–211.

[24] **Song J., Curtin W.A.** A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals //Acta Materialia. 2011. Vol. 59. No. 4. Pp. 1557–1569.

[25] **Serebrinsky S., Carter E.A., Ortiz M.** A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2004. Vol. 52. No. 10. Pp. 2403 –2430.

[26] **Daw Murray S., Baskes M.I.** Semiempirical quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50. No. 17. Pp. 1285–1288.

[27] **Pressouyre G.** A classification of hydrogen traps in steel // Metallurgical Transactions. A. 1979. Vol. 10. No. 10. Pp. 1571–1573.

[28] **Полянский А.М., Полянский В.А. Яковлев Ю.А.** Исследование процессов усталости и разрушения металлических материалов с привлечением метода определения энергии связи водорода в твердом теле // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 3. С. 39–43.

[29] **Gorsky W.S.** Theorie des elastichen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Narchwirkung zweiter Art) // Phys. Zeitschrift der Sowjetunion. 1935. Bd. 8. Pp. 457–471.

[30] **Полянский А.М., Полянский В.А.** Способ определения модуля упругости материала с кристаллической структурой. Пат. № 2366921 РФ, МПК G01N 3/00. Заявка № 2008116518/28; заявлена 18.04.08; опубликовано 10.09.2009, бюл. № 25.

[31] **Indeitsev D., Semenov B.** About a model of structural-phase transformations under hydrogen influence //Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. Pp. 295–304.

[32] **Lunarska E., Wokulski Z.** Effect of hydrogen charging on stress-strain curves for iron whiskers // Acta Metallurgica. 1982. Vol. 30. No.12. Pp. 2173– 2179.

[33] **Nie Y., Kimura Y., Inoue T., et al.** Hydrogen embrittlement of a 1500-MPa tensile strength level steel with an ultrafine elongated grain // Metallurgical and Materials Trans. A. 2012. Vol. 43. No. 5. Pp. 1670–1687.

[34] **Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Stresses in pipeline affected by hydrogen // Acta Mechanica. 2012. Vol. 224. No. 3-4. Pp. 176–186.

[35] **Belyaev A.K., Polyanskiy A.M., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Parametric instability in cyclic loading as the cause of fracture of hydrogenous materials // Mechanics of Solids. 2012. Vol. 47. No. 5. Pp. 533 –537.

[36] **Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.** Hydrogen as an indicator of high-cycle fatigue // Procedia IUTAM (Dynamical Analysis of Multibody Systems with Design Uncertainties). 2015. Vol. 13. Pp. 138–143.

[37] **Bueno A.H.S., Moreira E.D., Gomes J.A.C.P.** Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel // Eng. Failure Analysis. 2014. Vol. 36. Pp. 423–431.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕЛЯЕВ Александр Константинович – *доктор физико-математических наук, директор Института прикладной математики и механики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vice.ipme@gmail.com

КУДИНОВА Наталья Романовна – *аспирантка Института проблем машиноведения РАН.*
199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61.
natalii@sibmail.com

ПОЛЯНСКИЙ Владимир Анатольевич – *доктор технических наук, профессор кафедры систем и технологий управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vapol@mail.ru

ЯКОВЛЕВ Юрий Алексеевич – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН.*
199178, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61.
yura.yakovlev@gmail.com

Belyaev A.K., Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A. THE DESCRIPTION OF DEFORMATION AND DESTRUCTION OF MATERIALS CONTAINING HYDROGEN BY MEANS OF RHEOLOGICAL MODEL.

The two-continuum rheological model taking account of a change in the hydrogen-binding energy has been proposed in this paper. As in the case of conventional approach our model makes it possible to describe the hydrogen transfer and its accumulation in the metals and to explain changes in the mechanical properties of metals that are caused by that accumulation. The proposed rheological model describes the hydrogen transition from a mobile state to the bound one, depending on the stress-strain state. Concurrent with this achievement, our model describes the changes in the material matrix taking place as a result of the hydrogen addition to the matrix atoms. These processes lead to weakening and destruction of the material.

RHEOLOGICAL MODEL, HYDROGEN EMBRITTLEMENT, HYDROGEN CONCENTRATION, TWO-CONTINUUM MODEL, DEFORMATION, DESTRUCTION.

REFERENCES

[1] **P.V. Geld, R.A. Ryabov, L.P. Mokhracheva,** Vodorod i fizicheskiye svoystva metallov i splavov [Hydrogen and physical properties of metals and alloys], Nauka, Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury, Moscow, 1985.

[2] **B.A. Kolachev,** Vodorodnaya khrupkost metallov [Hydrogen embrittlement of metals], Metallurgiya, Moscow, 1985.

[3] **J.P. Hirth,** Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel, Metallurgical and Materials Trans. A, 11A (1980) 861–890.

[4] **M. Nagumo**, Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels, ISIJ International. 41 (2001) (6) 590–598.

[5] **R.J. Bourcierf, D.A. Koss,** Hydrogen Embrittlement of Titanium Sheet Under Multiaxial States of Stress, Acta metall. 32 (11) (1984) 2091–2099.

[6] **G.M. Bound, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum,** The Influence of Hydrogen on Deformation and Fracture Processes in High-Strength Aluminum Alloys, Acta metall. 35 (9) (1987) 2289–2296.

[7] **H.K. Birnbaum, P. Sofronis,** Hydrogen-enhanced localized plasticitya mechanism for

hydrogen-related fracture, Mat. Sci. and Eng. A. 176 (1–2) (1994) 191–202.

[8] **P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas,** Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys, European J. of Mech. A. Solids. 20 (6) (2001) 857–872.

[9] **D. Delafosse, Magnin T.,** Interfaces in Stress Corrosion Cracking: A Case Study in Duplex Stainless Steels, Solid State Phenomena. 59-60 (1998) 221–250.

[10] **D. Delafosse, T. Magnin,** Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems, Eng. Fract. Mech. 68 (6) (2001) 693–729.

[11] **A. Taha, P. Sofronis,** A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement, Eng. Fract. Mech. 68 (6) (2001) 803–837.

[12] **H.P. Van Leeuwen,** The kinetics of hydrogen embrittlement: A quantitative diffusion model, Eng. Fract. Mech. 6 (1) (1974) 141–161.

[13] **A.G. Varias, A.R. Massih,** Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients, J. of Nuclear Mat. 279 (2–3) (2000) 273–285.

[14] **A.V. Ignatenko, I.K. Pokhodnya, A.P. Paltsevich, V.S. Sinyuk,** Dislocation Model of Hydrogen-Enhanced Localizing of Plasticity in Metals With BCC Latttice, The Paton Weld J. 3 (2012) 15–19.

[15] **A. Traidia, M. Alfano, G. Lubineau, S. Duval, A. Sherik,** An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines, Int. J. of Hydrogen Energy. 37 (21) (2012) 16214–16230.

[16] **R.C. Brouwer, D. Ritchie,** Modelling hydrogen-induced crack growth: validation by comparison with experiment, 1995 Conference on Corrosion and Infrastructure-Extended Abstracts; November 28-30, 1995, Baltimore, Maryland (1995), p. 70.

[17] **A. Alvaro, V. Olden, O.M. Akselsen,** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel , Int. J. of Hydrogen Energy. 38 (18) (2013) 7539–7549.

[18] **A. Alvaro, V. Olden, O.M. Akselsen,** 3D cohesive modelling of hydrogen embrittlement in the heat affected zone of an X70 pipeline steel – Part II, Int. J. of Hydrogen Energy. 39 (7) (2014) 3528–3541.

[19] **Y. Pan, W. Guan, M.W., J. Zhang, Ch. Wang, Zh. Tan,** Hydrogen embrittlement of Pt3Zr compound from first-principles, J. of Alloys and Compounds. 585 (2014) 549–554.

[20] **J.P. Carrasco, N. Cesar dos Santos, A.A. Silv,** Numerical Simulation of the Hydrogen Effect on the Deformations of Test Body Models Loaded Under Tensile Stress, International Journal of Modeling and Simulation for the Petroleum Industry. 1 (1) (2007) 55–62.

[21] **G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, et al.,** A study of internal hydrogen embrittlement of steels, Materials Science and Engineering. 286 (2) (2000) 269–281.

[22] **Z. Hu, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Okamoto,** Hydrogen embrittlement of a single crystal of iron on a nanometre scale at a crack tip by molecular dynamics, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 7 (4) (1999) 541–551.

[23] **M. Wen, X.-J. Xu, Y. Omura, S. Fukuyama, K. Yokogawa,** Modeling of hydrogen embrittlement in single crystal Ni, Computational Materials Science. 30 (3–4) (2004) 202–211.

[24] **J. Song, W.A. Curtin,** A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals, Acta Materialia. 59 (4) (2011) 1557–1569.

[25] **S. Serebrinsky, E.A. Carter, M. Ortiz,** A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement, Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 52 (10) (2004) 2403–2430.

[26] **S. Murray Daw, M.I. Baskes,** Semiempirical Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, Phys. Rev. Lett. 50 (17) (1983) 1285–1288.

[27] **G. Pressouyre,** A classification of hydrogen traps in steel, Metallurgical Transactions, A. 10 (10) (1979) 1571–1573.

[28] **A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev**, Issledovaniye protsessov ustalosti i razrusheniya metallicheskikh materialov s privlecheniyem metoda opredeleniya energii svyazi vodoroda v tverdom tele [Investigation of the processes of fatigue and destruction of metal by method for determining of the binding energy of hydrogen in solid], Deformatsiya i razrusheniye materialov. 3 (2009) 39–43.

[29] **W.S. Gorsky,** Theorie des elastichen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Narchwirkung zweiter Art), Phys. Zeitschrift der Sowjetunion. 8 (1935) 457–471.

[30] **A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy,** Sposob opredeleniya modulya uprugosti materiala s kristallicheskoy strukturoy [Method of determining the modulus of elasticity of the material with the crystal structure], Pat. № 2366921 RF, MPK G01N 3/00. zayavka №2008116518/28; Zayavlena 18.04.08; Opublikovano 10.09.2009 Byul. No. 25.

[31] **D. Indeitsev, B. Semenov,** About a model of structural-phase transformations under hydrogen inuence, Acta Mechanica. 195 (2008) 295–304.

[32] **E. Lunarska, Z. Wokulski,** Effect of

hydrogen charging on stress-strain curves for iron whiskers, Acta Metallurgica. 30 (1982) 2173–2179.

[33] **Y. Nie, Y. Kimura,T. Inoue, F. Yin, E. Akiyama, K. Tsuzaki,** Hydrogen Embrittlement of a 1500-MPa Tensile Strength Level Steel with an Ultrafine Elongated Grain, Metallurgical and Materials Trans. A. 43 (5) (2012) 1670–1687.

[34] **A.K. Belyaev, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev,** Stresses in pipeline affected by hydrogen, Acta Mechanica. 224 (3-4) (2012) 176–186.

[35] **A. Belyaev, A. Polyanskiy, V. Polyanskiy, Y. Yakovlev,** Parametric instability in cyclic loading as the cause of fracture of hydrogenous materials, Mechanics of Solids. 47 (2012) 533–537.

[36] **A.K. Belyaev, V.A. Polyanskiy, Y.A. Yakovlev,** Hydrogen as an indicator of high-cycle fatigue, Procedia IUTAM (Dynamical Analysis of Multibody Systems with Design Uncertainties). 13 (2015) 138–143.

[37] **A.H.S. Bueno, E.D. Moreira, J.A.C.P. Gomes,** Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel, Eng. Failure Analysis. 36 (2014) 423–431.

THE AUTHORS

BELYAEV Alexander K.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vice.ipme@gmail.com

KUDINOVA Natalia R.
Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS
61, Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation
natalii@sibmail.com

POLYANSKIY Vladimir A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vapol@mail.ru

YAKOVLEV Yury A.
Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS
61, Bolshoi Pr. V.O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation
yura.yakovlev@gmail.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

РАДИОФИЗИКА

DOI: 10.5862/JPM.225.15
УДК 537.876.23

С.Н. Семенов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ПОСТРОЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ТОМОГРАФИИ

Статья посвящена разработке физического метода построения томографических изображений диэлектрических объектов в микроволновом диапазоне длин волн, в частности верхнем *X*- и нижнем *Ku*- диапазонах. Для апробации метода была собрана экспериментальная установка, работающая на 32 частотах микроволнового диапазона. Тестируемыми диэлектрическими материалами были образцы из воска и поливинилхлорида с известными размерами и значениями диэлектрической проницаемости. Проведенные эксперименты показали как принципиальную возможность построения томографических изображений и определения диэлектрической проницаемости, так и некоторые недостатки, связанные с несовершенством экспериментальной установки. Предложены пути решения выявленных недостатков.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ, ТОМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ, МИКРОВОЛНОВЫЙ ДИАПАЗОН, ЧАСТОТА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ.

Введение

Первые работы по построению томографических изображений были посвящены решению ряда медицинских проблем и появились в 60-е годы двадцатого века. Тогда главным источником информации для анализа служили данные, получаемые при измерении уровня излучения, поглощенного объектом, в рентгеновском диапазоне длин волн [2]. В экспериментах измерялось одномерное или двумерное распределение поглощенного рентгеновского излучения для различных ориентаций исследуемого объекта относительно направления распространения излучения. Измеренные распределения для каждой ориентации образовывали множество проекций (томографических проекций), по которым методом обратного преобразования Радона вычислялось пространственное распределение показателя поглощения (оптической плотности) вещества. Полученное распределение анализировалось с помощью вычислительной техники и средств визуализации. По результатам анализа определялось состояние здоровья пациента.

Достижения, связанные с успешным развитием методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР), создали предпосылки для создания нового способа получения множества томографических проекций. В отличие от рентгеновской томографии, измеряющей оптическую плотность вещества, новый способ – метод ЯМР-томографии – измеряет плотность атомов водорода, входящих в состав большинства биологических тканей. Главным преимуществом нового способа стало отсутствие ионизирующего излучения, ограничивающего использование метода рентгеновской томографии из-за негативного влияния на здоровье человека.

В дальнейшем успехи методов рентгеновской томографии, методов ЯМР-томографии, а также прорыв в деле соз-

дания мощных вычислительных систем и систем визуализации послужили мощным толчком развитию томографии, использующей другие спектральные диапазоны. Наибольший интерес представлял микроволновый диапазон. При этом основным направлением исследования оставалось решение прикладных медицинских задач [4, 5], связанных с необходимостью определять пространственное распределение диэлектрической проницаемости в тканях, обладающих достаточной прозрачностью для излучения выбранного участка микроволнового диапазона. В первую очередь это костная и жировая ткани.

Цель данного исследования – разработать физический метод построения томографических изображений диэлектрических объектов в микроволновом диапазоне длин волн, в частности верхнем *X*- и нижнем *Ku*-диапазонах.

Разработка метода микроволновой томографии

Предлагаемый метод состоит в измерении и последующем вычислении распределения плотности оптического удлинения в пространстве. С помощью полученного распределения затем можно найти распределение диэлектрической проницаемости. Для разработки предлагаемого метода была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1.

Ключевыми элементами экспериментальной установки являются шесть приемных антенн *3* и два массива передатчиков *4*, включающих 256 передающих элементов, которые работают на 32 частотах, лежащих в микроволновом диапазоне 8 – 18 ГГц (см. рис. 1). Установка выполнена в виде портала, расположение элементов которого имеет зеркальную симметрию относительно плоскости, проходящей через центр и направленной параллельно плоскости *yz*. Исследуемый диэлектрический объект *1* располагается в пространстве между сторонами установки – в исследуемой зоне *2*.

В проведенных экспериментах на отрезках, соединяющих пары приемник-передатчик, измерялось удлинение оптического пути, вызванное присутствием диэлектрического объекта в исследуемой зоне. Удлинение оптического пути вычислялось по смещению главного максимума обратного Фурье-преобразования [1] измеряемого поля для каждой пары приемник-передатчик:

$$A_{\mathrm{F}}^{r,t}(l)=\left|\sum_{k=1}^{N_f}\frac{A_k^{r,t}}{A_{k,0}^{r,t}}e^{-i\left(\varphi_k^{r,t}+f_k\frac{l2\pi}{c}\right)}\right|, \qquad (1)$$

где l – удлинение оптического пути; $A^{r,t}{}_{\mathrm{F}}(l)$ – амплитуда поля обратного Фурье-

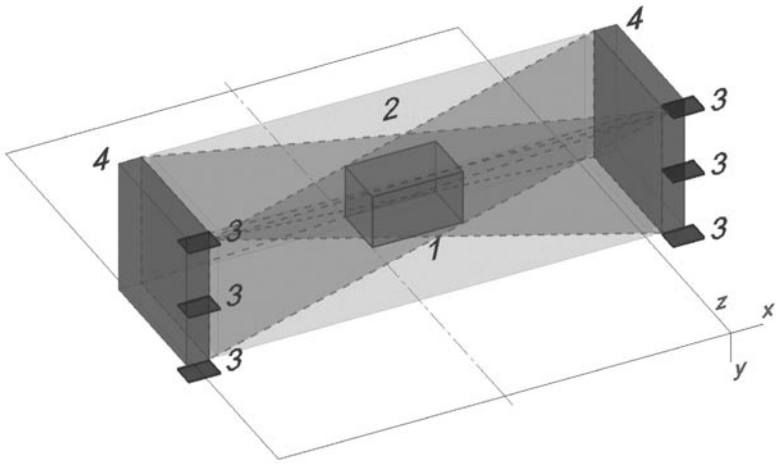


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – исследуемый объект; *2* – исследуемая зона; *3* – шесть приемных антенн;
4 – два массива передающих антенн.
Расположение основных рабочих элементов показано в избранной системе координат.
Пунктиром выделены две томографические проекции

преобразования для r-го приемника и t-го передатчика; $A^{r,t}_{k}$, $A^{r,t}_{k,0}$ – комплексные амплитуды измеренных полей на r-м приемнике от t-го передатчика на k-й частоте, соответственно в присутствии и в отсутствие объекта в исследуемой зоне; $\varphi^{r,t}_{k,0}$ – фаза измеренного поля на r-м приемнике от t-го передатчика на k-й частоте; f_k – k-я частота набора; c – скорость света.

Массив передающих элементов и приемная антенна, находящиеся по разные стороны от исследуемой области, образуют томографическую проекцию. Геометрически такая проекция представляет собой пирамиду, в вершине которой расположена приемная антенна, а в основании – массив передающих элементов (на рис. 1 отмечены пунктиром две томографические проекции). В каждую томографическую проекцию записывается удлинение оптического пути, вычисляемого для соответствующей пары приемник-передатчик в пределах одного массива передающих антенн. В конфигурации, реализованной на экспериментальной установке, комплексные амплитуды электромагнитного поля измерялись на шести приемных антеннах, что соответствовало шести томографическим проекциям.

Математическая идея томографического метода заключается в восстановлении $f(x, y)$ – функции распределения плотности (или распределения любой другой величины) в плоскости [3]. Начальными данными являются наборы радоновских образов $\{R\varphi(s)\}$ – проекций функции $f(x, y)$ на набор соответствующих прямых $\{s\}$ в плоскости xy, образующих углы φ_i с осью x (i – номер проекции). По множеству радоновских образов вычисляется множество функций – обратных проекций $\{R\varphi(x, y)\}$. Данная проекция $R\varphi(x, y)$ – это функция двух переменных (x, y), повторяющая соответствующий радоновский образ $R\varphi(s)$ в любом сечении плоскостью, параллельной прямой s. По набору обратных проекций определяется суммарная проекция:

$$S(x,y)=\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} R_{\varphi}(x,y)d\varphi = \\ =\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} R_{\varphi}(x\cos\varphi + y\sin\varphi,\varphi)d\varphi. \quad (2)$$

Функция $S(x, y)$ представляет собой восстановленную по радоновским образам функцию $f(x, y)$. Формула (2) справедлива лишь при бесконечном количестве радоновских образов, что на практике реализовать невозможно. Решает эту проблему процедура дискретизации выражения (2), в результате которой интегрирование обратных проекций по углу φ (угол с осью x) переходит в суммирование:

$$S(x,y)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} R_i(x\cos\varphi_i + y\sin\varphi_i,\varphi), \quad (3)$$

где N – число радоновских образов.

При конечном числе проекций функция $S(x, y)$ только с некоторой точностью повторяет исходную функцию $f(x, y)$. Аналогичные рассуждения справедливы и для общего случая, когда $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ является функцией распределения плотности (или распределения любой другой величины) в n-мерном пространстве. В этом случае n-мерное пространство проецируется на $(n - 1)$-мерное.

В нашей задаче создаваемое исследуемым объектом трехмерное распределение диэлектрической проницаемости в пространстве проецируется на набор плоскостей (в каждой из них записывается двумерное распределение удлинения оптического пути), соответствующих каждой паре приемник-передатчик. Тогда суммарная проекция $S(x, y, z)$ и обратная проекция $R\varphi(x, y, z)$ становятся функциями трех переменных, и радоновский образ $\{R\varphi(s)\}$ представляет собой проекцию трехмерного распределения на набор плоскостей $\{s\}$, образующих углы φ_i с плоскостью xy (i – номер проекции). А искомое распределение диэлектрической проницаемости в пространстве описывается функцией $f(x, y, z)$.

Для удобства расчетов исследуемая зона, как и в работе [6], была равномерно разделена на элементарные ячейки заранее известных размеров, поскольку процедура вычисления точного геометрического пересечения прямых, содержащих точки приемник-передатчик от всевозможных направлений, была слишком трудоемкой. Заранее рассчитывалось количество прямых, которые пересекают каждую элементарную

ячейку. В каждую элементарную ячейку записывалась сумма удлинений оптических путей, измеряемых для каждой прямой, которая пересекает данную элементарную ячейку.

