



УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

СБОРНИК ТРУДОВ

VIII

КОНГРЕССА
МОЛОДЫХ
УЧЕНЫХ

ТОМ 1



Санкт-Петербург

2019



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Сборник трудов
VIII Конгресса молодых ученых**

Том 1



УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2019

Сборник трудов VIII Конгресса молодых ученых. Том 1. – СПб.: Университет ИТМО, 2019. – 248 с.

Издание содержит результаты научных работ молодых ученых, доложенные на VIII Конгрессе молодых ученых Университета ИТМО по тематике: фундаментальная фотоника.

Председатель редколлегии:

Романов Алексей Евгеньевич

доктор физико-математических наук, доцент,
декан факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники Университета ИТМО.

ISBN 978-5-7577-0603-0

ISBN 978-5-7577-0604-7 (Том 1)



УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Авторы, 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Члены редколлегии:

Алоджанц Александр Павлович

доктор физико-математических наук,
профессор факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники Университета ИТМО.

Баранов Александр Васильевич

доктор физико-математических наук, профессор,
профессор факультета фотоники и оптоинформатики Университета ИТМО.

Брунков Павел Николаевич

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией диагностики материалов и структур твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Вениаминов Андрей Викторович

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник центра информационных оптических технологий
Университета ИТМО.

Горлач Максим Александрович

кандидат физико-математических наук,
младший научный сотрудник физико-технический факультета Университета ИТМО.

Егоров Антон Юрьевич

член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук,
профессор факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники Университета ИТМО.

Ильичева Екатерина Юрьевна,

кандидат биологических наук,
старший научный сотрудник отдела молекулярной генетики ФГБНУ ИЭМ.

Мынбаев Карим Джафарович

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией фотоэлектрических явлений в полупроводниках ФТИ
им. А.Ф. Иоффе.

Пучкова Людмила Валентиновна

доктор биологических наук, профессор,
руководитель международной лаборатории метаболизма и микроэлементов
Университета ИТМО.

Федоров Анатолий Валентинович

доктор физико-математических наук, профессор,
директор центра информационных оптических технологий Университета ИТМО.

Юлин Алексей Викторович

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник физико-технический факультета Университета ИТМО.

ВВЕДЕНИЕ

Издание содержит результаты научных работ молодых ученых, доложенные 15–19 апреля 2019 года на VIII Конгрессе молодых ученых Университета ИТМО по тематике: фундаментальная фотоника.

Конгресс проводится в целях реализации программы Национального исследовательского университета, программы повышения конкурентоспособности Университета ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг., а также с целью стимулирования научно-технической деятельности молодых ученых, приобретения ими опыта публичных выступлений, повышения научного уровня и апробации выпускных квалификационных работ магистрантов и бакалавров за 2018/2019 учебный год.

**НАПРАВЛЕНИЕ
ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ФОТОНИКА**

УДК 535.3, 57.043

**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НАГРЕВА
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЕМ
ДЛЯ ЗАДАЧ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Авсеенко А.А.¹

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Ходзицкий М.К.¹

¹Университет ИТМО

Главной задачей исследования является создание программного пакета, с помощью которого можно будет определить оптимальные значения параметров терагерцового излучения для его использования в качестве неинвазивной терапии, а также способа диагностики раковых заболеваний. В данной работе представлены результаты работы программы, описывающей тепловое воздействие терагерцового излучения на жидкости. Также рассмотрена возможность использования возникающих тепловых эффектов для целей диагностики и лечения раковых заболеваний.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, тепловые эффекты, модель Дебая, биологические жидкости, онкология.

Введение. Рак кожи – это опухоль, образованная эпителиальными тканями, которые покрывают почти все органы человека. Всемирная организация здравоохранения прогнозирует, что заболеваемость меланомой к 2025 году возрастет на 25%. На данный момент по статистике онкологических заболеваний доля рака кожи составляет до 2%, у каждого четвертого заболевшего наблюдается 3 или 4 стадия заболевания. В России меланома также обладает высокими темпами роста, на 2011 год заболеваемость составила 5,1 случай на 100 тыс. населения, при среднегодовом приросте 4,95% [1]. Врачи и ученые с каждым годом разрабатывают новые методики лечения онкологических заболеваний. В настоящее время для лечения злокачественных новообразований кожи могут использоваться следующие методы: хирургическое иссечение, лазерная терапия, фотодинамическая терапия, криовоздействие, электрокоагуляция, хирургические методы и лучевая терапия [2]. В сфере диагностики используют инвазивные методы – гистологический и цитологический анализ, и неинвазивные – дерматоскопия, ультразвуковое исследование, рамановская спектроскопия, флуоресцентный методы и т.д. [3]. Но до сих пор актуально создание эффективной методики, направленной на диагностику и борьбу с раком кожи, не уступающей по степени информативности и чувствительности традиционными методами, но при этом не наносящих вред организму человека.