Измерения, результаты и их обсуждение

В проведенных экспериментах в качестве объектов использовалось два образца: один из пчелиного воска, а другой из поливинилхлорида (ПВХ). Заранее измеренные диэлектрические проницаемости для них равны соответственно 2,6 ± 0,2 и 3,8 ± 0,2. Размеры образцов составляли 17 × 14 × 8 см и 17 × 15 × 8 см соответственно. Каждый образец помещался в исследуемую зону экспериментальной установки в различных положениях относительно приемопередающих элементов. На всех приемных антеннах измерялась на всех частотах комплексная амплитуда электромагнитного поля, прошедшего через образец. Измеренные амплитуды поля подвергались обратному Фурье-преобразованию (1); затем по смещению главного максимума последнего определялось удлинение оптического пути для каждого направления приемник-передатчик. В каждую томографическую проекцию записывались значения удлинения оптического пути, вычисленные для каждой пары приемник-передатчик. После этого по набору томографических проекций вычислялось с помощью трехмерного случая (3) распределение плотности оптического удлинения в исследуемой зоне. И наконец, по данному распределению вычислялось распределение диэлектрической проницаемости. На рис. 2 представлены томограммы (сечения плоскостью xz распределений плотности удлинения оптического пути в исследуемой зоне) для воска и ПВХ, полученные с применением алгоритма связанных областей. Указанный алгоритм выделял в сечении томограммы области пространства, соответствующие положению образца. Размер исследуемой зоны составлял 140 × 50 × 60 см, а координаты границ зоны в пространстве (в см) – от −70 до +70, от −25 до +25, от −40 до +20 по x-, y-, z- направлениям соответственно.

На рис. 2, *a* приведена томограмма, полученная в условиях, когда исследуемый образец воска располагался следующим образом: боковые стороны 17 × 8 см и 14 × 8 см находились соответственно в плоскостях xz и yz, а передняя сторона 17 × 15 см – в плоскости xy. Согласно измерениям по томограмме, размеры образца равнялись (18 ± 2) × (13 ± 2) × (6 ± 2) см, что совпало

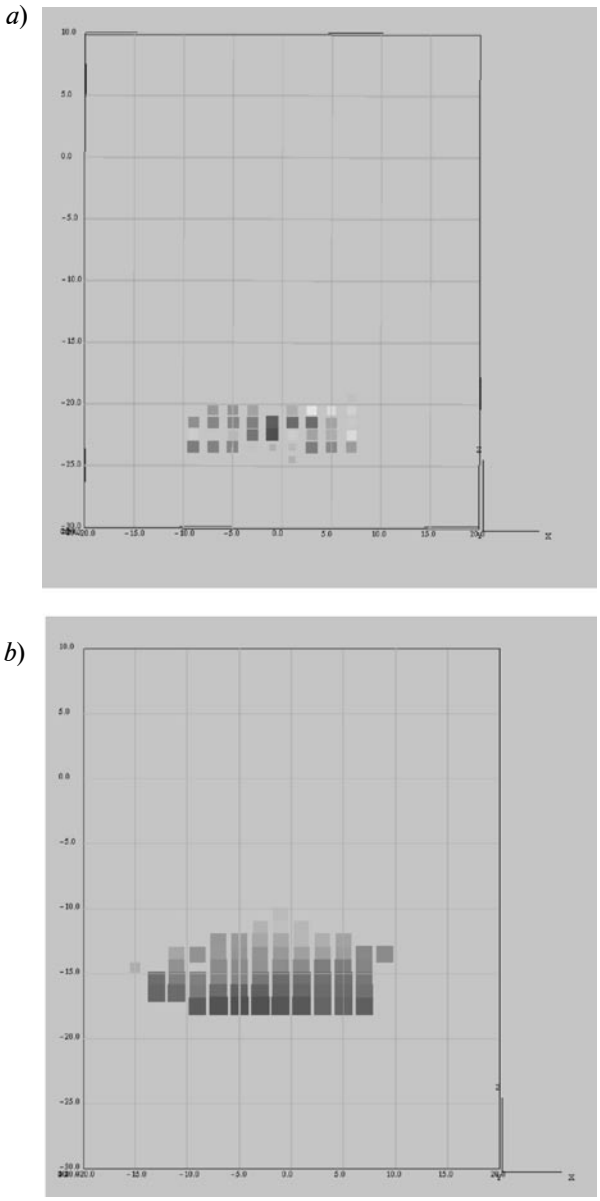


Рис. 2. Сечения плоскостью xz ($y = 0$) распределений плотности удлинения оптического пути в части исследуемой зоны для образцов воска (*a*) и ПВХ (*b*)

в пределах погрешности с размерами, полученными предварительно на самих образцах. Измеренное по томограмме значение диэлектрической проницаемости образца составило 2,6 ± 0,5.

Томограмма на рис. 2, *b* представляет результат исследования образца ПВХ при аналогичном расположении объекта. Размеры образца, согласно данным томограммы, оказались равными (18 ± 2) × (15 ± 2) × × (8 ± 2) см, что также совпадало в пределах погрешности с найденными заранее размерами. Измеренное по томограмме значение диэлектрической проницаемости образца составило 3,6 ± 0,5.

При расположении объектов в области, находящейся внутри исследуемой зоны, с координатами границ (в см) от −30 до +30, от −15 до +15, от −25 до 0, соответственно по *x*-, *y*-, *z*- направлениям, формы объектов соответствовали истинным, а именно − прямоугольным параллелепипедам, и их размеры совпадали с заранее полученными (в пределах погрешности). Однако при расположении вне указанной области, например в периферийной части исследуемой зоны, форма объектов переставала соответствовать истинной. Позиции образцов (точнее, геометрические центры областей, выделяемых соответствующим алгоритмом) совпадали с истинными. При определении значений диэлектрической проницаемости данные воспроизводились, но возрастала ошибка измерения.

Искажение на томограмме формы исследуемых объектов, помещенных в периферийную часть исследуемой зоны, может быть вызвано двумя основными причинами. Во-первых, в этом случае имеется малое число (одно-два) пересечений линий, содержащих точки с координатами пар приемник-передатчик и пересекающих элементарную ячейку. Во-вторых, это наличие большой части (более 60 %) от общего числа элементарных ячеек, которых вообще не пересекают какие-либо линии, соответствующие паре приемник-передатчик.

Заключение

В результате проделанной работы был разработан физический метод построения томографических изображений диэлектрических объектов в микроволновом диапазоне длин волн. Для апробации метода была собрана экспериментальная установка, на которой проводилось тестирование объектов. Объектами служили материалы из воска и поливинилхлорида с заранее известными размерами и значениями диэлектрической проницаемости. Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность построения томографических изображений и определения диэлектрической проницаемости. Однако они выявили определенные недостатки, связанные с отсутствием необходимого количества приемопередающих элементов и их расположением. В дальнейшем планируется усовершенствовать созданную экспериментальную установку путем введения дополнительных приемных антенн и оптимизации расположения ее основных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Зверев В.А.** Физические основы формирования изображений волновыми полями. Нижний Новгород: Издание ИПФ РАН, 1998. 252 с.

[2] **Deans S.R.** The Radon transform and some of its application. New-York: Wiley-Interscience Publication, 1983. 289 p.

[3] **Троицкий И.Н.** Статистическая теория томографии. М.: Радио и связь, 1989. 239 с.

[4] **Saha S., Pal G., Pyne S., Mandal S.** Tomography of human body using exact simultaneous iterative reconstruction algorithm // Computer Science and Information Technology. 2013. Vol. 3. Pp. 437−443.

[5] **Attardo E.A., Borsic A., Meaney P.M., Vecchi G.** Finite element modeling for microwave tomography. Antennas and Propagation (APSURSI)// 2011 IEEE International Symposium on Antannas and Propogation. July 3−8, 2011, Spokane, Washington, USA.

[6] **Семенов С.Н., Воробьев С.И., Дудкин В.И.** Построение томографических изображений диэлектрических объектов в микроволновом диапазоне в приближении геометрической оптики // Научный форум с международным участием «XLIII Неделя науки СПбПУ». 1−6 декабря 2014. С. 125−127.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

СЕМЕНОВ Семен Николаевич – *аспирант кафедры квантовой электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

ussrcom@mail.ru

Semenov S.N. IMAGING THE DIELECTRIC OBJECTS BY MICROWAVE TOMOGRAPHY METHOD.

The paper deals with the development of a physical method for tomographic imaging the dielectric objects in the microwave region, specifically, in upper *X* and lower *Ku* ranges. To test the proposed method an experimental setup has been made. The principal elements of the setup are 6 receive antennas and 2 masses of transmitters including 256 transmitting elements which operate at 32 frequencies of the microwave range between 8 and 18 GHz. Tested dielectric samples were made of wax and polyvinylchloride with known dimensions and permittivity values. The performed experiments demonstrated both the possibility of tomographic imaging and of permittivity determination in principle, and some disadvantages related to imperfections in the experimental setup. To improve the experimental setup we plan to rig some additional receive antennas and to optimize the arrangement of the principal elements.

DIELECTRIC OBJECT, TOMOGRAPHIC IMAGE, MICROWAVE REGION, RECEIVE ANTENNA, PERMITTIVITY.

REFERENCES

[1] **V.A. Zverev,** Fizicheskiye osnovy formirovaniya izobrazheniy volnovymi polyami [The physical foundations of imaging by wave fields], Nizhniy Novgorod, IPF RAN, 1998.

[2] **S.R. Deans**, The Radon Transform and some of its application, A Wiley-Interscience Publication, 1983.

[3] **I.N. Troitskiy,** Statisticheskaya teoriya tomografii [The statistical tomography theory], Moscow, Radiosvyaz, 1989.

[4] **Sayantika Saha1**, **Gargi Pal**, **Subarna Pyne**, **Sudip Mandal**, Tomography of human body using exact simultaneous iterative reconstruction algorithm, ACER 2013, 437–443.

[5] **E.A. Attardo, A. Borsic, P.M. Meaney, et al.,** Finite Element Modeling for Microwave Tomography, Antennas and Propagation (APSURSI), 2011 IEEE International Symposium on Antannas and Propogation, July 3–8, 2011, Spokane, Washington, USA.

[6] **S.N. Semenov, S.I. Vorobyev, V.I. Dudkin,** Postroyeniye tomograficheskikh izobrazheniy dielektricheskikh obyektov v mikrovolnovom diapazone v priblizhenii geometricheskoy optiki [Tomography imaging the dielectric objects in the microwave region as ray approximation], XLIII nedelya nauki SPbGPU, December, 1 – 6, St. Petersburg, 2014.

THE AUTHOR

SEMENOV Semen N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation.

ussrcom@mail.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.16
УДК 519.216

А.В. Денисов, А.А. Синцов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

КАНОНИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПОМЕХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОРМАЛИЗМА ДЕЛЬТА-ФУНКЦИИ

На основании формализма обобщенных функций получено каноническое разложение нормальных флуктуационных помех, реализации которых могут быть не только положительнозначными, но и осциллирующими. Во втором случае за время действия отдельной помехи несколько раз происходит смена знака у соответствующей ей физической величины, причем в обоих случаях каноническое разложение представляет собой разложение по квазибелому шуму.

КАНОНИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ, НОРМАЛЬНАЯ ФЛУКТУАЦИОННАЯ ПОМЕХА, УЗКОПОЛОСНАЯ ФЛУКТУАЦИОННАЯ ПОМЕХА, ОБОБЩЕННАЯ ФУНКЦИЯ.

Введение

Данная работа посвящена нахождению канонического разложения флуктуационных помех, действующих на радиоприемные устройства; при этом реализация отдельной помехи задается как функция на финитном носителе либо с фиксированным знаком (рис. 1, *a*), либо знакопеременной (осциллирующей) (рис. 1, *b*). В теории случайных процессов, как хорошо известно, каноническим разложением случайного процесса называют его представление в виде ряда, состоящего из произведений случайных величин на детерминированные функции времени. Этот ряд сходится к исходному случайному процессу в среднем квадратическом. Математическое обоснование канонического разложения случайных функций было получено К. Каруненом и М. Лоевом, а также В.С. Пугачёвым (библиографический список по этой тематике содержится в книге [1]).

Задача спектрального разложения случайных процессов, рассматриваемая в данной статье, тесно связана лишь с работой [2], в которой В.А. Котельников привел разложение в ряд Фурье нормальных флуктуационных помех [2], действующих на протяжении «достаточно большого» времени наблюдения. Помехи представлены в виде произведений стандартизованных гауссовских некоррелированных случайных величин на синусы и косинусы кратных аргументов с основным периодом, равным времени наблюдения. Напомним, что в работе [2] нормальные флуктуационные помехи охарактеризованы как некоторые случайные положительнозначные импульсы, которые могут поступать на вход радиотехнических систем в результате действия различных природных факторов (разрядов молнии и пр.). При этом случайный характер помех определялся тремя факторами: случайным временем появления импульсов, случайным значением площади под графиком каждого такого импульса, а также случайным их количеством за фиксированный интервал наблюдения T Последний значительно превосходит некоторую эффективную (среднюю) длительность импульсов. В работе [2] спектрально-ортогональное разложение такого случайного процесса на временном промежутке длительностью T по тригонометрическому базису получено на основании центральной предельной теоремы (ЦПТ), а также теоремы о среднем значении из интегрального исчисления. Для применения второй из них как раз требовалось, чтобы каждая помеха представляла собой реализацию знакопостоянной [2] непрерывной случайной функции. Если априорно задать автокорреляционную функцию такого случайного стационарного процесса в виде дельта-функции, то на основании хорошо

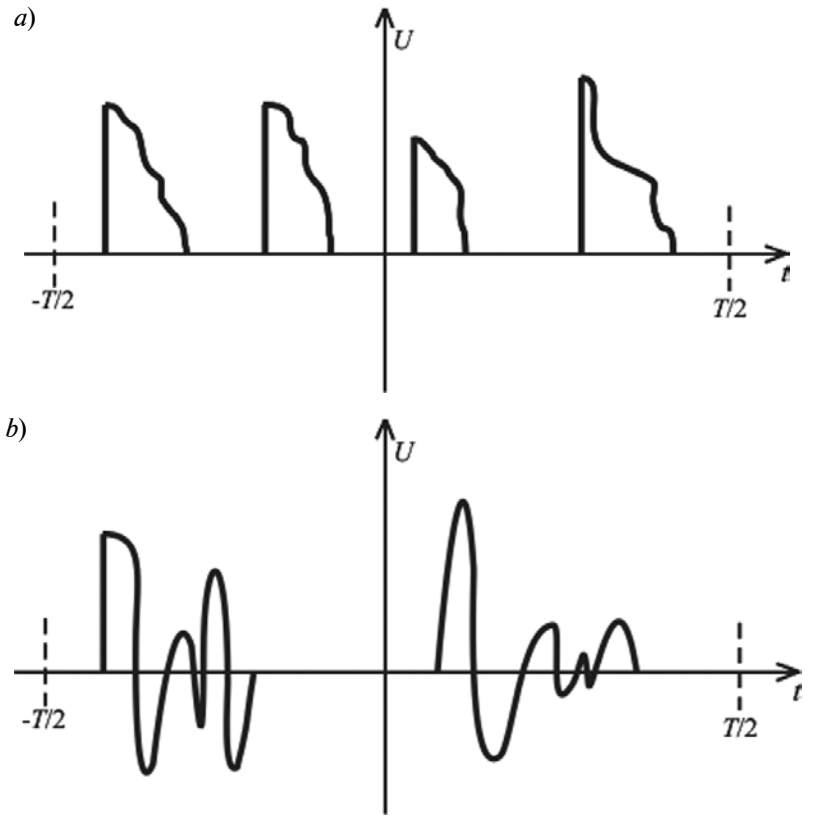


Рис. 1. Графическое представление способов задания отдельной помехи $U(t)$ на временном интервале $[-T/2,\ T/2]$ в виде функции на финитном носителе: a – с фиксированным (положительным в данном примере) знаком, b – в виде знакопеременной функции

известной формулы Винера – Хинчина мы получаем постоянное значение спектральной плотности мощности процесса, что элементарно вытекает из полученного автором канонического разложения.

Мы отдаем должное заслугам В.А. Котельникова в становлении статистической радиотехники и радиофизики и считаем необходимым отметить ради исторической справедливости, что в своей монографии [2] он между прочими выкладками получил пример канонического разложения, хотя термин «канонический» вошел в лексику радиотехников несколько позднее. Независимо от В.А. Котельникова и практически одновременно с ним рассмотрел аналогичное разложение О. Райс. Их исследования в области радиофизики нашли затем применение С.М. Рытовым, Л.А. Черновым и другими учеными, в том числе при аналитическом задании случайной составляющей электронной плотности применительно к задаче о распространении волн в случайно-неоднородных средах.

В первом разделе нашей работы мы не приводим новых результатов, а фактически получаем на несколько другом математическом языке выкладки В.А. Котельникова в задаче, которую он рассмотрел во второй главе своей монографии [2]. При получении канонического разложения мы будем брать за основу формализм обобщенных функций, а также центральную предельную теорему. Будем полагать, что для ее применения выполняется либо условие Ляпунова [3, 4], либо условие Линдеберга [4]. Как хорошо известно, условие Линдеберга соблюдается для последовательности независимых и одинаково распределенных случайных величин с конечными дисперсиями [4]. Мы считаем, что проще использовать формализм обобщенных функций, чем

обычный математический анализ [2].

Во втором разделе, опираясь на формализм дельта-функции, мы получаем каноническое разложение флуктуационных помех для случая, когда указанные помехи имеют осциллирующий характер. При этом за время действия отдельной помехи несколько раз происходит смена знака у соответствующей ей физической величины (например, напряжения). Этот результат, с нашей точки зрения, является новым.

В том же втором разделе, не умаляя общности, мы рассматриваем узкополосные случайные гауссовские помехи («микровсплески») и находим каноническое разложение «кортежа» таких помех за достаточно большой промежуток времени T. Для этой задачи подход, предпринятый в работе [2], где использована теорема о среднем значении, непригоден из-за осциллирующего характера случайной функции, входящей под знак интеграла. Однако формализм обобщенных функций позволяет легко получить аналитическое представление такого случайного процесса, причем его каноническое разложение также представляет собой разложение по белому шуму. Важно подчеркнуть, что в обоих разделах каноническое разложение выполнено с использованием формализма обобщенных функций.

Каноническое разложение нормальных флуктуационных помех

Рассмотрим фиксированный отрезок времени $[-T/2,\ T/2]$ и выберем на нем N случайных точек $t_l (l = \overline{1, N})$, имеющих равномерное распределение. Сначала ограничимся рассмотрением только одного такого случайного эксперимента, в котором число N будем считать фиксированным (не случайным). Затем, рассмотрев множество реализаций, проведем усреднение по ансамблю реализаций. Точки будем нумеровать в порядке их «бросания» на этот отрезок, а не в возрастающем порядке. В каждой точке t_l зададим помеху $U_l(t)$ в виде $q_l\delta(t - t_l)$, так что на промежутке $[-T/2,\ T/2]$ флуктуационную помеху $U(t)$ зададим в виде

$$U(t) = \sum_{l=1}^{N} q_l \delta(t - t_l), \qquad (1)$$

где площадь q_l под графиком каждого импульса будем считать случайной величиной.

Полагаем, что случайные величины q_l и t_l являются статистически независимыми [5]. Разложим функцию (1) в ряд Фурье на промежутке $[-T/2,\ T/2]$:

$$U(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos\left(\frac{2\pi}{T} kt\right) + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \sin\left(\frac{2\pi}{T} kt\right), \qquad (2)$$

$$A_0 = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} U(t)\, dt, \qquad (3)$$

$$A_k = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} U(t) \cos\left(\frac{2\pi}{T} kt\right) dt \ \ (k \geq 1), \qquad (4)$$

$$B_k = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} U(t) \sin\left(\frac{2\pi}{T} kt\right) dt. \qquad (5)$$

Ясно, что замена отдельной l-й помехи, действующей в течение «короткого» промежутка времени Δt_l на дельта-функцию, приводит к ограничению на номер высшей гармоники в разложении (2); иначе говоря, должно выполняться следующее неравенство:

$$\frac{T}{2\pi k} >> \max_l(\Delta_l) \equiv \Delta. \qquad (6)$$

Максимальное значение индекса k в разложении (2), удовлетворяющее ограничению (6), обозначим $k_{\max}$. Таким образом, формулы (4), (5) дадут правильные выражения для коэффициентов разложения шума (1) только до гармоники с номером $k = k_{\max}$. Введем обозначения:

$$C_l^{(k)} = \cos\left(\frac{2\pi}{T} kt_l\right), \ \ S_l^{(k)} = \sin\left(\frac{2\pi}{T} kt_l\right)$$

и запишем иначе коэффициенты (3) – (5) для функции (1):

$$A_0 = \frac{1}{T}\sum_{l=1}^{N} q_l, \ \ A_k = \frac{2}{T}\sum_{l=1}^{N} q_l C_l^{(k)}, \quad B_k = \frac{2}{T}\sum_{l=1}^{N} q_l S_l^{(k)}, \ \ k = \overline{1, k_{\max}}. \qquad (7)$$

Из принятой ранее статистической независимости случайных величин q_l и t_l следует, что величины q_l и C_l, а также q_l и S_l также статистически независимы, так что все моменты $\left\langle q_l^m X^m \right\rangle$, где X равно C_l либо S_l, факторизуются следующим образом [5]:

$$\left\langle q_l^{m_1} X^{m_2} \right\rangle = \left\langle q_l^{m_1} \right\rangle \left\langle X^{m_2} \right\rangle, \quad l = \overline{1, N}, \qquad (8)$$

где m_1, m_2 – произвольные натуральные числа.