Использование терагерцового (ТГц) излучения в диагностическом медицинском оборудовании теоретически обусловлено малой энергией кванта такого излучения, что, как считается, не вызывает негативных последствий при контакте с живым организмом, как это происходит при использовании излучения более высокоэнергетичного диапазона [4]. Но, как показали последние исследования, ситуация с тепловыми эффектами вовсе не однозначна. Поэтому в настоящее время актуально изучение не только нетермических эффектов воздействия, но и эффектов, вызванных изменением температуры [5, 6], под воздействием ТГц излучения [7]. В этом и заключается научная новизна проводимого исследования.

В табл. 1 представлены результаты проанализированных исследований [4, 8–18]. Даже из такого небольшого количества, очевидно, что разные источники излучения по-разному влияют на разные биологические системы, что, к сожалению, не позволяет сделать однозначных выводов по влиянию излучения ТГц диапазона на биообъекты. Малое количество релевантных исследований не позволяет определить необходимые пороги воздействия ТГц излучения и создать достаточную базу для статистики.

Кроме того, отдельные исследования не затрагивают конкретные механизмы взаимодействия и не описывают их, чем не дают подсказок для будущих исследований.

Более того, на данный момент неясно, являются ли какие-либо конкретные биологические области (органы, клетки, ткани) особенно чувствительными к излучению данного диапазона.

Таблица 1. Краткий обзор актуальных экспериментов в области применения ТГц излучения в качестве терапии различных заболеваний

Частотный диапазон, ТГц	Энергетический параметр излучения	Длительность облучения	Объект исследования	Результат
0,150, 0,176, 0,664	–	2 мин перерыв – 5 мин облучение; общая длительность 37 мин	Пациенты с нестабильной стенокардией и гипертонией	Терапевтический эффект
0,150, 0,176, 0,664	–	2 мин перерыв – 5 мин облучение; общая длительность 37 мин	Пациенты с поверхностными и глубокими ожогами II–III степени	Терапевтический эффект
0,15	3 мВт	Дробный режим 2/5 в течение 30 мин	Крысы под анестезией	Ингибирующее действие на моторику кишечника
2,3	~400 Вт	–	Экстремофильные археи	Изменение экспрессии генов
0,12–0,18	3,2 мВт/см ²	Дробный режим 2/5 в течение 30 мин	Глиальные клетки крысы	Апоптоз клеток
0,10 и 0,15	–	20 мин	Человеческие фибробласты	Нет изменений ДНК, анеуплоидия
0,2–3	3 нДж/см ²	30 мин	Кератиноциты человека	Никаких эффектов
0,35 и 0,9	от 3 до 10 нДж/см ²	от 2 до 6 ч	Два типа клеточных линий глаза человека	Никаких эффектов
1–15	1 мкДж/м ²	2,9 или 12 ч	Клетки эпителия роговицы	Изменения генов
0,1–2	–	10 мин	Пигментные эпителиальные клетки сетчатки	Изменения генов
0,1–2,5	0,32 нДж/см ²	1 ч	Эмбриональные стволовые клетки человека	Функция заживления ран была затронута

Модель. В качестве исследуемого объекта был выбран цилиндрический образец воды, поскольку кожа человека обладает высоким содержанием воды. Разработанный программный пакет выполняет расчеты (путем решения уравнения теплопроводности

(1) с использованием модели Дебая) для цилиндрического образца воды [19], с частотой излучения от 0 до 25 ТГц при температурах от 0°C до 100°C.

$$\nabla(k(T)\nabla T) = -g(z), \quad (1)$$

где $k(T)$ – коэффициент теплопроводности; T – температура; $g(z)$ – рассеиваемая плотность мощности на толщине z .

Результаты. Интерфейс программы включает в себя ряд входных параметров, включающих параметры падающего излучения, параметры образца и параметры среды. Экспериментальные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров образца и излучения для расчетов

Входной параметр	Значение
радиальная координата	[-2:2]
входная мощность, мВт	5
радиус луча, мм	2
начальная температура, К	293
частота, ТГц	0,1
радиус образца, мм	50
толщина образца, мм	5

Очевидно, что при этих значениях входных параметров, повышение температуры достигает 1 градуса в центре образца и 0,35 градусов на периферии, что представлено на рисунке.