Математические ожидания случайных величин $C_l^{(k)}$ и $S_l^{(k)}$, в силу равномерного закона распределения случайной величины t_l, равны нулю, а их дисперсии равны 1/2. Обозначим математическое ожидание случайной величины q_l через q_0, а ее дисперсию – σ^2. В соответствии с равенством (8) выразим дисперсии коэффициентов Фурье (7):

$$D(A_0) = \frac{1}{T} N\sigma^2, \quad D(A_k) = D(B_k) = \frac{2}{T^2} N\sigma^2;$$

их математические ожидания следуют выражениям

$$E(A_0) = \frac{1}{T} Nq_0, \quad E(A_k) = E(B_k) = 0.$$

Согласно ЦПТ для независимых случайных величин Y_l, при $N \to \infty$ выражение

$$\frac{\sum_{l=1}^{N} Y_l - \sum_{l=1}^{N} E(Y_l)}{\sqrt{\sum_{l=1}^{N} D(Y_l)}} \qquad (9)$$

стремится к стандартизованной гауссовской случайной величине. Отсюда при $N >> 1$ имеем следующие приближенные равенства:

$$\frac{\sum_{l=1}^{N} q_l - Nq_0}{\sqrt{N\sigma^2}} \approx \theta_0, \quad \frac{\sum_{l=1}^{N} q_l C_l^{(k)}}{\sqrt{\frac{1}{2} N\sigma^2}} \approx \theta_k^{(C)},$$

$$\frac{\sum_{l=1}^{N} q_l S_l^{(k)}}{\sqrt{\frac{1}{2} N\sigma^2}} \approx \theta_k^{(S)},$$

где θ_0, $\theta_k^{(C)}$, $\theta_k^{(S)}$ – стандартизованные гауссовские случайные величины.

Отсюда получаем, что частичная сумма ряда (2), содержащая постоянную составляющую и сумму первых $k_{\max}$ гармоник (удовлетворяющих неравенству (6)), в разложении нормальных флуктуационных помех в ряд Фурье на отрезке $[-T/2, T/2]$ будет иметь вид:

$$U = \frac{1}{T}\sqrt{N}\sigma\left\{\rho_0 + \sqrt{2}\sum_{k=1}^{k_{\max}}\left(\theta_k^{(C)} \cos\left(\frac{2\pi}{T} kt_k\right) + \theta_k^{(S)} \sin\left(\frac{2\pi}{T} kt_k\right)\right)\right\}, \qquad (10)$$

где

$$\rho_0 = \theta_0 + \frac{q_0\sqrt{N}}{\sigma}. \qquad (11)$$

Для того чтобы получить энергетический спектр $S(w)$ помехи (1) в диапазоне частот $(-\tilde{w}, \tilde{w})$, где $\tilde{w} = \frac{2\pi}{T} k_{\max}$, нужно возвести выражение (10) в квадрат и провести усреднение по ансамблю реализаций. Из выражений (10) и (11) видно, что энергетический дискретный спектр получается неравномерным: при $q_0\sqrt{N} / \sigma << 1$ спектральная составляющая энергетического спектра на нулевой частоте «проседает» в два раза. В случае, когда $q_0\sqrt{N} / \sigma >> 1$, спектральная составляющая при нулевой частоте сильно возрастает. Этот результат отсутствовал в работе [2]. Можно думать, что при выборе конечного (не очень большого) числа точек N, в окрестности нулевой частоты будет образовываться «пьедестал». Для энергетического спектра из формулы (10) получаем:

$$S(w) \cong \frac{\sigma^2}{T^2}\langle N\rangle\left\{\left(1 + \frac{\langle N\rangle}{\sigma^2} D(q_0)\right)\delta(0) + 2\sum_{-k_{\max}}^{k_{\max}} \delta\left(w - \frac{2\pi}{T} k\right)\right\} \quad (k \neq 0),$$

где $\langle N\rangle$ – среднее значение импульсов за время T.

С увеличением T дискретный спектр практически переходит в сплошной.

Каноническое разложение гауссовских узкополосных флуктуационных помех

Рассмотрим теперь ситуацию, когда на

промежутке $[-T/2,\ T/2]$ имеется много помех:

$$U(t) = \sum_{l=1}^{N} U_l(t - t_l),\ N >> 1, \qquad (12)$$

где $U_l(t - t_l)$ – гауссовский стационарный узкополосный случайный процесс с нулевым математическим ожиданием и дисперсий σ^2; t_l – время появления l-й помехи, которая длится за промежуток времени $\Delta t_l << T$ (рис. 2).

Каждую помеху $U_l(t - t_l)$ зададим как периодический в среднеквадратическом [6] случайный процесс с периодом автокорреляционной функции, равным τ, посредством канонического разложения по функциям Уолша:

$$U_l(t - t_l) = \sum_{m=0}^{M} P_m W_m(t), \qquad (13)$$

$$W_1(t) = \operatorname{sign}\left(\sin\left(\pi\frac{t}{\tau}\right)\right),$$
$$W_{2^n}(t) = \operatorname{sign}\left(\cos\left(2^n\pi\frac{t}{\tau}\right)\right), \qquad (13)$$
$$W_{m(\pm)n}(t) = W_m(t)W_n(t),$$

где нижний индекс $(m(\pm)n)$ определяется записью m и n в двоичной нотации с последующим сложением их разрядов по модулю 2 [7].

Переходя к формализму дельта-функций, заметим, что на основании формулы (13) можно приближенно считать, что на достаточно малом промежутке

$$\delta = \min\left\{\Delta t_l, \frac{\tau}{M}\right\}$$

функция $U_l(t - t_l)$ принимает значение q_l,

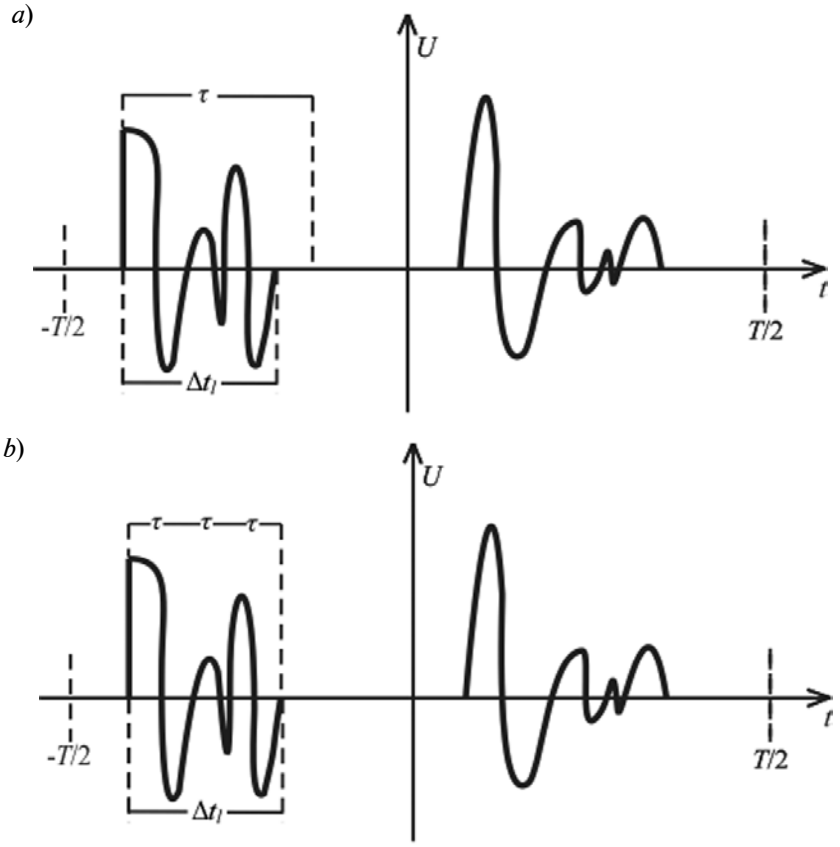


Рис. 2. Графическое представление двух частных случаев способа задания одной из многих помех $U(t)$ на временном интервале $[-T/2,\ T/2]$, которая длится в течение времени Δt_l: a – $\max_l \Delta t_l \le \tau$; b – $\Delta t_l = n_l\tau$

(обозначения величин см. в тексте)

которое является случайной величиной, являющейся линейной комбинацией случайных величин Pm с коэффициентами при них, равными либо плюс, либо минус единице:

$$q_l = \alpha_1^{(l)} P_1 + \alpha_2^{(l)} P_2 + ... + \alpha_M^{(l)} P_M, \quad \left|\alpha_j^{(l)}\right| = 1, j = \overline{1, M}. \tag{14}$$

Рассмотрим два частных случая.

Случай 1. Пусть $\max_l \Delta t_l \le \tau$, то есть период τ (рис. 2, *a*) первой гармоники канонического разложения имеет значение, не меньшее длины носителя любой помехи $U_l(t - t_l)$. В этом случае флуктуационные помехи (12), которые мы намерены далее подвергнуть гармоническому анализу на промежутке длиной T, можно математически задать с помощью дельта-функций:

$$U(t) = \sum_{l=1}^{N} U_l(t) = \sum_{l=1}^{N} q_l \delta(t - t_l), \tag{15}$$

где вид случайных величин q_l определяется формулой (14).

Пусть все помехи $U_l(t - t_l)$ характеризуются нулевым математическим ожиданием и дисперсией σ^2. Математические ожидания случайных величин Pm равны нулю (поскольку математическое ожидание исходного процесса равно нулю), а дисперсия случайной величины q_l, на основании формулы (14), равна сумме дисперсий некоррелированных случайных величин P_j ($j = \overline{1, M}$); следовательно, она равна дисперсии помехи (13) σ^2. Тогда, применяя ЦПТ (как в предыдущем разделе), получим разложение случайного процесса (15) за время T:

$$U = \frac{1}{T}\sqrt{N}\sigma\left\{\theta_0 + \sqrt{2}\sum_{k=1}^{k_{\max}}\left(\theta_k^{(C)} \cos\left(\frac{2\pi}{T} k t_k\right) + \theta_k^{(S)} \sin\left(\frac{2\pi}{T} k t_k\right)\right)\right\}. \tag{16}$$

Случай 2. Рассмотрим теперь ситуацию, когда носитель каждой помехи $\Delta t_l = n_l \tau$, где n_l – натуральное число, большее или равное двум, так что сумма ряда

$$n_1 + n_2 + \cdots + n_N \equiv N_* > N.$$

В этом случае целесообразно осуществить дробление каждого отрезка Δt_l на n_l непересекающихся подинтервалов протяженностью τ (рис. 2, *b*).

На каждом таком подинтервале запишем каноническое представление помехи $U_l(t - t_l)$ в виде (13). Положим, что помехи характеризуются нулевым математическим ожиданием и суммарной дисперсией σ^2 на каждом таком подинтервале длиной τ.

В этом случае σ^2 является средней мощностью случайного процесса за время τ. За время $n_l\tau$ ($n_l > 1$) средняя мощность будет равна $n_l\sigma^2$. Полагая, что $\max_l n_l << \frac{T}{\tau}$, заменим (с целью получения сходимости в среднем квадратическом) исходный случайный процесс на процесс, который дается выражением, аналогичным по виду выражению (15):

$$U(t) = \sum_{l=1}^{N} q_l^{(\Sigma)} \delta(t - t_l).$$

Очевидно, что каждая случайная величина $q_l^{(\Sigma)}$ характеризуется нулевым математическим ожиданием и дисперсией $n_l\sigma^2$. Суммарная энергия всех помех за время наблюдения T будет выражаться как

$$\sigma_\Sigma^2 = (n_1 + n_2 + \cdots n_N)\sigma^2 \equiv N_*\sigma^2.$$

В этом случае каноническое разложение суммарного действия помех по белому шуму будет иметь вид, сходный с (16), но с точностью до замены в выражении (16) N на N_*.

Некоторые применения полученных формул в задачах о распространении электромагнитных волн

Первая задача касается неравновесных процессов в плазменной радиофизике, когда за счет флуктуации плотности электронной концентрации происходит трансформация одной электромагнитной волны, распространяющейся в такой среде, в другую волну с измененной частотой.

В такой задаче случайно-неоднородную среду распространения волны можно задать как «облачную» структуру [8] электронной концентрации.

Вторая задача состоит в описании рассеяния электромагнитной волны в случайных средах, неоднородности в которых характеризуются случайным полем флук-

туаций электронной концентрации проницаемости [8]. При решении таких задач флуктуации электронной плотности целесообразно моделировать каноническим разложением по белому шуму.

В некоторых случаях при рассмотрении плоских электромагнитных волн в ионосфере более пригодна модель среды волнового типа, где часто наблюдается модуляция отраженного сигнала в результате интерференции электромагнитной волны на квазипериодических неоднородностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Пугачёв В.С.** Теория случайных функций и ее применение в задачах автоматического управления. М.: Физматгиз, 1962. С. 248–303.

[2] **Котельников В.А.** Теория потенциальной помехоустойчивости. М.,Л.: Госэнергоиздат, 1956. 152 с.

[3] **Хинчин А.Я.** Основные законы теории вероятностей. М.,Л.: Гос. технико-теоретическое изд-во, 1932. 86 с.

[4] **Кораллов Л.Б., Синай Я.Г.** Теория вероятностей и случайные процессы. Пер. с англ. М.: Изд-во МЦНМО, 2013. 408 с.

[5] **Ван Кампен Н.Г.** Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1990. 375 с.

[6] **Синицын И.Н.** Канонические представления случайных функций и их применение в задачах компьютерной поддержки научных исследований. М.: Торус Пресс, 2009. 768 с.

[7] **Лорд И.А., Уилсон С.Б.** Введение в дифференциальную геометрию и топологию. Математическое описание вида и формы. Пер. с англ. М., Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. С. 278–279.

[8] **Солодовников Г.К., Новожилов В.И., Фаткуллин М.Н., Черкашин Ю.Э.** Распространение радиоволн в многомасштабной неоднородной ионосфере. М.: Наука, 1990. 200 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДЕНИСОВ Александр Владимирович – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

A.v.denisov@inbox.ru

СИНЦОВ Артём Андреевич – *студент Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Sincov95@gmail.com

Denisov A.V., Sintsov A.A. CANONICAL DECOMPOSITION OF FLUCTUATION INTERFERENCES USING THE DELTA-FUNCTION FORMALISM.

The paper deals with the discrete spectral-orthogonal decompositions of centered Gaussian random processes for two cases.

In the first case, the process implementations are a sequence of pulses that are short in comparison with the observation time. The process decomposition was obtained as a generalized Fourier series on the basis of the delta-function formalism, and the variances of the coefficients (random values) of this series were found as well. The resulting expressions complement Kotelnikov's formula because they cover both the high-frequency and the low-frequency regions of the canonical-decomposition spectrum.

In the second case, a random process is a superposition of narrow-band Gaussian random processes, and its implementations are characterized by oscillations. For such a process the canonical decomposition in terms of Walsh functions was obtained on the basis of the generalized function formalism. Then this decomposition was re-decomposed in terms of trigonometric functions; it follows from the resulting series that the canonical decomposition spectrum is not uniform since a pedestal is formed in the constant component region.

CANONICAL DECOMPOSITION, NARROW-BAND GAUSSIAN PROCESS, GENERALIZED FUNCTION.

REFERENCES

[1] **V.S. Pugachyov**, Teoriya sluchajnykh funktsij i ee primenenie v zadachakh avtomaticheskogo upravleniya [The theory of random functions and its application in problems of automatic control], Fizmatgiz, Moscow, 1962, pp. 248–303.

[2] **V.A. Kotel'nikov**, Teoriya potentsial'noj pomekhoustojchivosti [The theory of potential noise immunity], Gosenergoizdat, Moscow, Leningrad, 1956.

[3] **A.Ya. Khinchin**, Osnovnye zakony teorii veroyatnostej [Basic laws of probability theory], Gos. tekhniko-teoreticheskoe izd-vo, Moscow, Leningrad, 1932.

[4] **L.B. Korallov, Ya.G. Sinai**, Teoriya veroyatnostej i sluchajnye protsessy [Theory of probability and random processes], Izd-vo MTsNMO, Moscow, 2013.

[5] **N.G. Van Kampen**, Stokhasticheskie protsessy v fizike i khimii [Stochastic Processes in Physics and Chemistry], Vysshaya shkola, Moscow, 1990.

[6] **I.N. Sinitsyn,** Kanonicheskie predstavleniya sluchajnykh funktsij i ikh primenenie v zadachakh komp'yuternoj podderzhki nauchnykh issledovanij [Canonical representations of random functions and their application to problems of computer support of research], Torus Press, Moscow, 2009.

[7] **E.A. Lord, S.B. Wilson**, Vvedenie v differentsial'nuyu geometriyu i topologiyu. Matematicheskoe opisanie vida i formy [An introduction to differential geometry and topology. The mathematical description of the shape and form], Institut komp'yuternykh issledovanij, Moscow, Izhevsk, 2003, pp. 278–279.

[8] **G.K. Solodovnikov, V.I. Novozhilov, M.N. Fatkullin, Cherkashin Yu.E.**, Rasprostranenie radiovoln v mnogomasshtabnoj neodnorodnoj ionosfere [Radio wave propagation in multiscale inhomogeneous ionosphere], Nauka, Moscow, 1990.

THE AUTHORS

DENISOV Alexander V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
A.v.denisov@inbox.ru

SINTSOV Artem A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
Sincov95@gmail.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.17
УДК: 534.14:544.032.7

С.В. Мысик

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

АНАЛИЗ АКУСТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ СКОРОСТИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ЗВУКА В АМФИФИЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ

В работе приводится анализ теоретических подходов к изучению акустических спектров скорости и поглощения звука в диапазоне частот до 10 ГГц в жидких системах. На примере оксиэтилированных производных нормального децилового спирта, принадлежащих к неиногенным поверхностно-активным веществам (ПАВ) показано, что при комнатной температуре и низких степенях оксиэтилирования *n* акустические спектры можно описать в рамках релаксационной теории.

АКУСТИСТИЧЕСКИЙ СПЕКТР, СКОРОСТЬ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА, НЕИОНОГЕННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО.

Введение

Анализ научной литературы показал, что для теоретического описания и интерпретации экспериментальных результатов, полученных при исследовании процессов перестройки структуры в амфифильных жидкостях (жидкости, которые содержат как полярные, так и неполярные группы), например в поверхностно-активных веществах (ПАВ) и их растворах, в настоящее время используются методы химической кинетики с привлечением различных физических аналогий [1, 2]. Например, в модели Аниансона и Уолла [3] для теоретического описания мицеллообразования предполагается, что весь процесс в целом подобен достижению теплового равновесия в тонком металлическом стержне с двумя массивными концами. При этом, как отмечают авторы работы [4], эту аналогию нельзя считать полной, поскольку она не раскрывает молекулярного механизма процессов перестройки структуры ПАВ и их растворов. Вместе с тем, в настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по акустическим, диэлектрическим и рэлеевским спектрам жидких углеводородов, спиртов и растворов фенолов, которые являются основными фрагментами многих видов ПАВ. Комплексный анализ этих данных, проведенный методами релаксационной спектроскопии, позволил выяснить молекулярные механизмы ряда быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих при тепловом движении молекул в этих жидкостях [4, 12]. Однако указанные механизмы в амфифильных жидкостях исследованы недостаточно. Для анализа молекулярных механизмов перестройки структуры ПАВ и их растворов необходимо использовать и другие теоретические подходы. Это вызвано тем, что в таких системах протекают быстрые и сверхбыстрые процессы не только в однородных участках, но и в мицеллярных неоднородностях.

Теоретические методы анализа акустических спектров жидкостей

Акустическая спектроскопия жидкостей исследует скорость и уровень поглощения звука в зависимости от частоты звуковых колебаний. Анализ акустических спектров дает информацию о быстрых и сверхбыстрых молекулярных процессах, которые протекают в жидких системах в ходе теплового движения молекул. Существующие в настоящее время методы позволяют измерять акустические спектры жидких систем в диапазоне частот до 10 ГГц [5 – 7]. Теоретические основы распространения звуковых волн в жидкостях подробно изложены в работах [8, 9]. Мы лишь затронем эту

проблему и дадим краткий обзор методов анализа акустических спектров.

Формулы классической теории звука

Согласно классической теории звука [5, 9], амплитудный коэффициент поглощения продольных звуковых волн α в жидкостях выражается следующим образом:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c_0^3}\left\{\frac{4}{3}\eta_S + \eta_v + \chi\left(\frac{1}{c_v} + \frac{1}{c_p}\right)\right\}, \quad (1)$$

где c_v, c_p – удельные теплоемкости при постоянных объеме v и давлении p; η_S, η_v – сдвиговая и объемная вязкости; χ – коэффициент теплопроводности; $\omega = 2\pi f$ – циклическая (круговая) частота звука (f – его частота); ρ – плотность жидкости в невозмущенном состоянии; c_0 – скорость звука в жидкости на частотах, намного меньших, чем частота релаксационного процесса.

Из классической теории поглощения звука следует, что если поглощение мало и частота ω не слишком велика, т. е. когда $\alpha\Lambda << \pi$ (Λ – длина волны звука), то скорость звука не должна зависеть от частоты, другими словами – дисперсия не должна наблюдаться. Скорость звука следует уравнению Лапласа:

$$c_0 = \frac{\omega^2}{K^2} = \frac{1}{\rho\beta_S}, \quad (2)$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость, K – модуль волнового вектора.

Если считать что $\eta_v = 0$, то из выражения (1) для неметаллических жидкостей, при частотах до 10 ГГц, следует, что слагаемое

$$\chi(c_v^{-1} + c_p^{-1})$$

мало (по сравнению с вязкостью η_S) и им можно пренебречь [5, 9]. Тогда для коэффициента α, который называют классическим (α_{cl}), получим выражение:

$$\alpha_{cl} = (3\rho c_0^3)^{-1} 2\omega^2 \eta_S. \quad (3)$$

Следует отметить, что сдвиговую вязкость измеряют вискозиметрическими методами. Величина же α, полученная экспериментально, оказывается существенно больше величины коэффициента поглощения α_{cl}, вычисленной по формуле (3). Разность между измеренным (α) и классическим (α_{cl}) коэффициентами поглощения называется избыточным коэффициентом поглощения α_{exc}:

$$\alpha_{exc} = \alpha - \alpha_{cl} = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c_0^3}\eta_v. \quad (4)$$

С помощью измеренных значений α и η_S можно вычислить объемную вязкость:

$$\eta_v = \frac{4}{3}\eta_S \frac{\alpha - \alpha_{cl}}{\alpha_{cl}}. \quad (5)$$

Результаты экспериментальных ультразвуковых исследований [10 – 12] показывают, что большинство жидкостей обладает объемной вязкостью. Таким образом, выводы классической теории распространения звука в большинстве случаев не подтверждаются опытом.

Основы термодинамической теории акустической релаксации в жидкостях

Основные расхождения классической теории звука с экспериментом были объяснены с помощью термодинамической теории акустической релаксации в конденсированных средах [10 – 12]. Данная теория утверждает, что время релаксации (возвращение системы в равновесное состояние), при заданных внешних условиях, зависит от элементарных процессов, протекающих в исследуемых жидких системах в ходе теплового движения молекул. К таким элементарным процессам, которые можно описать в терминах химических реакций, относятся ассоциация молекул, образование их комплексов в однокомпонентных жидкостях и растворах, процессы возбуждения и дезактивации колебательных состояний молекул, поворотно-изомерные превращения молекул и др.

В общем случае для неидеальных растворов [12] время релаксации зависит от кинетики и механизма реакции:

$$\tau_{pT}^{-1} = k_1 v \prod_i a_{0i}^{\upsilon i} \sum_i \Delta\upsilon_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi=0}, \quad (6)$$

где ξ – степень полноты реакции, k_1 – константа скорости прямой реакции, a_i – активности реагентов, $\Delta\upsilon_i$ – разность стехио-

метрических коэффициентов, τ_{pT} – время релаксации при постоянных давлении p и температуре T.

В акустической спектроскопии определяется время релаксации τ_{pS} при постоянных давлении p и энтропии S, которое связанно с τ_{pT} соотношением

$$\frac{\tau_{pS}}{\tau_{pT}} = \frac{(\partial A / \partial \xi)_{pS}}{(\partial A / \partial \xi)_{pT}} = \frac{c_p^0}{c_p^\infty}, \qquad (7)$$

где A – сродство реакции, c_P^0 – равновесное значение теплоемкости, c_P^∞ – «мгновенное» значение теплоемкости при «замороженной» реакции.

Разность величин τ_{pT} и τ_{pS} во многих случаях не превышает 10 %, что лежит в пределах точности определения времени релаксации в акустической спектроскопии. Взаимосвязь времени релаксации τ_{pS} с непосредственно измеряемыми акустическими параметрами жидкости, такими как α (амплитудный коэффициент поглощения звука) и c (измеряемая скорость звука на частоте f), устанавливается посредством динамического уравнения состояния при гармонических возмущениях [12]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \left(\frac{2\pi^2 c}{c_0}\right)\sum_i \frac{b_{pSi}\tau_{pSi}}{1+\omega^2\tau_{pSi}^2} + B, \qquad (8)$$

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 = 1 - \sum_i \frac{b_{pSi}\omega^2\tau_{pSi}^2}{1+\omega^2\tau_{pSi}^2}. \qquad (9)$$

Здесь b_{pSi} – акустическая релаксационная сила, которая показывает степень чувствительности акустических свойств жидкости к реакции; c – скорость звука на частоте f; α – значение амплитудного коэффициента поглощения звука, ответственного за эту область релаксации; B – высокочастотный предел величины α/f^2, где

$$\tau_{pS} = \frac{\tau_{pT}}{(1 - b_{pS})}$$

– взаимосвязь времен релаксации.

Если реакция протекает в адиабатических условиях (S = const), то релаксационная сила b_{pS} отличается от нуля, когда протекающая в жидкой фазе реакция сопровождается изменением объема (Δv) и энтальпии (ΔH) системы. Это условие хорошо реализуется в акустическом эксперименте. Уравнение, связывающее релаксационную силу b_{pS} с тепловым (ΔH) и объемным (Δv) эффектами реакции, имеет вид [12]:

$$b_{pS} = 1 - \frac{\beta_S^\infty}{\beta_S^0} = \frac{\delta\beta_S}{\beta_S^0} = \\ = \frac{(c_p^0 - c_v^0)}{c_p^\infty c_v^\infty}\delta c_p\left(1 - \frac{c_p^0}{v_M\theta^0}\frac{\Delta v}{\Delta H}\right)^2, \qquad (10)$$

где $\delta c_p = c_p^0 - c_p^\infty$; v_M – молярный объем жидкости; $\theta^0 = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ термодинамический равновесный коэффициент теплового расширения жидкости; β_S^0, β_S^∞ – равновесное и мгновенное значения адиабатической сжимаемости системы; $\delta\beta_S = \beta_S^0 - \beta_S^\infty$.

Уравнения (6) – (10) получены в предположении, что в жидкой фазе протекает лишь одна элементарная реакция, но могут быть использованы и в том случае, когда в жидкости одновременно протекает целый ряд взаимно связанных процессов [12]. Путем идентификации отдельных областей акустической релаксации и нахождения соответствующих им релаксационных параметров из результатов эксперимента можно установить молекулярные механизмы быстрых и сверхбыстрых процессов и определить их кинематические и термодинамические параметры.

Основы нелокально-диффузионной теории Исаковича – Чабан

Согласно этой теории (НДТ) [13–15], сильновязкие жидкости, взвеси, поликристаллы, эмульсии, жидкие кристаллы и др. можно представить как микронеоднородную среду, состоящую из двух компонент: упорядоченных областей (малых по сравнению с длиной волны, но содержащих достаточно много молекул) и неупорядоченной среды. Первая компонента содержится внутри второй в виде включений, а обмен энергией между компонентами осуществляется путем теплопроводности. Сжатие в компонентах при адиабатическом процессе характеризуют, помимо давления, еще величинами концентрации дырок, принимающими значение ζ_1 в первой компоненте

и ζ_2 во второй. В НДТ используется предположение, что ζ_1 и ζ_2 характеризуют степень упорядоченности в соответствующих компонентах. При различии значений ζ_1 и ζ_2, между компонентами будет происходить выравнивание этих величин по диффузионному закону. Запаздывание такого выравнивания относительно изменения давления должно приводить к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука. При условии пренебрежения сдвиговыми напряжениями можно определить величины скорости звука c и коэффициента поглощения звука α:

$$\frac{1}{c} + \frac{i\alpha}{\omega} = \sqrt{\frac{\rho Z}{\Pi}}, \qquad (11)$$

где Π – акустическое давление, Z – усредненное комплексное сжатие среды.

Выражения для действительной (ε') и мнимой (ε'') частей нормирований продольной податливости следуют выражениям

$$\varepsilon' = \frac{E' - E''}{E_0 - E_\infty}; \quad \varepsilon'' = \frac{E''}{E_0 - E_\infty}, \qquad (12)$$

где $E' = \frac{1}{\rho c^2}$, $E'' = \frac{2\alpha c}{\omega \rho c^2}$, $E_\infty = \frac{1}{\rho c_\infty^2}$, $E_0 = \frac{1}{\rho c_0^2}$ (E_∞, E_0 – предельные высокочастотные и низкочастотные значения продольной податливости; c_∞ – высокочастотные значения скорости звука).

При учете значений коэффициентов объемной и сдвиговой (η_v, η_S) вязкости величину τ (время диффузионного выравнивания) можно определить по соотношению [15–17]:

$$\tau = \frac{5}{3} \frac{c_\infty^2 \left(\eta_S + \frac{3}{4} \eta_v \right)}{\rho c_0^2 (c_\infty^2 - c_0^2)}. \qquad (13)$$

Помимо указанного диффузионного обменного механизма, обусловленного микронеоднородностью среды, в ней могут также идти локальные процессы типа релаксационных, т. е. эффекты могут накладываться.

Основы флуктуационной теории поглощения звука

Известно, что «релаксационное» поглощение звука (см. уравнение (8)), которое наиболее эффективно в области $\omega\tau \simeq 1$, не охватывает всех механизмов диссипации звука. В частности, в области $\omega\tau_i \gg 1$ необходимо учитывать прямое взаимодействие звука с флуктуационной модой. Как показано в [17], учет этого механизма приводит к следующей асимптотике дисперсии скорости звука:

$$c^2(\omega) - c_0^2 \sim \omega^\chi, \ (\omega\tau_i \gg 1), \qquad (14)$$

где χ – индекс теплоемкости, τ_i – время соответствующего релаксационного процесса.

При этом выражения для декремента затухания звука имеет вид

$$\alpha(\omega) \sim \omega^{1+\chi}. \qquad (15)$$

При малых частотах звука ($\omega\tau_i \ll 1$) жидкость релаксирует к локально равновесному состоянию за время, много меньшее периода, и, следовательно, процесс релаксации протекает почти адиабатически. При этом дисперсия скорости звука определяется по соотношению

$$c^2(\omega) = c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i}. \qquad (16)$$

Отношение декремента затухания $\alpha(\omega)$ к частоте определяется по уравнению

$$\alpha(\omega) \frac{1}{\omega} = \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{2c^2(\omega)} \frac{\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2}. \qquad (17)$$

Однако для детального экспериментального исследования молекулярных механизмов диссипации звука, рассмотренных в работе [17], в областях $\omega\tau_i \gg 1$ и $\omega\tau_i \ll 1$ необходимо прецизионное измерение скорости и коэффициента поглощения звука в значительно более широком диапазоне частот.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Для проведения анализа и выбора методов описания акустических спектров ПАВ были использованы экспериментальные результаты, полученные автором и опубликованные в работах [21, 22]. Измерения акустических параметров, а также плотности и сдвиговой вязкости исследованных веществ выполнены автором в лаборатории раство-

ров химического факультета Московского государственного университета.

Объекты. В качестве неионогенных ПАВ был исследован ряд оксиэтилированных производных нормального децилового спирта

$$C_{10}H_{21}(OCH_2)_n - OH$$

(ODS_n) со степенями оксиэтилирования $n = 3, 5, 7$. Данные вещества в исследованном интервале температуры находятся в жидком состоянии. При этом для степеней оксиэтилирования $n \geq 12$ они уже при комнатной температуре представляют собой твердые вещества типа парафинов.

Методика измерений. Амплитудный коэффициент поглощения продольного звука α изученных объектов измерялся с помощью импульсного метода переменного расстояния в диапазоне частот от 12 МГц до 2 ГГц и интервале температур от 253 до 323 K. Скорость звука c измерялась фазовым методом в тех же диапазонах частот и температур. Суммарная относительная ошибка измерений составила для величины α/f^2 5 – 10 %, для скорости звука c – 0,5 – 1,0 %.

Значения величин α/f^2 и скорости звука c для исследованных ПАВ и их растворов приведены в работах [21, 22], а в данной работе представлена их частотная зависимость для нескольких значений температуры (рис. 1 и 2).

Дополнительно были проведены измерения плотности и сдвиговой вязкости в том же интервале температур. Плотность измерялась пикнометрически по общеизвестной методике с погрешностью 0,1 %.

Коэффициент сдвиговой вязкости η_S измеряли при помощи капиллярного вискозиметра Уббелоде с погрешностью 3 – 4 %. Результаты измерений плотности ρ, сдвиговой вязкости η_S, а также результаты расчета адиабатической сжимаемости β_S по уравнению Лапласа (2) и классического коэффициента поглощения звука $(\alpha/f^2)_{cl}$ по уравнению (3) приведены в таблице и в работах [21, 22].

Анализ результатов. Плотность ρ жидкостей ODS_n в изученном интервале температур увеличивалась с понижением температуры по линейному закону. Зависимость η_S

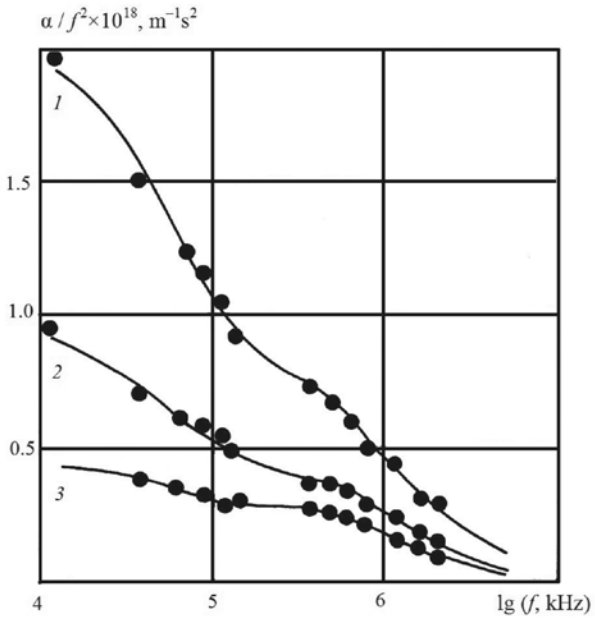


Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости классического коэффициента поглощения звука для жидкости ODS_3 при различных температурах, K: 253 (*1*), 273 (*2*), 293 (*3*)

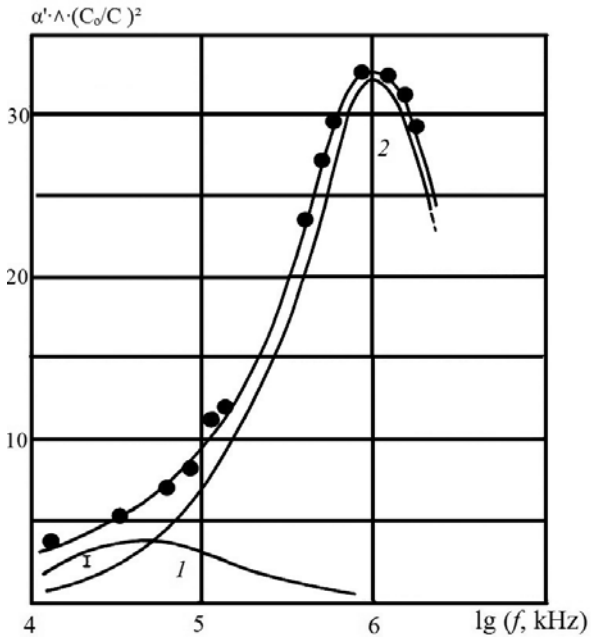


Рис. 2. Экспериментальная (символы) и аппроксимирующие (сплошные кривые *1*, *2*) частотные зависимости величины $\alpha'\Lambda(c_0/c)^2$ для жидкости ODS_3 при температуре 263 K; *1*, *2* – первая и вторая области акустической дисперсии

Таблица

Экспериментальные и расчетные температурные зависимости физических свойств жидкостей ODS_n

n	T, K	$10^{-3}\rho$, кг·м$^{-3}$	η_S, мПа·с	$10^{12}\cdot\beta_S$, Па$^{-1}$	$10^{15}\alpha_{cl}/f^2$	τ_1, нс	τ_2, нс
3	263	0,9683	1,61	436	1200	3,200	0,16
3	283	0,9557	0,448	478	380	2,830	0,16
3	303	0,9388	0,160	536	160	2,520	0,14
3	323	0,9237	0,075	603	90	2,410	0,14
5	263	1,0131	0,297	395	1950	3,200	0,16
5	283	0,9894	0,760	449	600	2,940	0,16
5	303	0,9723	0,260	503	240	2,700	0,14
5	323	0,9751	0,120	553	125	2,320	0,14
7	263	1,0486	11,01	288	4580	3,000	0,16
7	283	1,0177	0,151	399	1030	2,570	0,14
7	303	0,9969	0,448	455	360	2,400	0,14
7	323	0,9812	0,179	492	160	2,300	0,14

Обозначения: ρ – плотность, η_S – сдвиговая вязкость; β_S, α_{cl}/f^2, τ_1, τ_2 – соответственно рассчитанные значения адиабатической сжимаемости, классического коэффициента поглощения и времен релаксации.

от обратной температуры имеет нелинейный характер. Адиабатическая сжимаемость монотонно возрастает с повышением температуры. Для ODS_3 при $T = 293$ K значение η_v / η_S приближенно равно единице. При понижении температуры и увеличении степени оксиэтилирования n в ODS_n отношение η_v / η_S уменьшается. Для ODS_7 при температуре ниже 293 K значение α_{cl} / f^2, связанное со сдвиговой вязкостью, превосходит по величине α / f^2, полученное экспериментально. Этот факт свидетельствует о том, что в ODS_7 в области частот $f < 10$ МГц существует еще по крайней мере один релаксационный процесс.

Последующий анализ акустических параметров исследованных ПАВ производился с позиции нелокально-диффузионной теории Исаковича – Чабан. Необходимые для расчетов параметры определялись из экспериментальных данных, приведенных в работах [21, 22]. Поэтому при сопоставлении теории и эксперимента мы не использовали каких-либо уточняющих параметров. Зависимости значений действительной и мнимой частей нормированной продольной податливости от переменной $\omega\tau$ приведены на рис. 3.

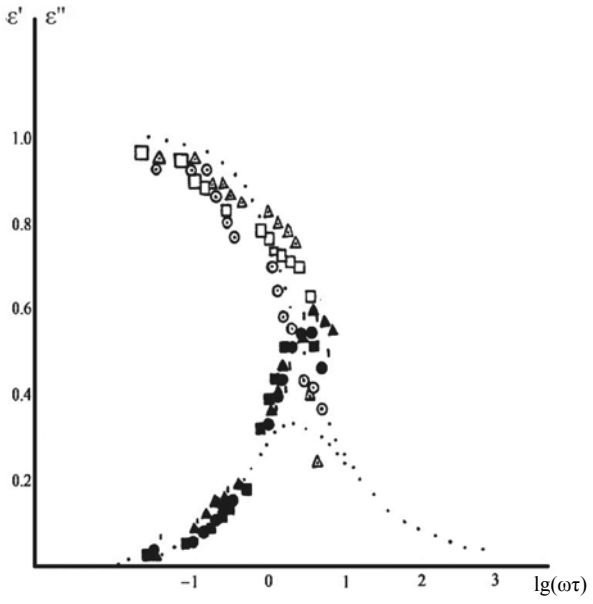


Рис. 3. Зависимости действительной (пустые символы) и мнимой (затушеванные символы) частей нормированной податливости (ε' и ε'') от lg(ωτ) для жидкости ODS_3; данные получены при различных температурах, K: 273 (треугольники), 283 (кружки), 293 (квадраты). Теоретические кривые представлены пунктирными линиями

Из этих зависимостей видно, что экспериментальные значения ε'' для ODS_n в исследованном интервале температур в области $\omega\tau \geq 1$ значительно превышают теоретические, а максимальное значение ε'' равно $\varepsilon''_{max} \cong 0,5 - 0,6$. Это расхождение свидетельствует о том, что в интервале температур 263 – 323 K акустические параметры ODS_n (n = 3, 5, 7) не укладываются в рамки нелокально-диффузионной теории, а более соответствуют релаксационной теории с конечным числом времен релаксации. Действительно, согласно нелокально-диффузионной теории [18, 19], при фиксированной температуре $\varepsilon''_{max} = 0,33$, а для теории с одним временем релаксации – $\varepsilon''_{max} = 0,50$.

Дальнейший анализ акустических свойств исследованных жидких ПАВ мы проводили в рамках релаксационной теории. Анализ экспериментальных данных показал, что акустические спектры ODS_n в изученных диапазонах частот и температур, в пределах ошибок эксперимента, не могут быть описаны одной простой областью дисперсии, а только двумя. Расчеты проводились методом последовательных приближений, путем минимизации суммы квадратичных отклонений расчетных значений величин α / f^2 от экспериментальных, по формулам (8) и (9). Одновременно по программе [19] проводилось вычисление релаксационных параметров $A_i = b_i \cdot \tau_i$; b_i; τ_i и B, а также их погрешностей. Погрешность определения A_i, b_i и τ_i составила 5 – 10 %, для B – 10 – 20 %. Значения релаксационных параметров, рассчитанных в предположении, что акустические спектры (зависимости α / f^2 от $\lg f$) состоят в изученных диапазонах частот и температур из двух простых областей акустической дисперсии для ODS_n, приведены в работах [21, 22]. Именно поэтому в таблице приведены рассчитанные значения двух времен релаксации (τ_1 и τ_2) для некоторых значений температуры.

Выводы

Результаты анализа приводят к заключению, что в исследованных диапазонах частот и интервалах температур, акустические спектры ODS_n лучше описываются термодинамической теорией акустической релаксации, нежели нелокально-диффузионной теорией. Показано, что в пределах ошибок эксперимента акустические спектры ODS_n, в изученных диапазонах частот и температур, состоят из двух простых областей акустической дисперсии.

Для определения и идентификации границы перехода от описания акустических спектров методами релаксационной спектроскопии к методам нелокально-диффузионной теории Исаковича – Чабан необходимы дополнительные экспериментальные исследования. В частности, требуются исследования ODS_n для $n \geq 7$, а также других амфифильных жидкостей, так как известно, что при $n \geq 12$ ODS_n уже при комнатных температурах представляют собой твердые вещества типа парафинов.