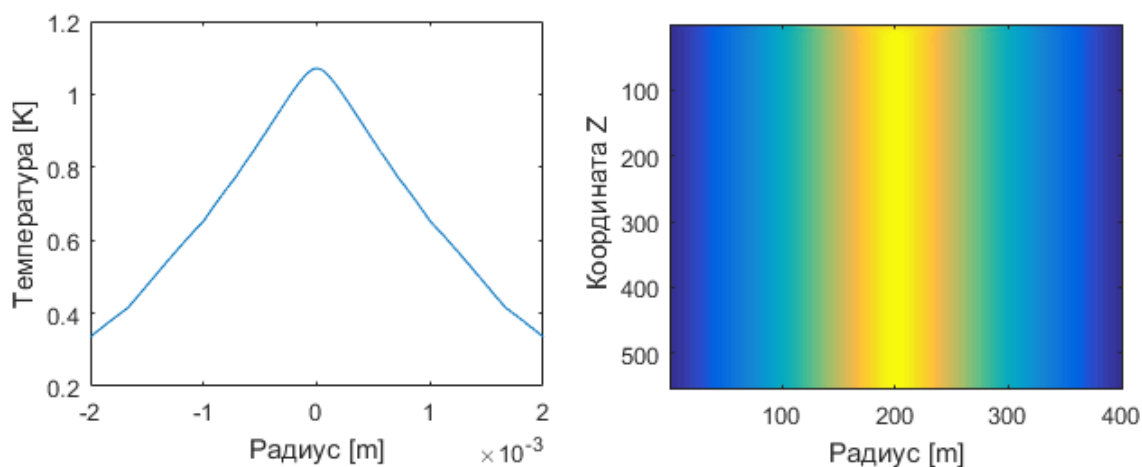


Рисунок. Зависимость температуры образца в зависимости от радиальной координаты

Заключение. В работе проведено исследование механизмов влияния ТГц излучения на биологические объекты. Определены параметры ТГц излучения, необходимые для возникновения тепловых эффектов. Было показано, что для нагрева жидкости на 1 градус необходим источник со следующими параметрами: мощность излучения 5 мВт, радиус пучка 2 мм и частота 0,1 ТГц.

Разработанный программный пакет может быть использован для обработки результатов и подготовки к проведению реальных экспериментов, а именно оценки теплового воздействия ТГц излучения с заданными характеристиками на биологические объекты. Также он позволяет рассчитать необходимые значения параметров источника излучения, необходимые для получения реакции апоптоза раковых клеток.

Литература

1. Ковалев А.А., Венедиктова Д.Ю. Оценка эффективности комплексной телемедицинской системы «Паспорт кожи» в диагностике меланомы кожи // Смоленский медицинский альманах. – 2018. – № 1. – С. 153–155.
2. Simões M., Sousa J., Pais A. Skin cancer and new treatment perspectives: A review // *Cancer Letters*. – 2015. – № 357(1). – P. 8–42.
3. Apalla Z. Skin Cancer: Epidemiology, Disease Burden, Pathophysiology, Diagnosis, and Therapeutic Approaches // *Dermatology and Therapy*. – 2017. – № 7. – P. 5–19.
4. Горячковская Т.Н., Константинова С.Г., Мещерякова И.А., Банникова С.В. Исследование влияния электромагнитного излучения терагерцового диапазона на протеом экстремофильной археи *Haloquadratum walsbyi* // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2016. – № 20(6). – С. 869–875.
5. Borovkova M. Investigation of terahertz radiation influence on rat glial cells // *Biomedical Optics Express: Optical Society of America*. – 2017. – V. 8. – № 1. – P. 273–280.
6. Geyko I.A., Smolyanskaya O.A., Sulatsky M.I., Parakhuda S.E., Sedykh E.A., Odlyanitskiy E.L., Khodzitsky M.K., Zabolotniy A.G. Impact of terahertz radiation on the epithelialization rate of scarified cornea // *Progress in Biomedical Optics and Imaging*. – 2015. – P. 95420E.
7. Borovkova M. Terahertz time-domain spectroscopy for non-invasive assessment of water content in biological samples // *Biomedical Optics Express*. – 2018. – V. 9. – P. 2266–2276.
8. Гареев Г.З., Лучинин В.В. Применение ТГц-излучения для обеспечения жизнедеятельности человека // Междисциплинарная платформа «Биотехносфера». – 2014. – № 6(36). – С. 71–79.
9. Mattsson M.-O., Simkó M., Zeni O. Is there a Biological Basis for Therapeutic Applications of Millimetre Waves and THz Waves // *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. – 2018. – V. 39. – № 9. – P. 863–878.
10. Fëdorov D., Serdyukov S., Cherkasova O.P. The influence of terahertz radiation on the cell's genetic apparatus // *Journal of Optical Technology: Optical Society of America*. – 2017. – V. 8(84). – P. 509–514.
11. Свистунов А.А., Цымбал А.А., Литвицкий П.Ф., Будник И.А. Экспериментальное и клиническое обоснование применения электромагнитных волн терагерцового диапазона на частотах излучения и поглощения оксида азота и кислорода при различных формах патологии // Актуальные вопросы патофизиологии. Вестник РАМН. – 2017. – № 72(5). – С. 365–374.
12. Баграев Н.Т., Клячкин Л.Е., Маляренко А.М., Новиков Б.А. Применение кремниевых источников терагерцового излучения в медицине // Биотехносфера. Клиническая медицина. – 2015. – № 5(41). – С. 64–79.
13. Franchini V., Ceccuzzi S., Doria A., Gallerano G.P., Giovenale E. Biological Effects of 25 to 150 GHz Radiation After In Vitro Exposure of Human Fibroblasts: a Comparison of Experimental Results // *Springer Nature*. – 2018. – № 39. – P. 899–911.
14. Clothier R.H., Bourne N. Effects of THz exposure on human primary keratinocyte differentiation and viability // *Journal of Biological Physics*. – 2003. – V. 29. – P. 179–185.
15. Bock J., Fukuyo Y., Kang S. Mammalian stem cells reprogramming in response to terahertz radiation // *PLoS ONE*. – 2010. – V. 5. – № 12. – P. 15806.
16. Titova L.V., Ayesheshim A.K., Golubov A. Intense picosecond THz pulses alter gene expression in human skin tissue in vivo // *Proceedings of SPIE*. – 2013. – V. 8585. – P. 85850 Q 1–10.

17. Titova L.V., Ayesheshim A.K., Golubov A. Intense THz pulses cause H2AX phosphorylation and activate DNA damage response in human skin tissue // Biomedical Optics Express. – 2013. – V. 4. – № 4. – P. 559–568.
18. Son J.-H. Terahertz Biomedical Science & Technology. – CRC Press, 2014. – 377 p.
19. Torben T.L.K., Withayachumnankul W., Uhd Jepsen P., Abbott D. Modeling terahertz heating effects on water // Optics Express. – 2010. – V. 18. – № 5. – P. 4727–4739.

УДК 535.341, 539.213

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ
ХРОМА****Агафонова Д.А.¹, Зырянова К.С.¹****Научный руководитель – к.ф.-м.н. Бабкина А.Н.¹**¹Университет ИТМО

Работа посвящена исследованиям люминесцентных свойств щелочноалюмоборатных стекол, легированных ионами хрома. Было синтезировано стекло, с различным содержанием хрома в нем, измерены спектры поглощения и люминесценции стекла после проведения термической обработки. Были получены значения абсолютного квантового выхода и времени жизни люминесценции хромосодержащих стекол.

Ключевые слова: боратное стекло, хром, люминесценция, время жизни люминесценции, квантовый выход.

Введение. Наноразмерные кристаллы, которые содержат примесные ионы переходных металлов, с точки зрения оптических свойств представляют особый интерес. Такие объекты могут быть получены в стеклообразных матрицах. В данных исследованиях применялся метод их получения, основанный на контролируемой нуклеации нанокристаллов в матрице стекла, путем изотермической обработки стекла при определенных температурах [1].

Создание новых материалов, активированных люминесцентными центрами, необходимо для расширения диапазона работы эффективных волоконных усилителей и лазеров в видимую область спектра (600–750 нм). На данный момент эту область спектра покрывают рабочие диапазоны твердотельных лазеров, активная среда которых представляет собой либо кристалл Ti: сапфир, либо кристаллы, активированные ионами хрома, такие как рубин и alexandrit. Но в связи с дороговизной сырья и сложной технологией создания актуальной задачей сейчас является получения их аналогов, которыми могут являться стекла, легированные ионами хрома. Предпринимаются попытки создания волоконной активной лазерной среды для этой области.