Исследования такого рода могут быть полезными для теоретического описания и лабораторных исследований процессов мицеллообразования без применения гипотетических физико-химических аналогий [20]. Кроме того, результаты расчетов релаксационных и термодинамических параметров могут быть использованы при разработке комбинированных технологий повышения нефтеотдачи пластов с помощью растворов ПАВ и различных физических полей и факторов [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Башкирцева Н.Ю.** Композиции на основе неионогенных ПАВ для комплексного решения задач повышения нефтеотдачи, подготовки и транспортировки высоковязкой нефти. Дис. .... д-ра техн. наук. 02.00. 13. Казань, 2009. 360 с.

[2] **Улмберт К.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2007.

[3] **Миттел К.** Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980.

[4] **Ратайчак Г., Орвилл-Томас У.** Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984.

[5] **Мэзон У.** Физическая акустика; в 2тт. М.: Мир, 1968.

[6] **Шутилов В.А.** Основы физики ультразвука. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.

[7] **Михайлов И.Г., Соловьев В.А.** Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.

[8] **Herzfeld K.F., Litovitz T.H.** Absorption and dispertion of ultrasonic wave. New York: Acad. Press, 1959.

[9] **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теория упругости. Изд. 5-е. М.: Физматлит, 2003.

[10] **Мандельштам Л.И., Леонтович М.А.** К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 3. С. 438 – 444.

[11] **Meixner J., Reik H.C.** Handbuch der Physik. Berlin: Springer, 1959. Bd. 3. Pp. 413–523.

[12] **Шахпаронов М.И.** Механизмы быстрых и сверхбыстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980.

[13] **Исакович М.А.** Общая акустика. М.: Наука, 1973.

[14] **Штуер Д.** Методы исследования быстрых реакций. М.: Мир, 1977.

[15] **Исакович М.А., Чабан И.А.** Распространение волн в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 5. С. 134–136.

[16] **Чабан И.А.** К вопросу о нелокально-диффузионной теории // Акустический журнал. 1980. Т. 26. № 2. С. 288–292.

[17] **Поташинский А.З., Покровский В.Л.** Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.

[18] **Шахпаронов М.И., Сперкач В.С.** Теория вязкости жидкостей // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2216–2220.

[19] **Назарова Г.А.** О методе обработки сложного акустического спектра на ЭВМ // Применение ультраакустики к исследованию вещества. М.: Изд-во ВЗМИ, 1982. С. 124–128.

[20] **Гребеньков Д.С.** Исследование релаксации модельного мицеллярного раствора. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003.

[21] **Мысик С.В., Шахпаронов М.И.** Акустические свойства нормального децилового спирта (степень оксиэтилирования $n = 3$) и его растворов в дибутиловом эфире // Вестник МГУ. Химия. 1986. № 7779-86. С. 1–17.

[22] **Мысик С.В., Шахпаронов М.И.** Акустические свойства нормального децилового спирта (степень оксиэтилирования $n = 5, 7$) и их растворов в дибутиловом эфире // Вестник МГУ. Химия. 1986. № 7780-86. С. 1 –20.

[23] **Хусаинов Р.Р.** Обоснование комбинированной технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением ПАВ в плазменно-импульсной технологии. СПб.: Изд-во НМСУ «Горный», 2014.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

МЫСИК Сергей Васильевич – *кандидат физико-математических наук, доцент Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана.*

105005, Российская Федерация, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5

mysik.sv@mail.ru

Mysik S.V. ANALYSING THE ACOUSTIC SPECTRA OF SOUND VELOCITY AND ABSORPTION IN THE AMPHIPHILIC LIQUIDS.

The paper analyzes the theoretical approaches to the study of the acoustic spectrum and the speed of sound absorption in the frequency range up to 10 GHz in liquid systems. For example oxyethylated derivatives of normal decyl alcohol ODS*n*, belonging to nonionic surfactants (SAW) showed that at room temperature and low degrees of ethoxylation *n* acoustic spectra can be described in terms of the relaxation theory. It is shown that within the experimental error of the ODS*n* acoustic spectra, in the studied range of frequencies and temperature, are composed of two prime areas of acoustic dispersion. The results of calculations of relaxation and thermodynamic parameters of fast and ultrafast processes restructuring ODS*n*, which can be used in the development of combined technologies of enhanced oil recovery using surfactant solutions and various physical fields and factors.

ACOUSTIC SPECTRUM, SOUND VELOCITY AND ABSORPTION, NONIONIC SURFACTANT.

REFERENCES

[1] **M.Yu. Bashkirtseva**, Kompozitsii na osnove neionogennykh PAV dlya kompleksnogo resheniya zadach povysheniya nefteotdachi, podgotovki i transportirovki vysokovyazkoy nefti, Kazan (2009) 360.

[2] **K. Ulmbert,** Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh. Moskva, Binom (2007) 528.

[3] **K. Mittel**, Mitselloobrazovaniye, solyubilizatsiya i mikroemulsii. Moskva, Mir (1980) 177.

[4] **G. Rataychak, U. Orvill-Tomas**, Moleku-

lyarnyye vzaimodeystviya. Moskva, Mir (1984) 598.

[5] **U. Mezon**, Fizicheskaya akustika. Moskva, Mir. T.2 (1968) 487.

[6] **V.A. Shutilov**, Osnovy fiziki ultrazvuka. Leningrad, izdatelstvo Leningradskogo universiteta (1980) 280.

[7] **I.G. Mikhaylov, V.A.Solovyev**, Osnovy molekulyarnoy akustiki., Moskva, Nauka (1964) 514.

[8] **K.F. Herzfeld, T.H. Litovitz,** Absorption and Dispertion of Ultrasonis Wave, New York, Acad. Press (1959) 535.

[9] **L. Landau, E. Lifshitz,** Teoriya uprugosti, Moskva, Nauka (1965) 203.

[10] **L.I. Mandelshtam, M.A. Leontovich,** K teorii pogloshcheniya zvuka v zhidkostyakh., ZhETF.7 (1937) 438.

[11] **J. Meixner,** Handbuch der Physik., Berlin. 3 (1959) 413–523.

[12] **M.I. Shakhparonov**, Mekhanizmy bystrykh i sverkhbystrykh protsessov v zhidkostyakh, Moskva, Vysshaya shkola (1980) 352.

[13] **M.A. Isakovich,** Obshchaya akustika, Moskva, Nauka (1973) 495.

[14] **D. Shtuyer,** Ultrazvukovyye metody, Metody issledovaniya bystrykh reaktsiy, Moskva, Mir. (1977) 268–316.

[15] **M.A. Isakovich, I.A. Chaban**, Rasprostraneniye voln v silnovyazkikh zhidkostyakh, ZhETF. 50 (5) (1966) 134–136.

[16] **I.A. Chaban**, K voprosu o nelokalno-diffuzionnoy teorii, Akusticheskiy zhurnal. 26 №2 (1980) 288–292.

[17] **A.Z. Potashinskiy, V.L. Pokrovskiy**, Fluktuatsionnaya teoriya fazovykh perekhodov, Moskva, Nauka. (1982) 380.

[18] **M.I. Shakhparonov, V.S. Sperkach**, Teoriya vyazkosti zhidkostey, ZhFKh. 58 (9) (1984) 2216–2220.

[19] **G.A. Nazarova**, O metode obrabotki slozhnogo akusticheskogo spektra na EVM, «Primeneniye ultraakustiki k issledovaniyu veshchestva». Moskva, Izd-vo VZMI (1982) 124–128.

[20] **D.S. Grebenkov**, Issledovaniye relaksatsii modelnogo mitsellyarnogo rastvora, Sankt Peterburg, SPbGU (2003) 145.

[21] **S.V. Mysik, M.I. Shakhparonov**, Akusticheskiye svoystva normalnogo detsilovogo spirta (stepen oksietilirovaniya n = 3) i yego rastvorov v dibutilovom efire, Moskva, Vestnik MGU, Khimiya. №7779-86 (1986) 1–17.

[22] **S.V. Mysik, M.I. Shakhparonov**, Akusticheskiye svoystva normalnogo detsilovogo spirta (stepen oksietilirovaniya n = 5,7) i ikh rastvorov v dibutilovom efire., Moskva, Vestnik MGU, Khimiya. №7780-86 (1986) 1–20.

[23] **R.R. Khusainov**, Obosnovaniye kombinirovannoy tekhnologii povysheniya nefteotdachi plastov s primeneniyem PAV v plazmenno-impulsnoy tekhnologii, Sankt Peterburg, NMSU «Gornyy» (2014) 146.

THE AUTHOR

MYSIK Sergei V.
Bauman Moscow State Technical University
5, 2-nd Baumanskaya St., 105005, Moscow, Russian Federation
mysik.sv@mail.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

DOI: 10.5862/JPM.225.18
UDC 538.911; 539.1.03

G.B. Sushko [1], *A.V. Korol* [1,2], *A.V. Solov'yov* [1]

[1] MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology

[2] State Marine Technical University of St. Petersburg

ELECTRON AND POSITRON PROPAGATION IN STRAIGHT AND PERIODICALLY BENT AXIAL AND PLANAR SILICON CHANNELS

In this paper the results of simulations of axial and planar channeling of electrons and positrons in straight and periodically bent Si crystals are presented. Simulations with direct calculation of trajectories of projectiles accounting for all-atom interactions were carried out using the MBN Explorer software package. The full atomistic approach for particle trajectories simulation allows to quantitatively compare axial and planar channeling processes. The results of the simulations show significantly lower dechanneling length and number of channeling projectiles in the axial channeling case. For this case the dependence of characteristics of the channeling process on the choice of an axis direction and on a direction of the crystal bending have been investigated.

ELECTRON, POSITRON, CHANNELING, SILICON CRYSTAL, PERIODICALLY BENT CHANNEL, TRAJECTORY.

1. Introduction

Channeling is an effect of propagation of charged relativistic projectiles in a crystalline medium along crystal planes and axes [1]. Motion of projectiles in the channels can be characterized by the average length of staying in a channel, the fraction of particles that are captured in a channel and a spectrum of radiation emitted by the particles.

The concept of a crystalline undulator (CU) as a source of undulator-like electromagnetic radiation in the high energy range up to the MeV region was formulated in Ref. [2] and further studied in Ref. [3, 4]. In crystalline undulators the projectile particles follow periodically bent channels and emit undulator radiation in addition to channeling radiation characteristic for the case of channeling in linearly oriented crystals.

In recent years several experiments were performed [5 – 7] to detect the radiation from electron- or positron-based CU units. The most recent works in this field are now in progress at the Mainz Microtron (Germany) facility for the 195–855 MeV electrons, and at the SLAC facility (Stanford Linear Accelerator Center, USA) with 10–20 GeV electron beams. In these experiments planar channeling of electrons is studied in bent [8] and periodically bent crystals.

In order to simulate processes of planar and axial channeling a new module was developed for MBN Explorer [9, 10]. MBN Explorer is a versatile software package for simulating molecular systems of various degrees of complexity. MBN Explorer utilizers a broad variety of interatomic potentials to describe different molecular systems, such as atomic clusters, fullerenes, nanotubes, polypeptides, proteins, DNA, composite systems, nanofractals and many more.

Computer simulations of planar channeling using the MBN Explorer software were performed in the previous works [11–15].

The effect of axial channeling in straight crystals was studied by different groups both experimentally [16] and numerically using the averaged potential method [17–19].

This work studies axial channeling and compares it with the planar case. The results of numerical simulation of axial channeling of electrons and positrons in straight and periodically bent silicon (Si) crystals are presented. The beam energy range of 10–20 GeV corresponds to the beam energies available at the SLAC facility.

The modeling was carried out using the full-atom simulation of three-dimensional motion of projectiles in the crystalline medium. The interaction of a projectile with atoms is modeled using the Molière approximation. Such model itself is not limited to a specific structure of channels and direction. The use of this approach allows simulations of both axial and planar channeling using the same methodology and the direct comparison of the results. The efficient implementation of simulation algorithms allows modeling trajectories in thick crystals up to macroscopic sizes (of ~1 cm).

It is shown that the characteristics of the channeling effect depend strongly on the selection of the beam direction in a crystal. Channeling parameters for three axes (<100>, <110> and <111>) are presented and compared with the parameters for planar channeling in a (110) plane. Simple analysis of the average potential of channeling for three axes is also presented. The optimal directions of bending are chosen for the case of periodically bent crystals. It is shown that the effects of both dechanneling and rechanneling depend strongly on local curvature of the channel for periodically bent channels. This leads to the periodicity in the derivative of the number of channeling projectiles on the penetration distance.

2. Physical model

The motion of an ultra-relativistic projectile of the charge q and the mass m in an external electrostatic field with potential energy $U(r)$ can be described with relativistic equations of motion written in the following form:

$$\begin{aligned} \partial r / \partial t &= v, \\ \partial p / \partial t &= -q\partial U / \partial r. \end{aligned} \qquad (1)$$

The momentum p, written in terms of velocity, reads $p = m\gamma v$, where γ is the Lorentz factor

$$\gamma = \sqrt{1 - v^2 / c^2} = \varepsilon / mc^2$$

with ε being the projectile energy.

The differential equations (1) are to be integrated for $t \geq 0$ using the initial values of the coordinates (x_0, y_0, z_0) and the velocity components (v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}) of the particle. To ensure an accurate numerical integration the fourth-order Runge-Kutta scheme and a time step variation algorithm were implemented.

The description of the electrostatic field is done using the Molière approximation [20] of the electrostatic potential of a neutral atom:

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{M}}(\rho) &= \frac{Ze}{\rho} S(\rho); \\ S(\rho) &= \sum\nolimits_{j=1}^{3} \alpha_j e^{-\beta_j \rho / a_{\mathrm{TF}}}, \end{aligned} \qquad (2)$$

where Z is the atomic number, the coefficients in the screening function $S(\rho)$ are as follows: $\alpha_{1,2,3} = (0.35;\ 0.55;\ 0.10)$ (so that $\sum_{j=1}^{3} \alpha_j = 1$) and $\beta_{1,2,3} = (0.3;\ 1.2;\ 6.0)$. The Thomas-Fermi radius a_{TF} is related to the Bohr radius a_0 via

$$a_{\mathrm{TF}} = 0.8853 Z^{-1/3} a_0.$$

In order to simulate the motion of a particle in the medium we used a dynamic simulation box technique (see Ref. [11]). With this approach the crystalline medium is generated in the close vicinity of the particle taking the predefined unit cell of the crystal and the set of transformations: rotation, displacement and bending.

In order to take into account thermal vibration of atoms in the grid structure, atoms are randomly shifted from their nodal positions. Each component of the displacement vector is normally distributed with the root-mean-square amplitude u_T = 0.075 Å which corresponds to the room temperature [21].

Through such an approach, the motion in any crystalline system can be described by setting the appropriate crystal unit cell, rotation transformation of the system and a root-mean-square amplitude of thermal vibrations. Characteristics of the channeling process strongly depend on the properties of the medium, the amplitude of the vibrations

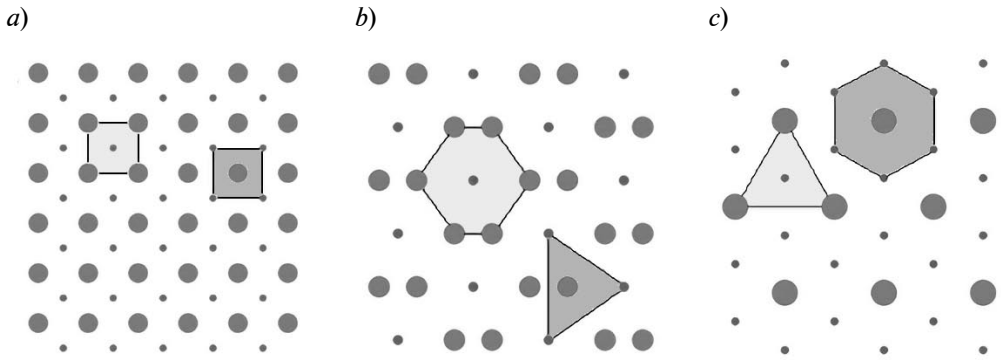


Fig. 1. Axial channels structure for three directions: <100> (*a*), <110> (*b*), <111> (*c*). Closed circles correspond to the lines of Si atoms which are the centers of the channels for electrons. Dots correspond to the centers of channels for positrons. Channels themselves for positrons are highlighted with light grey, channels for electrons – with dark grey

and the direction of the beam in the medium.

In this article, the following directions were chosen for comparison: axes <100>, <110>, <111>, and a plane (110). The structure of channels for axial directions is illustrated in Fig. 1. This structure is a result of the Voronoi decomposition of the plane being perpendicular to the beam direction. Coordinates of the projections of atoms are used as seeds of this decomposition for electrons. As for positrons, those with the minimum of the potential energy surface are taken as seeds of the decomposition. This description of channels can be applied to any axial direction and any type of lattice.

The axial channels' structure depends on the projectile charge. For electrons the channel center coincides with the line of Si atoms. For positrons the channel center is situated between the lines of atoms. The projectile was considered to be in a channel if the distance to this channel center is the shortest among the ones to all channels for the given type of projectiles. If the projectile stays in one channel and changes the velocity sign in the X or Y directions four times, then it is considered as captured in a channeling mode.

The concept of the crystalline undulator implies a motion of a projectile in a periodically bent crystal. This bending leads to a change of the radiation spectrum and produces undulator radiation in addition to channeling radiation. In simulations, the periodic crystal bending is implemented using a simple transformation of the coordinates of the particle:

$$r \to r + d\sin(2\pi p \cdot r + s),$$

where d is a bending amplitude, p is an inverse period vector modulus and s is a phase shift.

Such a transformation can be applied to either axial or planar channels in order to simulate the crystalline undulator.

3. Numerical results

In order to analyze the effect of axial channeling, numerical calculations of trajectories were performed using random sampling with different initial positions of projectiles in the channel and with random positioning of Si atoms in the medium. The average number of trajectories for each case was at a level of 10^4, which allowed reducing the statistical error of obtained quantitative characteristics to a level of few percent.

In all calculations, the Z axis was aligned with the main direction of channeling (the beam direction). The Z coordinate of the particle is a penetration distance. The used combinations of the Z–Y axes were as follows:

<100> – <011>; <110> – <110>;
<111> – <011>.

For planar channeling the taken axis directions were as follows:

Z(<10,10, 1>), Y(<110>).

The beam direction along the Z axis was taken in the (110) plane.

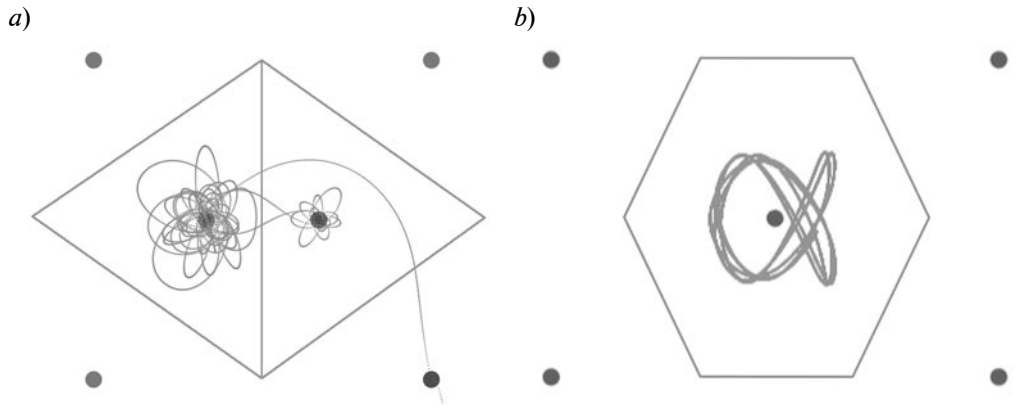


Fig. 2. Examples of simulated trajectories of an electron (*a*) and a positron (*b*) in the <110> axial channel in the Si single crystal with Face Centered Cubic (FCC) structure. The trajectories illustrate the channeling regime of both particles (*a*, *b*) and a motion outside the channel and the electron rechanneling (*a*). Dots mark the channel centers

3.1. Axial channeling in straight crystals

A trajectory of the projectile is the direct result of the channeling simulation. Examples of obtained trajectories for electrons and positrons are shown in Fig. 2.

Several characteristic regimes of the motion can be seen: the channeling motion in the vicinity of the channel center, the rechanneling events, i.e. a capture into the channeling mode, and, finally, the dechanneling of a projectile from a channel and the subsequent motion above the potential barrier through the crystal. The channeling segment is the part of the trajectory between the rechanneling and the dechanneling events. Primary channeling segment is the one that starts at the crystal entrance.

The following quantities were used in order to characterize the channeling effect: N_0 is the total number of simulated projectiles, $N_c(z)$ is the number of projectiles in a channeling mode at a depth z, $N_{c1}(z)$ is the number of projectiles in a primary channeling mode, $n(z) = N_c(z) / N_0$ is a fraction of particles in a channeling mode in any channel, $n_1(z) = N_{c1}(z) / N_0$ is a fraction of particles in a channeling mode in the primary channel, i. e. the number of channeled particles excluding those that experience rechanneling.

In order to quantitatively describe a channeling we used the following characteristics: A is an acceptance (a fraction of particles $N_c(0) / N_0$ that start channeling right from the crystal entrance); L_{p1}, L_{p2} are mean values of the primary and of all channeling segments, respectively; L_d is a characteristic dechanneling length in exponential approximation

$$n_1(z) = A \exp(-z / L_d),$$

where $n_1(z)$ is the fraction of projectiles in a primary channel.