На данный момент ионы трехвалентного хрома активно используются для создания красных и белых кристаллических люминофоров [2]. Основное преимущество именно ионов хрома заключается в большом времени жизни флуоресценции при условии нахождения хрома в высоко симметричном кристаллическом окружении. Также излучение красной области видимого спектра (600–800 нм) активно используется в косметологической медицине и дерматологии.

Методика исследования. Анализ и разработка составов боратных стекол с хромом основана на уже имеющихся данных об областях стеклообразования данных систем. Синтез стекол состава $12,5\text{K}_2\text{O}-12,5\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих разную концентрацию ионов хрома, производился в лабораторной высокотемпературной печи фирмы Gego при температуре 1400°C с использованием корундовых тиглей. В ходе синтеза расплав стекла был перемешан с помощью платиновородиевой мешалки. Активация стекол ионами хрома происходила в процессе синтеза стекол, путем введения оксида Cr_2O_3 . В стекла вводились соединения сурьмы (1 мол% Sb_2O_3) и фтора (2,2 мол% $(\text{NH}_4)\text{HF}_3$) для улучшения условий образования нанокристаллов хрома. Отжиг стекла производился при температуре порядка $350-400^\circ\text{C}$. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Lambda 650 в диапазоне 300–850 нм, с шагом 0,1 нм и временем интеграции 1 с. Абсолютный квантовый выход и спектры люминесценции были измерены на установке Absolute PL Quantum Yield Measurement

System (фирма Hamamatsu), включающей в себя ксеноновую лампу, интегрирующую сферу, спектрометр и монохроматор. Кривые затухания в максимуме полосы люминесценции были измерены на установке, состоящей из импульсного лазера с длиной волны 532 нм, возбуждающий люминесценцию в образце, сигнал от которого регистрируется приемником, и на осциллографе наблюдается кривая затухания люминесценции.

Результаты. В результате термообработки в матрице стекол выделилась кристаллическая фаза $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$, стекла стали иметь розоватый оттенок [1]. Средний размер кристаллических частиц составил порядка 15–25 нм.

Спектры поглощения стекол, полученных после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых расположена в области 610 нм, имеющая типичные признаки полосы поглощения ионов Cr^{3+} , которая соответствует переходу ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{F}_2$, а вторая в области 420 нм, соответствующая высокоэнергетическому переходу ионов $\text{Cr}^{3+}-{}^4\text{A}_2-{}^4\text{F}_1$ [3]. После проведения термообработки при температуре 600°C произошел коротковолновый сдвиг максимумов полос поглощения, один из которых расположен в области 540 нм, а второй находится в области 405 нм. С увеличением концентрации хрома в стекле, интенсивность полос увеличивается.

В спектре люминесценции термообработанных образцов, представленных на рис. 1, проявляется три полосы с максимумами на 685 нм, 700 нм и 715 нм при возбуждении излучением лазера с $\lambda=532$ нм. Отчетливо видно, что интенсивность люминесценции в области 700 нм с увеличением концентрации хрома возрастает. Это можно объяснить увеличением концентрации люминесцирующих центров в исследуемых стеклах. Именно в области 700 нм спектра расположены R-линии объемных кристаллов, активированных трехвалентным хромом, соответствующие переходам ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ [4].

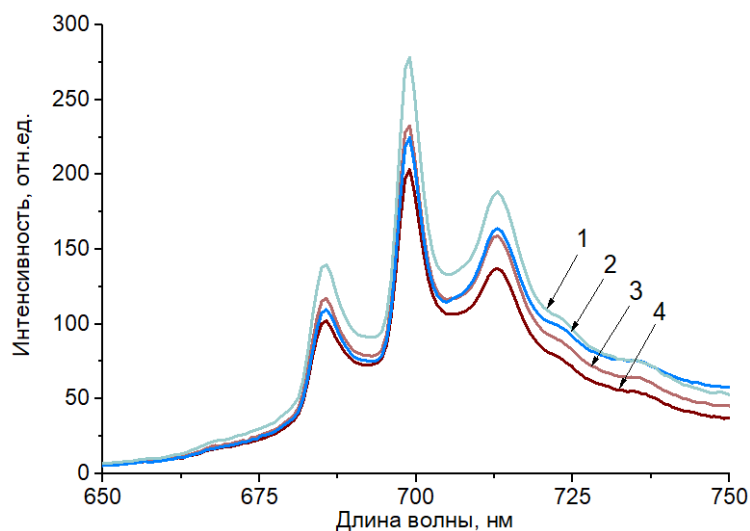


Рис. 1. Спектры люминесценции боратных стекол после термообработки при $T=600^\circ\text{C}$ (2 ч) с разными концентрациями хрома: 1 – 0,1; 2 – 0,05; 3 – 0,025 и 4 – 0,01 мол%