Table 1

The obtained channeling characteristic values in different axial directions for 10 GeV electrons and positrons in the straight 320 μm thick Si single crystal

Projectile, axis	A,%	L_{p1}, μm	L_{p2}, μm	L_d, μm
e^-, <100>	49 ± 2	21 ± 1	23 ± 1	15 ± 1
e^-, <110>	36 ± 2	19 ± 1	21 ± 1	13 ± 1
e^-, <111>	48 ± 2	21 ± 1	23 ± 1	14 ± 1
e^+, <100>	65 ± 2	246 ± 5	111 ± 3	2760+50
e^+, <110>	77 ± 2	252 ± 5	121 ± 3	3670+70
e^+, <111>	40 ± 2	212 ± 8	63 ± 2	2660+50

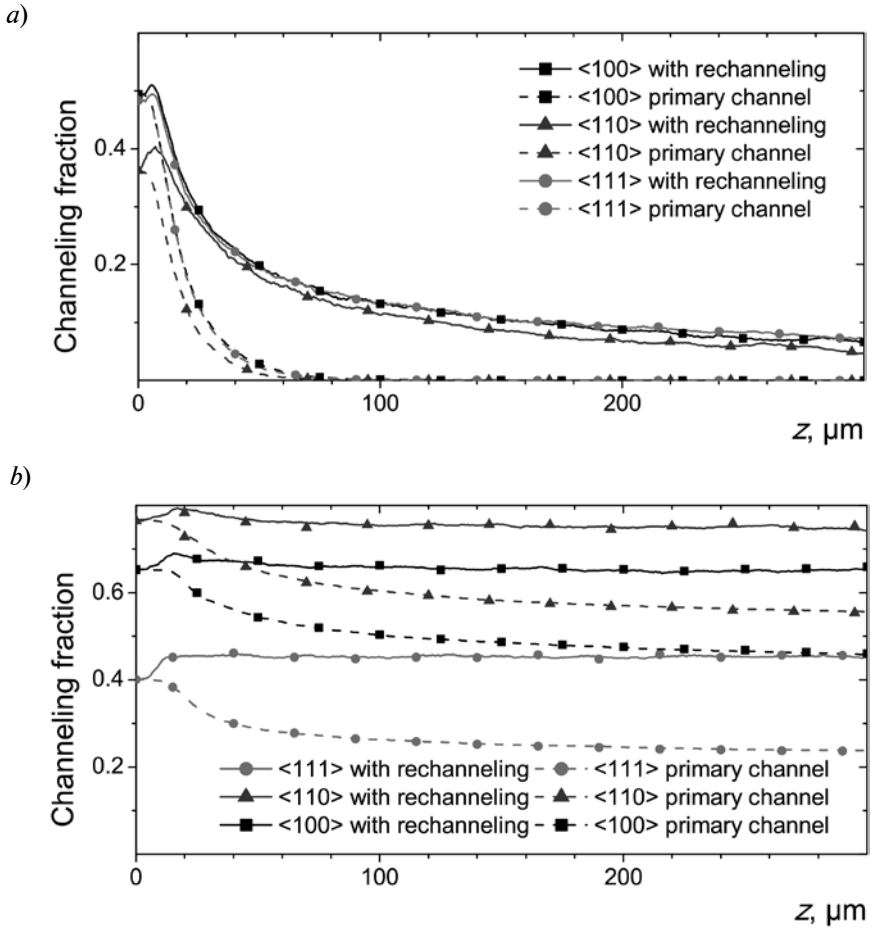


Fig. 3. Channeling fractions for 10 GeV electrons (*a*) and positrons (*b*) in a straight 320-μm-thick silicon crystal versus the penetration distance for the indicated axial directions. For each direction we calculated two fractions: with and without rechanneling

Let us examine the axial channeling of 10 GeV electrons and positrons in a Si single crystal in three axial directions <100>, <110>, <111> (see Table 1). Three axial cases exhibit very different acceptance values, and less different dechanneling lengths. These values also depend strongly on the charge sign of the projectile. The <110> axis is the most favorable for positrons but the least favorable for electrons. The dechanneling length for electrons is at least an order of magnitude lower than that for positrons due to a closer passage of projectiles about the axis during channeling. The exponential approximation is quite good for electrons, but it does not describe channeling fraction for positrons (see Fig. 3).

For positrons the values of L_{p1} and L_{p2} are more limited by the total crystal thickness (of 320 μm) than by the real dechanneling length. Fig. 3 shows that the channeling fractions exhibit a very small decrease even at the crystal exit. The difference between L_{p1} and L_{p2}, and low values of L_{p2} indicate a great number of rechanneling events and short channeling segments.

In order to describe the difference between channeling in various channels let us discuss the picture of average potential energy of interaction between positrons and atomic strings along different axial directions (see Fig. 4). For electrons the interaction energy values have an opposite sign.

For a positron channel, the most important parameter is the difference between the potential energies calculated at two points: (*i*) the center of the channel (which is the equilibrium position, i.e. the potential minimum) and (*ii*) the boundary of two adjacent channels. This

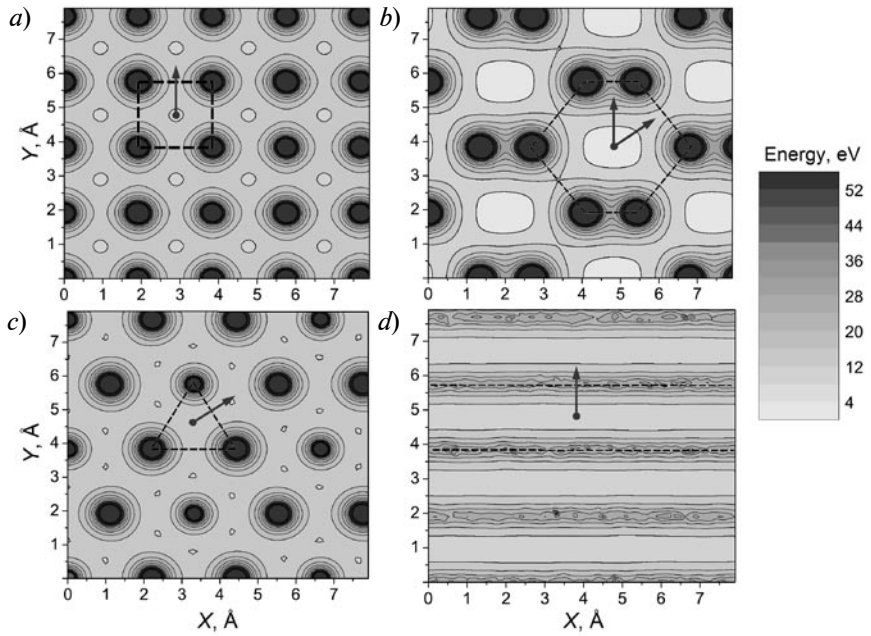


Fig. 4. 3D picture of the average potential energy (in eV scale with tones) of interaction between positrons and atomic strings along the <100> (*a*), <110> (*b*), <111> (*c*) axes, and the (110) atomic plane (*d*) as well. Dashed lines mark the channels for positrons. Arrows point the characteristic directions of dechanneling from the channel centers

parameter, U_0, is a potential well depth and its growth lowers the probability of the projectile dechanneling (see Table 2).

For the axes <100> and <111> the barriers are the same in any direction, for <110> the barriers are very different for different directions and much bigger than those for other axes. This leads to better channeling in the <110> axis and better channeling in the case of bent crystals for bending in the *Y* direction.

3.2. Axial channeling in periodically bent crystals

For periodically bent crystals, channeling in each direction was simulated with a different amplitude of bending *a*, the bending period was $\lambda = 39.6$ μm. These results were compared to those in straight crystals (see Table 3). For electrons the channeling length was found to be lower than the bending period, so this case was omitted.

For periodically bent crystals the difference between the channels is much more than that for straight crystals. In all channels the growth of the bending amplitude leads to a decrease in both acceptance and mean dechanneling lengths values. For axis <111> this decrease is the greatest and can be attributed to the least value of the mean potential well depth. For the rest of the axes in question the drop in dechanneling length is less and the length value is much more.

Due to the dependence of the potential barrier height on direction in case of axis <110> the effect of crystal bending also depends on the bending direction. Two variants of crystal bending are given in Table 3. Bending in the *Y* direction leads to lesser losses in both

Table 2

The values of the potential well depth calculated in different directions for 10 GeV positrons channeling in a straight 320-μm-thick Si crystal

Direction	<100>	<110>	<111>	*Y*
$-U_0$, eV	2.89	5.04	0.43	23.28

Table 3

The channeling characteristics in different axial directions for 10 GeV positrons in a periodically bent 320-μm-thick Si single crystal

Axis	a, Å (Y direction)	A, %	L_{p1}, μm	L_{p2}, μm
<100>	0	65 ± 2	246 ± 5	111 ± 3
	1	54 ± 3	168 ± 12	65 ± 4
	2	34 ± 3	113 ± 11	43 ± 2
<110>	0	77 ± 2	252 ± 5	121 ± 3
	1	69 ± 3	177 ± 10	84 ± 4
	2	57 ± 1	171 ± 4	72 ± 1
	1 (X direction)	51 ± 4	152 ± 13	64 ± 4
	2 (X direction)	33 ± 3	75 ± 8	36 ± 1
<111>	0	40 ± 2	212 ± 8	63 ± 2
	1	27 ± 3	35 ± 3	25 ± 1
	2	12 ± 2	19 ± 1	19 ± 1

Notes: the zero bending amplitude a corresponds to the straight crystal, corresponding values are the same as those in Table 1 and are presented for comparison; the bending period λ = 39.6 μm.

acceptance and channeling length values than those for the X direction.

3.3. Rechanneling in periodically bent crystals

The finite crystal curvature increases the importance of both dechanneling and rechanneling effects for two reasons. First, the curvature of the crystal plane causes a centrifugal force and results in the dechanneling. Second, the bend of the channel axis leads to the change in the angle between the axis tangent and the velocity of over-barrier projectiles which, in turn, causes the volume capture and the rechanneling. Both effects depend periodically on the projectile coordinate.

Let us discuss the dependence of channeling fractions on penetration distance with and without rechanneling for the periodically bent crystal (Fig. 5, *a*). The bending is done along the <110> axis with an amplitude of 2 Å. The curve of channeling fraction with rechanneling consists of a normal decreasing part and includes an oscillatory part with the bending period of the crystal.

To analyze this effect quantitatively let us consider Fig. 5, *b* where the derivative of

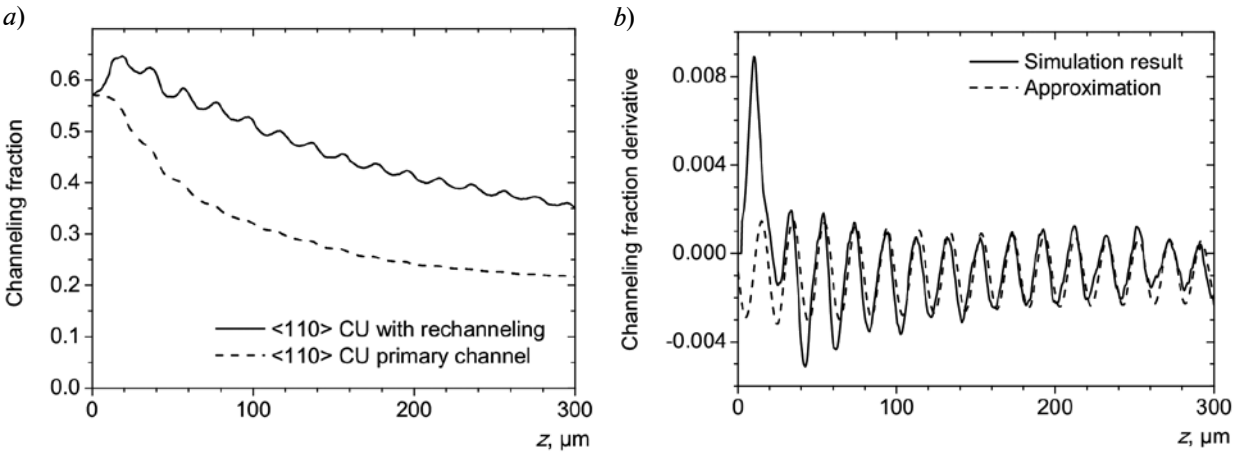


Fig. 5. The channeling fraction (*a*) and its derivative (*b*) versus the penetration distance for 10 GeV positrons in a silicon crystal (320 μm thick) periodically bent along the <110> axis; a = 2 Å, λ = 39.6 μm

the channeling fraction (with rechanneling) is compared with the corresponding approximation that follows the fitting formula

$$dn / dz = n(z)\sin(2\pi z / \lambda) + \text{const},$$

where $n(z)$ is the channeling fraction, λ is the period of crystal bending.

This fitting indicates both an exponential decay of the number of particles in the channel and a dependence of the bending profile on the value of the first derivative. It indicates that the probability of dechanneling is proportional to the angle between the beam direction and the tangent of the channel centerline.

3.4. A comparison of the axial and planar channeling

In order to compare the axial and the planar channeling, some simulations were performed. In these simulations channeling in straight and periodically bent crystals was compared for (110) planar and <110> axial channels of a silicon crystal. In the planar case the channels are formed by equidistant planes spaced at 1.92 Å intervals, in the axial case the channels are two-dimensional (see Fig. 2). The comparison of the channeling parameters calculated for the two cases is presented in Table 4. Both acceptance and length characteristics are higher in the planar case. Lower relative values of L_{p2} in case of axial channeling also indicate a high number of short channeling segments.

The results of the simulations show that the channeling of positrons in plane (110) is characterized by a much longer channeling length and a higher acceptance. The only drawback of the channeling in this case is the angular distribution of the outgoing particles in the direction perpendicular to both the normal of the plane and the direction of the beam. This distribution is limited for axial channeling and is much broader for the planar case.

Table 4

Comparison between the calculated channeling characteristics of two channels for 10 GeV positrons in a periodically bent 320-μm-thick Si crystal

Direction	a, Å	A, %	L_{p1}, μm	L_{p2}, μm
<110>	0	77 ± 2	252 ± 5	121 ± 3
	2	57 ± 1	171 ± 4	72 ± 1
(110)	0	97 ± 1	302 ± 4	272 ± 6
	2	90 ± 2	301 ± 5	256 ± 8
	4	82 ± 3	287 ± 7	209 ± 9

Table 5

Comparison of acceptance and channeling lengths for axial and planar channeling of electrons with different energies in a straight 320-μm-thick Si crystal

Direction	ε, GeV	A, %	L_{p1}, μm	L_{p2}, μm	L_d, μm
Axial <110>	0.855	32 ± 4	5 ± 1	5 ± 1	3 ± 1
	1.60	34 ± 3	6 ± 1	7 ± 1	4 ± 1
	6.7	36 ± 3	15 ± 1	17 ± 1	10 ± 3
	10	36 ± 2	19 ± 1	21 ± 1	13 ± 1
	20	37 ± 4	31 ± 3	31 ± 2	21 ± 3
Planar (110)	0.855	59 ± 4	13 ± 1	14 ± 1	9 ± 3
	1.60	61 ± 4	19 ± 1	21 ± 1	14 ± 1
	6.7	64 ± 4	62 ± 5	56 ± 3	49 ± 4
	10	65 ± 4	81 ± 7	73 ± 4	68 ± 10
	20	68 ± 3	129 ± 10	112 ± 6	110 ± 10

For electrons the difference between the axial and the planar channelings turned out to be more pronounced (see Table 5). The acceptances in the axial and planar cases differ by a factor of 2-3, whereas the dechanneling lengths differ by a factor of 2-5 depending on the calculation procedure. In this case the dechanneling length is shorter than the bending period of the crystal and therefore the results on the periodically bent crystal are omitted.

The effect of the shorter dechanneling length in the axial case is caused by a higher probability of collision with the atoms of the medium. Trajectories of channeling electrons are located in the close vicinity of atom strings (marked by dark and light tones in Fig. 4). The local density of atoms in this region is several times higher than that in the case of planar channeling, and this difference results in a higher dechanneling rate.

To quantitatively estimate this effect, let us consider a cylinder disposed along a row of atoms along the <110> axis (Fig. 6, *a*). The local density of atoms in such a cylinder depends on its radius and for high radius values approaches the average density of the crystal. The relationship between the local density of the medium and the cylinder radius for planar and axial channels is shown in Fig. 6, *b*. This density value is the same for two cases at the large radius limit (the average crystal density is the same for both cases), but becomes several times greater in axial case for the radius values less than 0.5 Å. For small radius values (e.g. of 0.3 Å), such a cylinder contains 3.5 times more atoms than the same one disposed in the (110) plane. This dependence results in a higher probability of hard collision of projectiles leading to very low impact parameter and dechanneling.

4. Summary

In this paper, the general simulation approach of the channeling process using MBN Explorer has been described. The propagation of projectiles through the medium was simulated by solving a three-dimensional equation of motion of a relativistic projectile interacting with individual atoms of the medium. This approach allows high-precision simulation of any channeling types in various media including periodically bent crystals.

The results of the numerical simulation of the axial channeling of positrons and electrons in straight and periodically bent crystals are presented. It is shown that the main characteristics of this effect (an acceptance and a channeling length) depend strongly on the axis direction and the sign of the projectile charge. The results of simulation of position channeling in periodically bent crystals are also

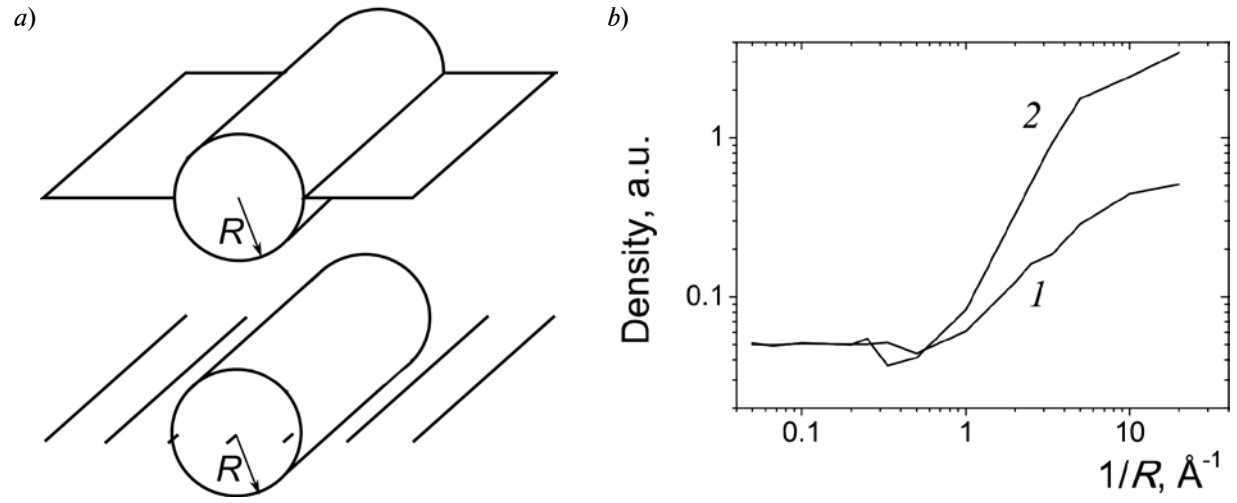


Fig. 6. Schematic illustration of the local density calculation for planar (top) and axial (bottom) channels (*a*), and comparison plots of the local density of atoms versus inverse cylinder radius for planar (*1*) and axial (*2*) channels (*b*)

analyzed and presented. The optimal beam and bending directions obtained on the basis of numerical simulations and an analysis of the averaged potential energy are given as well. Channeling in this mode is characterized by the highest values of the acceptance and the dechanneling length.

The universal approach to simulation of medium allows to directly compare the planar and the axial channeling types. It is shown that planar channeling is characterized by values of acceptance and dechanneling length higher than those for the axial type due to the difference in the local medium density.

Acknowledgments

The work was supported by the European Commission (the CUTE-IRSES project, grant GA-2010-269131). The opportunity to perform computer simulations at the Frankfurt Center for Scientific Computing is gratefully acknowledged. AVK acknowledges the support from the Alexander von Humboldt Foundation.

REFERENCES

[1] **J. Lindhard, K. Dan**, Stopping power of electron gas and equipartition rule, Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34 (1965) 1–64.

[2] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner,** Coherent radiation of an ultrarelativistic charged particle channeled in a periodically bent crystal, J. Phys. B. 24 (1998) L45–L53.

[3] **M. Tabrizi, A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner,** Feasibility of an electron-based crystalline undulator, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 164801.

[4] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner**, Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.

[5] **V.T. Baranov, S. Bellucci, V.M. Biryukov, et al.,** First results of investigation of radiation from positrons in a crystalline undulator, JETP Letters. 82 (2005) 562–564.

[6] **V.T. Baranov, S. Bellucci, V.M. Biryukov, et al,** Preliminary results on the study of radiation from positrons in a periodically deformed crystal, Nucl. Instrum. Methods B. 252 (2006) 32–35.

[7] **H. Backe, D. Krambrich, W. Lauth, et al.,** Channeling and Radiation of Electrons in Silicon Single Crystals and $Si_{1-x}Ge_x$ Crystalline Undulators, Journal of Physics: Conference Series. 438(1) (2013) 012017.

[8] **U. Wienands, T. Markiewicz, J. Nelson, et al.**, Observation of a Remarkable Deflection of Multi-GeV Electron, SLAC Scientific Publications, SLAC-PUB-15952 (2014).

[9] **I.A. Solov'yov, A.V. Yakubovich, P.V. Nikolaev, et al.,** MesoBioNano Explorer – a universal program for multiscale computer simulations of complex molecular structure and dynamics, J. Comp. Chem. 33 (2012) 2412–2439.

[10] http://www.mbnexplorer.com

[11] **G.B. Sushko, V.G. Bezchastnov, I.A. Solovyov, et al.,** Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer, Journal of Computational Physics. 252 (2013) 404–418.

[12] **G. Sushko, A. Korol, W. Greiner, A. Solov'yov**, Sub-GeV Electron and Positron Channeling in Straight, Bent and Periodically Bent Silicon Crystals, Journal of Physics: Conference Series. 438 (1) (2013) 012018.

[13] **G. Sushko, V. Bezchastnov, A. Korol, et al.,** Simulation of electron channeling in bent silicon crystal, Journal of Physics: Conference Series. 438 (1) (2013) 012019.

[14] **R.G. Polozkov, V.K. Ivanov, G.B. Sushko, et al.,** Radiation emission by electrons channeling in bent silicon crystals, Eur. Phys. J. D 68(9) (2014) 268

[15] **V.G. Bezchastnov, A.V. Korol, A.V. Solovyov**, Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 47(19) (2014) 195401.

[16] **J. Bak, J.A. Ellison, B. Marsh, et al.**, Channeling radiation from 2-55 GeV electrons and positrons: (I) planar case, Nucl. Phys. B. 302 (1988) 525–558.

[17] **O. Bogdanov, E. Fiks, K. Korotchenko, et al.,** Basic channeling with Mathematica©: A new computer code, in: Journal of Physics: Conference Series, 236 (2010) 012029.

[18] **B. Azadegan, S. Dabagov, W. Wagner,** Computer simulation of the radiation of electrons axially channeled in a thin Ge single crystal. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 269(19) (2011) 2098–2106.

[19] **S. Abdrashitov, O. Bogdanov, S. Dabagov, et al.,** Total yield of channeling radiation from relativistic electrons in thin Si and W crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 309 (2013) 59–62.

[20] **G. Molière**, Theorie der Streuung schnel-

ler geladener Teilchen I: Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. Z. f. Naturforsch. A 2 (1947) 133–145.

[21] **D.S. Gemmel,** Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals, Rev. Mod. Phys. 46 (1947) 129–227.

THE AUTHORS

SUSHKO Gennady B.
MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
sushko@mbnexplorer.com

KOROL Andrei V.
State Marine Technical University of St. Petersburg
3, Lotsmanskaya St., St. Petersburg 190008, Russian Federation
and *MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
korol@fias.uni-frankfurt.de

SOLOV'YOV Andrei V.
MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
solovyov@mbnresearch.com

Сушко Г.Б., Король А.В., Соловьев А.В. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ В ПРЯМЫХ И ПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗОГНУТЫХ ПЛОСКОСТНЫХ И АКСИАЛЬНЫХ КАНАЛАХ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ.

В статье представлены результаты численных расчетов плоскостного и аксиального типов каналирования электронов и позитронов в прямых и периодически изогнутых каналах в монокристаллах кремния. Расчет траекторий частиц учитывал их взаимодействия с соседними атомами кристалла и выполнялся с помощью пакета программ MBN Explorer. Использованный подход позволил сравнивать характеристики плоскостного и аксиального типов каналирования. Результаты расчетов показали, что длина деканалирования и число каналирующих частиц заметно ниже в аксиальном случае. Для последнего изучена зависимость характеристик процесса от выбора направлений оси и изгиба кристалла.

ЭЛЕКТРОН, ПОЗИТРОН, КАНАЛИРОВАНИЕ, КРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ, ПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗОГНУТЫЙ КАНАЛ, ТРАЕКТОРИЯ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Lindhard J., Dan K.** Stopping power of electron gas and equipartition rule // Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1965. Vol. 34. Pp. 1–64.

[2] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Coherent radiation of an ultrarelativistic charged particle channeled in a periodically bent crystal // J. Phys. B. 1998. Vol. 24. Pp. L45–L53.

[3] **Tabrizi M., Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Feasibility of an electron-based crystalline undulator // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. Pp. 164801 (1-4).

[4] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.

[5] **Baranov V.T., Bellucci S., Biryukov V.M., et al.** First results of investigation of radiation from positrons in a crystalline undulator // JETP Letters. 2005. Vol. 82. Pp. 562–564.

[6] **Baranov V.T., Bellucci S., Biryukov V.M., et al.** Preliminary results on the study of radiation from positrons in a periodically deformed crystal // Nucl. Instrum. Methods B. 2006. Vol. 252. Pp. 32–35.

[7] **Backe H., Krambrich D., Lauth W., et al.** Channeling and radiation of electrons in silicon single crystals and $Si_{1-x}Ge_x$ crystalline undulators // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 438. Pp. 012017.

[8] **Wienands U., Markiewicz T., Nelson J., et al.** Observation of a Remarkable Deflection of Multi-GeV Electron, SLAC Scientific Publications, SLAC-PUB-15952 (2014).

[9] **Solov'yov I.A., Yakubovich A.V., Nikolaev P.V., et al.** MesoBioNano Explorer — a universal program for multiscale computer simulations of complex molecular structure and dynamics // J. Comp. Chem. 2012. Vol. 33. Pp. 2412—2439.

[10] http://www.mbnexplorer.com

[11] **Sushko G.B., Bezchastnov V.G., Solovyov I.A., et al.** Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer // Journal of Computational Physics. 2013. Vol. 252, Pp. 404—418.

[12] **Sushko G., Korol A., Greiner W., et al.** Sub-GeV electron and positron channeling in straight, bent and periodically bent silicon crystals // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 438. Pp. 012018.

[13] **Sushko G., Bezchastnov V., Korol A., et al.** Simulation of electron channeling in bent silicon crystal // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 438. Pp. 012019.

[14] **Polozkov R.G., Ivanov V.K., Sushko G.B., et al.** Radiation emission by electrons channeling in bent silicon crystals // Eur. Phys. J. D. 2014. Vol. 68. Pp. 268.

[15] **Bezchastnov V.G., Korol A.V., Solovyov A.V.** Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2014. Vol. 47. Pp. 195401.

[16] **Bak J., Ellison J.A., Marsh B., et al.** Channeling radiation from 2-55 GeV electrons and positrons: (I) planar case // Nucl. Phys. B. 1988. Vol. 302. Pp. 525—558.

[17] **Bogdanov O., Fiks E., Korotchenko K., et al.** Basic channeling with Mathematica©: A new computer code // Journal of Physics: Conference Series. 2010. Vol. 236. Pp. 012029.

[18] **Azadegan B., Dabagov S., Wagner W.** Computer simulation of the radiation of electrons axially channeled in a thin Ge single crystal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. Vol. 269. Pp. 2098—2106.

[19] **Abdrashitov S., Bogdanov O., Dabagov S., et al.** Total yield of channeling radiation from relativistic electrons in thin Si and W crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2013. Vol. 309. Pp. 59—62.

[20] **G. Molière.** Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I: Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld // Z. f. Naturforsch. A. 1947. Vol. 2. Pp. 133—145.

[21] **Gemmel D.S.** Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals // Rev. Mod. Phys. 1947. Vol. 46. Pp. 129—227.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СУШКО Геннадий Борисович — *научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
sushko@mbnexplorer.com

КОРОЛЬ Андрей Владимирович — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного морского технического университета, научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
198262, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Ленинский пр., 101.
korol@fias.uni-frankfurt.de

СОЛОВЬЕВ Андрей Владимирович — *доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
solovyov@mbnresearch.comая ул., 7
larionov_ivanvl@mail.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015

DOI: 10.5862/JPM.225.19
UDC 538.911; 539.1.03

G.B. Sushko [1], *A.V. Korol* [1,2], *A.V. Solov'yov* [1]

[1] MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology

[2] State Marine Technical University of St. Petersburg

A SMALL-AMPLITUDE CRYSTALLINE UNDULATOR BASED ON 20 GEV ELECTRONS AND POSITRONS: SIMULATIONS

This paper presents the results of numerical simulations of a crystalline undulator based on the channeling of 20 GeV electrons and positrons. The device considered is characterized by a small amplitude and a short period of periodic bending. Calculations have been performed accounting for all-atom interactions using the MBN EXPLORER software package. The effect of low crystal thickness (less than a channeling oscillations period) on radiation spectrum was studied. A new scheme to product a high-energy radiation was proposed. It is based on the short-period small-amplitude crystalline undulator and allows decreasing the intensity of the non-undulator part of the spectrum.

SMALL-AMPLITUDE CRYSTALLINE UNDULATOR, ELECTRON, POSITRON, CHANNELING, SIMULATION, CRYSTALLINE TARGET.

1. Introduction

A crystalline undulator (CU) [1] is a device producing high-energy radiation by propagating charged relativistic particles through a periodically bent oriented crystalline medium. The feasibility of creating such a device has been predicted theoretically [2 – 4] and now is being studied experimentally [5]. This concept is based on the channeling effect that involves the propagation of projectiles in oriented crystals along crystalline planes or axes. Projectiles in channels interact with crystalline medium and oscillate around the center of the channel. The shape of the channel is responsible for the amplitude and the period of channeling oscillations and the corresponding radiation. Channeling in bent crystals leads to a special type of radiation which depends on the parameters of crystal bending. In recent years two main types of crystalline undulators have been discussed: small-amplitude short-period (SASP) undulators [5 – 7], and large-amplitude large-period (LALP) undulators [5, 8 – 10]. The bending amplitude is considered high if its value is more than the interplanar distance in the crystal. The bending period is considered large if its value is larger than that of the period of channeling oscillations in the channel. Short-period undulators can be used to generate the radiation with photon energies higher than the characteristic energy of the channeling radiation.

In recent series of experiments at Mainzer Microtron [5] with 600 and 855 MeV electrons the effect of a small-amplitude short-period undulator was observed. Another set of experiments with diamond crystalline undulators is planned within the E-212 collaboration at the SLAC facility (Stanford Linear Accelerator Center, USA) with 10 – 20 GeV electron beam. The current experiments with small-amplitude short-period undulators are based on thin silicon (or diamond) crystals doped with small amount of germanium atoms. These crystals are produced using the Molecular Beam Epitaxy (MBE) technology.

The cases of LALP and SASP undulators can be distinguished by the value of the parameter $C = \varepsilon/(RU'_{\max})$. In the case of an LALP undulator, the value of this parameter is considered small, $C << 1$, because the projectile has to follow bends of crystalline planes or axes to produce appropriate radiation. In this case an increase in the bending amplitude leads to an increase in the radiation intensity, but also causes an increase in C being a limiting factor. In SASP undulators the C parameter can also be formally calculated and its value is more than 1. In this

case projectiles are unable to follow bends of the crystalline medium. What produces the undulator radiation here is the periodic force acting on the projectile due to the rapid change of the interplanar potential. Then the growth of the bending amplitude also boosts the intensity of radiation but reduces the number of channeling projectiles. The amplitude in this instance is limited to a half of the interplanar distance.

In previous papers [11 – 13] the methodology of simulation of channeling with MBN Explorer was presented and applied for straight and bent crystals for sub-GeV energies. The simulations for multi-GeV energies were also described for bent [14] and periodically bent [6] crystals.

MBN Explorer implements a full-atom model of the three-dimensional motion of projectiles in the crystalline medium. In this work, the crystal parameters were taken from experiment [5] as a starting point for the simulations. With these parameters the simulation of propagation of projectiles through the crystals was performed. Using a quasi-classical approach to the calculation of a radiation spectrum the radiation of projectiles was calculated and compared for different crystals. It is shown that for crystals with a thickness less than channeling oscillations period the channeling radiation effect can be suppressed, while undulator radiation can still be generated. The parameters of this radiation are studied numerically.

2. Physical model

The simulation of propagation of a relativistic projectile in a crystalline medium was performed by solving the classical relativistic equations of motion. The force acting on a projectile was calculated as a sum of its interactions with neighboring atoms of the medium. Each atom of the medium was considered as fixed in space as its velocity is much lower than the speed of projectile. Interaction of the projectile with atoms was modeled using the classical Molière [15] interaction potential for screened charges. The atom positions are conditioned by the crystal grid and random displacement due to thermal vibrations. We took the crystalline grid parameters and thermal vibrations from literature [16].

In order to simulate the propagation of a whole beam, the parameters of individual projectiles are randomly sampled. These parameters include an entry point of the projectile into the crystal and an angle between a particle initial velocity and a beam direction. The width of the angular distribution is determined by beam emittance. A random shift of the atoms of the medium due to thermal vibration also causes the sampling of the crystal parameters.

An accelerated motion of charged projectiles in crystal channels produces radiation which can be characterized by a radiation spectrum differential with respect to the photon energy $\hbar\omega$ and integrated over the given angular aperture θ_d.

The simulated trajectories were used to compute the spectral distribution of the emitted radiation. For each set of simulated trajectories of the total number N_0 the spectral distribution emitted within the cone $\theta < \theta_d$ with respect to the incident beam was calculated as follows:

$$\frac{dE(\theta < \theta_d)}{\hbar d\omega} = \frac{1}{N_0}\sum_{j=1}^{N_0}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_d} \theta d\theta \frac{d^3E_j}{\hbar d\omega d\Omega}, \quad (1)$$

here $d^3E_j / \hbar d\omega d\Omega$ is the spectral-angular distribution emitted by a particle moving along the j-th trajectory.

The sum is carried out over all simulated trajectories, i.e. it takes into account the contribution of the channeling segments of the trajectories as well as of those corresponding to the non-channeling regime.

In order to calculate $d^3E_j / \hbar d\omega d\Omega$ a general quasi-classical method developed by Baier and Katkov [17] was used. The quasi-classical approach explicitly takes into account the quantum corrections due to the radiative recoil. The method is applicable in the whole range of the emitted photon energies, except for the extreme high-energy tail of the spectrum where $(1 - \hbar\omega / \varepsilon) << 1$.

Within the framework of the quasi-classical approach, the spectral distribution in energy radiated in the given direction **n** by an ultra-relativistic particle is given by the following expression (see Ref. [18] for the details):

$$\frac{d^3E_j}{\hbar d\omega d\Omega} = \frac{\alpha q^2 \omega^2}{8\pi^2}\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{i\omega'(\psi(t_1)-\psi(t_2))} \times$$

$$\times\left((1+(1+u)^2)\left(\frac{\mathbf{v}(t_1)\cdot\mathbf{v}(t_2)}{c^2}-1\right)+\frac{u^2}{\gamma^2}\right), \quad (2)$$

where

$$u=\frac{\hbar\omega}{\varepsilon-\hbar\omega},\ \ \psi(t)=t-\frac{\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}(t)}{c},\ \ \omega'=\omega(1+u).$$

In the classical limit $u \to 0$, $\omega' = \omega$. These equations allow us to compute the emission spectrum for each simulated trajectory. Averaging the spectrum over all trajectories allows calculating the spectrum of the beam, and determines the statistical error.

3. Numerical results

Let us consider planar channeling in straight and periodically bent crystals of silicon and diamond. The thickness of the crystal is 4 μm, the bending period λ_u is 0.4 μm and the bending amplitude a is 0.4 Å which is lower than a half of the interplanar distance in both cases. The motion of charged projectiles in the straight crystal corresponds to a classical channeling regime. The second case corresponds to a SASP crystalline undulator regime. The beam is oriented in a (110) plane, avoiding axial channeling directions.

The results of the simulation of radiation of 20 GeV electrons and positrons are compared for the straight and periodically bent diamond and silicon crystals (Fig. 1). At this energy, the natural emission angle is $\theta_c = 1/\gamma = 25.6$ μrad. The taken value of beam emittance was $\psi = 5$ μrad. The taken angular aperture of the detector $\theta_{max} = 150$ μrad was 5.8 times higher than the natural emission angle, and covering most of the radiation of projectiles.

In both pictures (see Fig. 1) the rise of each curve (below 1 GeV) corresponds to the channeling radiation, while the peak at ~6 GeV as well as other ones corresponds to the undulator radiation. Bending of a crystal leads to a significant suppression of the channeling peak. This effect can be described in terms of an average potential model of channeling. With increase in the bending amplitude the potential well depth decreases but its width grows. This leads to a decrease in the number of channeling projectiles

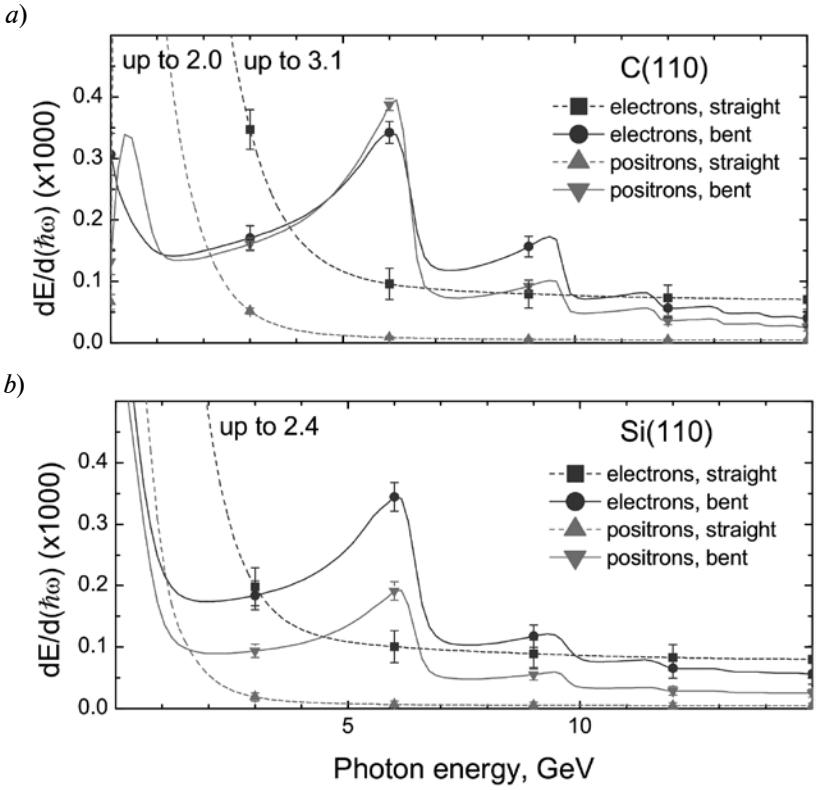


Fig. 1. Radiation spectra for 20 GeV electrons and positrons in the straight and the periodically bent diamond (*a*) and silicon (*b*) crystals; $a = 0.4$ Å, $\lambda_u = 0.4$ μm

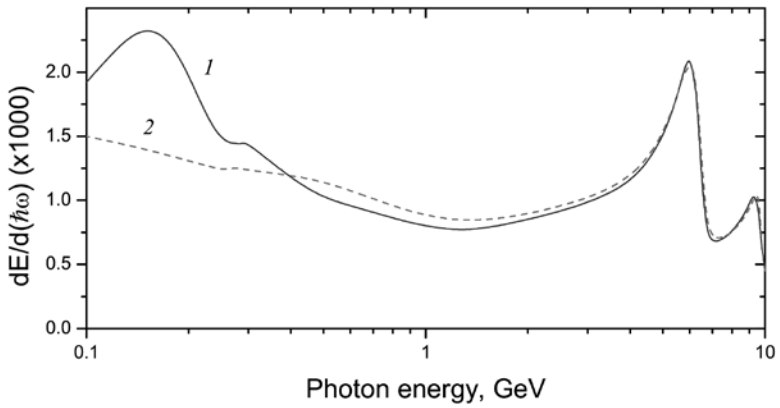


Fig. 2. A comparison between radiation spectra (20 GeV electrons) for two bent diamond crystals with different thickness values: 24 μm (*1*) and 4 μm (*2*).
The characteristic channeling oscillations period is equal to 9 μm and falls between the thickness values. For the sake of comparison, the curve *2* is multiplied by the factor of 6.

and in frequencies of channeling oscillations.

Another factor of suppression of the channeling radiation arises from the high parameter values being unfit for thin crystals; for example, the characteristic periods of channeling oscillations in simulated trajectories for positrons are equal to 9 μm in C(110) channels and 11.5 μm in Si(110) channels at the energy of projectiles of 20 GeV; these periods are longer than some crystal thickness values. This difference causes the suppression of the channeling effect in thin crystals. The comparison between the radiation spectra for a thick (24 μm) crystal and a thin (4 μm) one is shown in Fig. 2. The values for the thinner crystal are multiplied by a factor of 6 for comparison. As can be seen from the plots, the undulator peaks of both curves nearly coincide, while the curve shapes in the region of lower photon energies are significantly different. The channeling produces a sharp peak of radiation around the energy of 150 MeV for a thick crystal, while the corresponding peak is absent for a less thickness, and the radiation is produced by a synchrotron effect.

The radiation emission by projectiles in this simulation is directed strongly along the beam. For the small-aperture undulator the radiation is emitted within a narrow energy range. The dependence of the emitted radiation spectrum on the detector aperture θ_{max} is shown in Fig. 3. In the case of the narrow aperture θ_{max} = 10 μrad the peak in the spectrum is rather sharp. With an increase in the aperture the absolute value of the number of high-energy photons grows, but the peak width grows as well. At θ_{max} = 150 μrad the radiation spectrum saturates and does not change at higher aperture values.

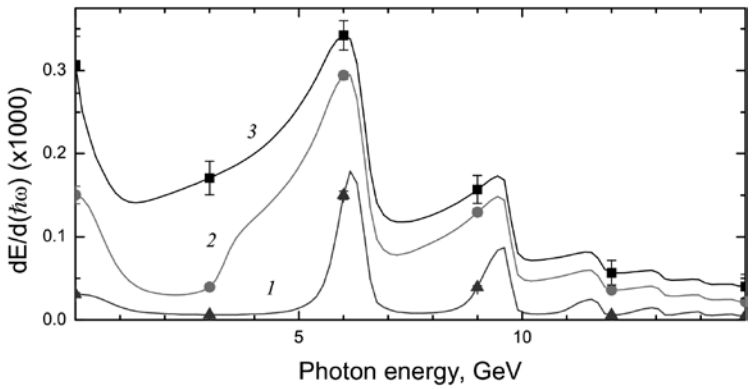


Fig. 3. A comparison between the radiation spectra (20 GeV electrons) in CU for different apertures θ_{max}: 1 μrad (*1*), 30 μrad (*2*), 150 μrad (*3*)

3.1. Crystalline undulator stack

The effect of suppression of channeling radiation in short-periodically bent crystals can be used in order to produce undulator radiation with a higher efficiency. To increase the energy of undulator radiation without increasing channeling radiation, it is possible to use a stack of short crystalline undulators instead of one long undulator. The scheme of such a crystalline system is shown in Fig. 4. In this system, the projectile passes several layers of periodically bent crystalline medium, the radiation produced at all layers adds to the total radiation produced by projectile. For an SASP undulator the thickness of the layers could be taken in the interval between the bending period λ_u and the characteristic channeling period of projectile. Such choice of the parameters leads to the absence of full channeling oscillation periods in each channeling segment of trajectory of projectile which results in the suppression of channeling radiation. The effect of undulator radiation in the system remains and grows with an increase in the number of layers.

To simulate the effect of channeling in CU stack the following system was modeled. A set of layers (l = 4 μm) of periodically bent crystals was put into the simulation box with gaps (l' = 4 μm) between layers, the period of crystal bending was set to λ = 0.4 μm. Such a

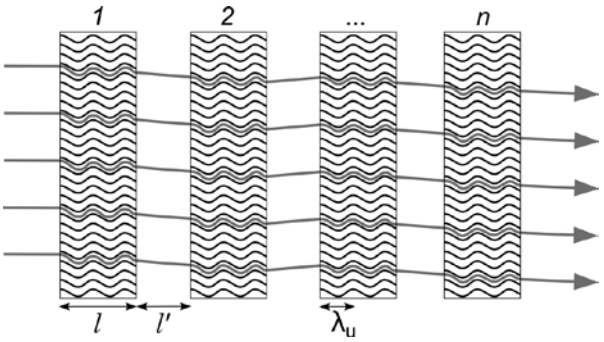


Fig. 4. The scheme of the CU stack made of *1*, *2*, ..., *n* periodically bent crystal layers, each of the thickness *l*. The quantity *l'* stands for the gap between the layers, λ_u is the bending period. Arrowed lines illustrate the trajectories of projectiles

system corresponds to a case of the crystalline undulator stack. In this instance the projectiles are captured in the first crystal, escape from the crystal at some point, and have to be captured again in the next crystal layer. The process of the recapturing of the projectiles in the channeling mode leads to the increase in angular dispersion in velocity of projectiles and the decrease in the number of channeling particles as the number of layers increases.

The thickness of layers in this simulation is set below the channeling oscillations period (11.5 μm) but above the period of crystal

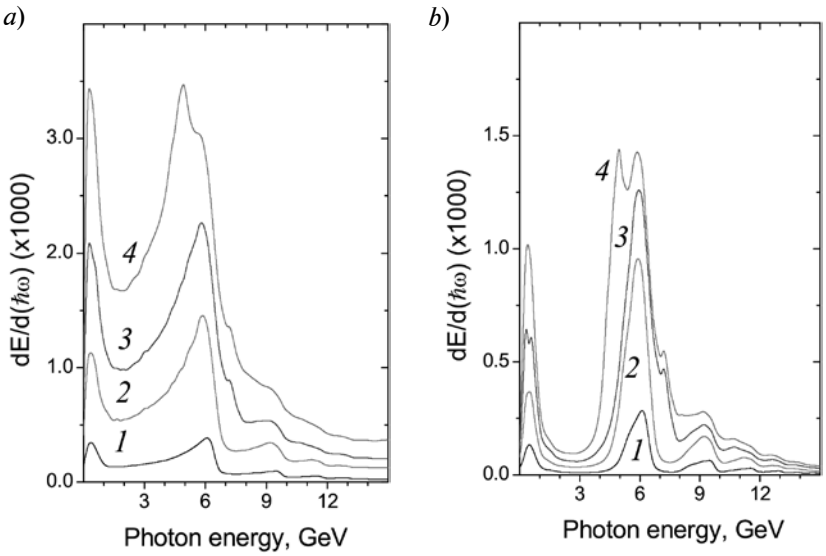


Fig. 5. Radiation spectra for the small (*a*) and large (*b*) apertures calculated for different number of layers (l = 4 μm) in a stack: 1 (curve *1*), 4 (*2*), 8 (*4*), 12 (*5*); θ_{max} = 250 μrad (*a*) and 15.6 μrad (*b*); a = 0.4 Å, λ_u = 0.4 μm

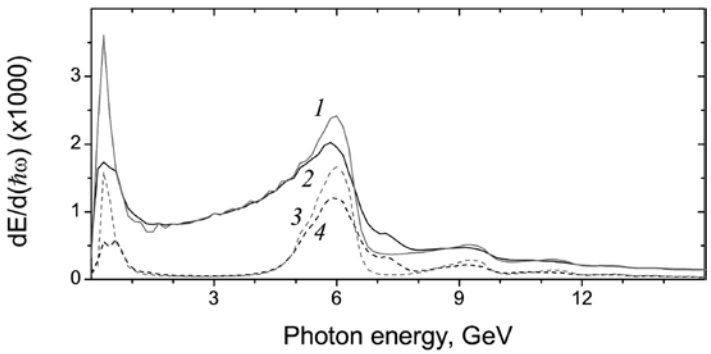


Fig. 6. A comparison between radiation spectra formed by positrons in a 24-μm-thick crystal (*1*, *3*) and in a stack of 6 crystals of l = 4 μm (*2*, *4*). The spectra are calculated for two different apertures: 15.6 μrad (*3*, *4*) and 250 μrad (*1*, *2*).
The beam energy is 20 GeV; a = 0.4 Å, λ_u = 0.4 μm

bending (0.4 μm). Such a choice of the crystal thickness leads to the suppression of channeling radiation due to the lack of full oscillation periods, but the undulator radiation remains.

The comparison between radiation spectra for the different number of layers in a stack is given in Fig. 5. The energy of both synchrotron and undulator radiation grows linearly with an increase in the number of stack layers up to 4 (the case for a small aperture). For the higher number of stack layers the angular distribution of projectile velocities becomes wider and the radiation in a narrow cone saturates. For a higher aperture the growth of the peak intensity continues.

The radiation from a single crystal undulator (the crystal is 24 μm thick) is compared to a stack of them (6 × 4 μm) in Fig. 6. It can be seen, that in the stack case the channeling peak in the radiation spectrum is suppressed, while the undulator peak is nearly the same as the one for the case of a single crystal.

4. Summary

This paper deals with the simulation of photon emission by 20 GeV electrons and positrons in a small-amplitude crystalline undulator. The obtained results have been presented and thoroughly discussed. The simulations were performed using the MBN Explorer software package with accounting for all-atom interactions of projectiles. It is shown that for high-energy projectiles in thin periodically bent silicon and diamond crystals the effect of channeling is highly suppressed, but the motion in a periodically bent medium generates intensive radiation. This regime is favorable for the construction of a crystalline undulator based on light sources as the energy of a projectile is transferred mostly to the undulator radiation.

Acknowledgments

The work was supported by the European Commission (the CUTE-IRSES project, grant GA-2010-269131). The possibility to perform computer simulations at the Frankfurt Center for Scientific Computing is gratefully acknowledged. AVK acknowledges the support from the Alexander von Humboldt Foundation.

REFERENCES

[1] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner**, Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, second edition, 2014.

[2] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner,** Coherent radiation of an ultrarelativistic charged particle channeled in a periodically bent crystal, J. Phys. B. 24 (1998) L45–L53.

[3] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner,** Photon emission by an ultra-relativistic particle channeling in a periodically bent crystal, Int. J. Mod. Phys. 8 (1999) 49–100.

[4] **A.V. Korol, A.V. Solov'yov, W. Greiner,** Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

[5] **T.N. Wistisen, K.K. Andersen, S. Yilmaz, et al.,** Experimental realization of a new type of crystalline undulator, Physical review letters. 112 (2014) 254801.

[6] **V.G. Bezchastnov, A.V. Korol, A.V. Solovyov,** Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal, Journal of

Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 47 (2014) 195401.

[7] **V.V. Tikhomirov,** A benchmark construction of positron crystal undulator, arXiv preprint arXiv:1502.06588, 2015.

[8] **V.G. Bezchastnov, A.V. Korol, A.V. Solovyov,** Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 47 (2014) 195401.

[9] **A. Mazzolari, E. Bagli, L. Bandiera, et al.,** Steering of a sub-Gev electron beam through planar channeling enhanced by rechanneling, Physical Review Letters. 112 (2014) 135503.

[10] **Kostyuk,** Crystalline undulator with a small amplitude and a short period, Physical Review Letters. 110 (2013) 115503.

[11] **G.B. Sushko, V.G. Bezchastnov, I.A. Solovyov, et al.,** Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer, Journal of Computational Physics. 252 (2013) 404–418.

[12] **G. Sushko, A. Korol, W. Greiner, A. Solov'yov,** Sub-GeV electron and positron channeling in straight, bent and periodically bent silicon crystals, Journal of Physics: Conference Series. 438 (2013) 012018.

[13] **G. Sushko, V. Bezchastnov, A. Korol, et al.,** Simulations of electron channeling in bent silicon crystal, Journal of Physics: Conference Series. 438 (2013) 012019.

[14] **G.B. Sushko, A.V. Korol, A.V. Solovyov,** Multi-GeV electron and positron channeling in bent silicon crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015.

[15] **G. Molière,** Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I: Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld, Z. f. Naturforsch. A 2 (1947) 133–145.

[16] **D.S. Gemmel,** Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals, Rev. Mod. Phys. 46 (1947) 129–227.

[17] **V.N. Baier, V.M. Katkov,** Processes involved in the motion of high energy particles in magnetic field, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 53 (1967) 1478–1491.

[18] **V.N. Baier, V.M. Katkov, V.M. Strakhovenko,** Electromagnetic Processes at High Energies in Oriented Single Crystals, World Scientific, Singapore, 1998.

THE AUTHORS

SUSHKO Gennady B.
MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
sushko@mbnexplorer.com

KOROL Andrei V.
State Marine Technical University of St. Petersburg
3, Lotsmanskaya St., St. Petersburg 190008, Russian Federation,
and *MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
korol@fias.uni-frankfurt.de

SOLOV'YEV Andrei V.
MBN Research Center at Frankfurt Innovation Center of Biotechnology
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
solovyov@mbnresearch.com

Сушко Г.Б., Король А.В., Соловьев А.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАЛОАМПЛИТУДНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОНДУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ 20 ГэВ.

В статье приводятся результаты численного моделирования малоамплитудного кристаллического ондулятора на основе электронов и позитронов с энергией 20 ГэВ. Расчеты были проведены с использованием пакета программ MBN Explorer, учитывающего взаимодействие налетающих частиц с кристаллом на атомарном уровне. Рассмотрен случай тонких кристаллических мишеней, толщина которых не превышает характерного периода осцилляции частиц при каналировании. Предложена схема получения интенсивного излучения высоких энергий, на основе малоамплитудного ондулятора, которая позволяет снизить уровень фонового излучения.

МАЛОАМПЛИТУДНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ОНДУЛЯТОР, ЭЛЕКТРОН, ПОЗИТРОН, КАНАЛИРОВАНИЕ, ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МИШЕНЬ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, second edition, 2014.

[2] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Coherent radiation of an ultrarelativistic charged particle channeled in a periodically bent crystal // J. Phys. B. 1998. Vol. 24. Pp. L45–L53.

[3] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Photon emission by an ultra-relativistic particle channeling in a periodically bent crystal // Int. J. Mod. Phys. 1998. Vol. 8. Pp. 49–100.

[4] **Korol A.V., Solov'yov A.V., Greiner W.** Channeling and Radiation in Periodically Bent Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.

[5] **Wistisen T.N., Andersen K.K., Yilmaz S., et al.** Experimental realization of a new type of crystalline undulator // Physical Review Letters. 2014. Vol. 112. P. 254801.

[6] **Bezchastnov V.G., Korol A.V., Solovyov A.V.** Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2014. Vol. 47. P. 195401.

[7] **Tikhomirov V.V.** A benchmark construction of positron crystal undulator // arXiv preprint arXiv:1502.06588. 2015.

[8] **Bezchastnov V.G., Korol A.V., Solovyov A.V.** Radiation from multi-GeV electrons and positrons in periodically bent silicon crystal // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2014. Vol. 47. P. 195401.

[9] **Mazzolari A., Bagli E., Bandiera L., et al.** Steering of a sub-GeV electron beam through planar channeling enhanced by rechanneling // Physical Review Letters. 2014. Vol. 112. P. 135503.

[10] **Kostyuk A.,** Crystalline undulator with a small amplitude and a short period // Physical Review Letters. 2013. Vol. 110. P. 115503.

[11] **Sushko G.B., Bezchastnov V.G., Solovyov I.A., et al.** Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer // Journal of Computational Physics. 2013. Vol. 252. Pp. 404–418.

[12] **Sushko G., Korol A., Greiner W., Solov'yov A.,** Sub-GeV electron and positron channeling in straight, bent and periodically bent silicon crystals // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 438. P. 012018.

[13] **Sushko G., Bezchastnov V., Korol A., et al.** Simulations of electron channeling in bent silicon crystal // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 438. Pp. 012019.

[14] **Sushko G.B., Korol A.V., Solovyov A.V.** Multi-GeV electron and positron channeling in bent silicon crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2015 (in print).

[15] **Molière G.** Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I: Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld // Z. f. Naturforsch. A. 1947. Vol. 2. Pp. 133–145.

[16] **Gemmel D.S.** Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals // Rev. Mod. Phys. 1947. Vol. 46. Pp. 129–227.

[17] **Baier V.N., Katkov V.M.** Processes involved in the motion of high energy particles in magnetic field // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1967. Vol. 53. Pp. 1478–1491.

[18] **Baier V.N., Katkov V.M., Strakhovenko V.M.** Electromagnetic Processes at High Energies in Oriented Single Crystals, World Scientific, Singapore, 1998.

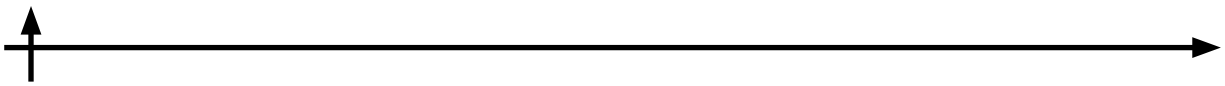
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СУШКО Геннадий Борисович – *научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
sushko@mbnexplorer.com

КОРОЛЬ Андрей Владимирович – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного морского технического университета, научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
198262, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Ленинский пр., 101.
korol@fias.uni-frankfurt.de

СОЛОВЬЕВ Андрей Владимирович – *доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN); г. Франкфурт-на-Майне, Германия.*
Altenhoferallee 3, 60438 Frankfurt am Main, Germany
solovyov@mbnresearch.com

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Александрова О.А. **86**
Алексеева О.А. **24**
Антонов А.А. **39**
Ащеулов Ю.В. **124**
Беляев А.К. **134**
Босак А.А. **32**
Ванина П.Ю. **32**
Вахрушев С.Б. **32**
Вейс А.Н. **9**
Власова О.Л. **61, 75**
Воробьев К.В. **75**
Денисов А.В. **156**
Дробинцев П.Д. **86**
Дробинцева А.О. **86**
Ерофеев А.И. **61, 75**
Задиранов Ю.М. **48**
Залётов С.В. **107**
Захарова О.А. **61**
Кветной И.М. **86**
Король А.В. **173, 185**
Кудинова Н.Р. **134**
Мазинг Д.С. **86**
Матвеев М.В. **61, 75**
Матюшкин Л.Б. **86**
Милинский А.Ю. **39**
Мошников В.А. **86**
Мусихин С.Ф. **86**
Мысик С.В. **164**
Набережнов А.А. **24, 32**
Немаде К.Р. **53**
Плотникова П.В. **61, 75**
Полякова В.О. **86**
Полянский В.А. **134**
Попков В.И. **24**
Румянцев В.Д. **124**
Сезонов В.Е. **48**
Семенов С.Н. **150**
Синцов А.А. **156**
Соловьев А.В. **173, 185**
Соминский Г.Г. **48**
Стецюк И.В. **115**
Стукова Е.В. **24**
Сушко Г.Б. **173, 185**
Терехин С.Г. **61, 75**
Тихомиров В.В. **96**
Уагхули С.А. **53**
Хапилова Н.С. **107**
Чекалин А.В. **124**
Чумаков Ю.С. **124**
Яковлев Ю.А. **134**

Научное издание

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ
«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS»
№ 3 (225) 2015**

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-51457 от 19.10.2012 г.

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В.К. Иванов* – председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А.Э. Фотиади* – зам. председателя ред. коллегии
канд. физ.-мат. наук, доцент *В.М. Капралова* – ответственный секретарь
канд. физ.-мат. наук *О.А. Ящуржинская* – научный редактор, корректор
Н.А. Бушманова – технический секретарь

Телефон редакции 294-22-85

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *А.Н. Смирнова*

Директор Издательства Политехнического университета *А.В. Иванов*

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Подписано в печать 29.09.2015. Формат 60×84 1/8. Бум. тип. № 1.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 24,33. Уч.-изд. л. 24,33. Тираж 1000. Заказ

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Издательство Политехнического университета
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России
Адрес университета и издательства: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ СТАТЕЙ

в журнале «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки»

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки» является периодическим печатным научным рецензируемым изданием. Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Свидетельство ПИ №ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.) и распространяется по подписке агентства «Роспечать» (индекс издания 71823).

С 2008 г. выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ» (ISSN 1994-2354). Сохраняя преемственность и продолжая научные и публикационные традиции сериального издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ», издается под сдвоенными международными стандартными сериальными номерами **ISSN 1994-2354, (сериальный) ISSN 2304-9782**. С 2012 г. начат выпуск журнала в двуязычном оформлении.

Издание входит в Перечень ведущих научных рецензируемых журналов и изданий (перечень ВАК) и принимает для печати материалы научных исследований, а также статьи для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук по следующим основным научным направлениям: **Физика, Математика, Механика, Астрономия**. Научные направления журнала учитываются ВАК Минобрнауки РФ при защите докторских и кандидатских диссертаций в соответствии с Номенклатурой специальностей научных работников.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНИТИ РАН, а также в международной системе по периодическим изданиям «Ulrich's Periodicals Directory». Индексирован в базе данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Периодичность выхода журнала – 4 номера в год.

Редакция журнала соблюдает права интеллектуальной собственности и со всеми авторами научных статей заключает издательский лицензионный договор.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Оформление материалов

1. Рекомендуемый объем статей – 12-20 страниц формата А-4 с учетом графических вложений. Количество графических вложений (диаграмм, графиков, рисунков, фотографий и т.п.) не должно превышать шести.

2. Число авторов статьи, как правило, не должно превышать пяти человек.

3. Авторы должны придерживаться следующей обобщенной структуры статьи: вводная часть (актуальность, существующие проблемы – объем 0,5 – 1 стр.); основная часть (постановка и описание задачи, методика исследования, изложение и обсуждение основных результатов); заключительная часть (предложения, выводы – объем 0,5 – 1 стр.); список литературы (оформление по ГОСТ 7.0.5-2008).

4. УДК (UDC) оформляется и формируется в соответствии с ГОСТ 7.90-2007.

5. Набор текста осуществляется в редакторе MS Word 2007 – 2010, формул – в редакторе MS Equation или MathType. Таблицы набираются в том же формате, что и основной текст.

Шрифт – Times New Roman, размер шрифта основного текста – 14, интервал – 1,5. Таблицы большого размера могут быть набраны кеглем 12. Параметры страницы: поля слева – 3 см, сверху и снизу – 2 см, справа – 1,5 см. Текст размещается без переносов. Абзацный отступ – 1 см.

2.2. Представление материалов

1. Представление всех материалов осуществляется в электронном виде через электронную редакцию (http://journals.spbstu.ru). После регистрации в системе электронной редакции автоматически формируется персональный профиль автора, позволяющий взаимодействовать как с редакцией, так и с рецензентом.

2. Вместе с материалами статьи должно быть представлено экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

3. Файл статьи, подаваемый через электронную редакцию, должен содержать только сам текст без названия, списка литературы, аннотации и ключевых слов, фамилий и сведений об авторах. Все эти поля заполняются отдельно через электронную редакцию.

2.3. Рассмотрение материалов

Предоставленные материалы (п. 2.2) первоначально рассматриваются редакционной коллегией и передаются для рецензирования. После одобрения материалов, согласования различных вопросов с автором (при необходимости) редакционная коллегия сообщает автору решение об опубликовании статьи. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

При отклонении материалов из-за нарушения сроков подачи, требований по оформлению или как не отвечающих тематике журнала материалы не публикуются и не возвращаются.

Редакционная коллегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных материалов.

При поступлении в редакцию значительного количества статей их прием в очередной номер может закончиться ДОСРОЧНО.

Более подробную информацию можно получить по телефону редакции:
(812) 294-22-85 с 10.00 до 18.00 – Наталья Александровна
или по e-mail: physics@spbstu.ru