В ходе исследований была получена зависимость времени жизни люминесценции от концентрации ионов хрома в стекле в трех полосах люминесценции стекла. Из рис. 2 следует, что при увеличении содержания хрома в стекле от 0,025 до 0,1 мол% происходит уменьшение времени жизни. Как можно заметить из табл. 1, значения квантового выхода, начиная с 0,05 мол% хрома в стекле, также, как и значения времени жизни люминесценции, уменьшаются при увеличении концентрации люминесцирующих центров. Уменьшение квантового выхода и значений времени затухания можно объяснить явлением концентрационного тушения люминесценции.

Это явление связано с тем, что при увеличении концентрации люминесцирующих центров возбуждения начинают мигрировать по ансамблю центров. Миграция доставляет возбуждения к тем центрам, которые находятся вблизи «тушителей» люминесценции и, следовательно, увеличивается вероятность безызлучательных переходов с участием тушителей.

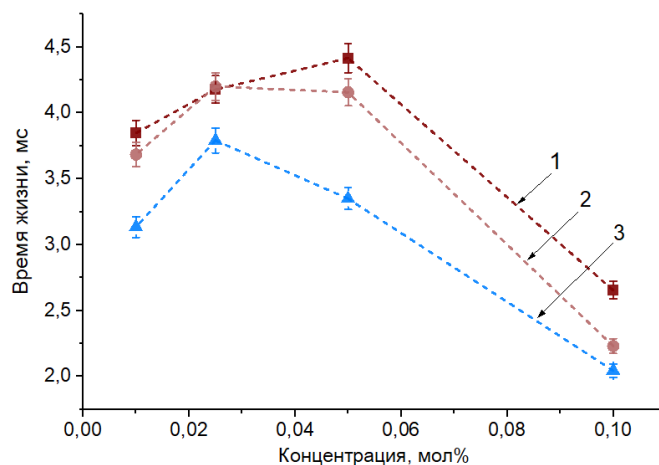


Рис. 2. Время жизни люминесценции боратных стекол с разной концентрацией хрома после термообработки при $T=600^{\circ}\text{C}$ (2 ч) на соответствующих длинах волн: 1 – 685 нм; 2 – 700 нм; 3 – 715 нм. Линии, соединяющие точки, представлены для лучшей визуализации результатов

Таблица 1. Абсолютный квантовый выход стекол с разной концентрацией хрома после термообработки при $T=600^{\circ}\text{C}$ в течении двух часов

Концентрация Cr_2O_3 , мол%	Абсолютный квантовый выход, %
0,01	28,6
0,025	29,1
0,05	30,1
0,1	23,1

Для стекла с концентрацией хрома 0,025 моль% было проведено исследование влияния параметров первичной и вторичной изотермической обработки на люминесцентные характеристики материала.

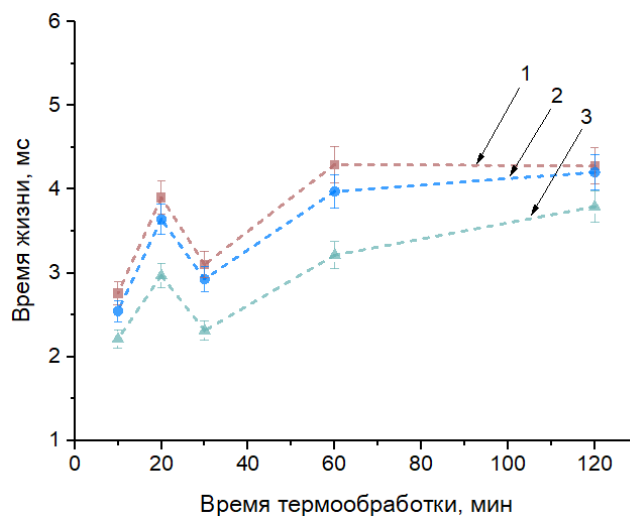


Рис. 3. Время жизни люминесценции боратного стекла с концентрацией хрома 0,025 мол% после термообработки при $T=600^{\circ}\text{C}$ разной длительности для разных полос люминесценции с максимумами на: 1 – 685 нм; 2 – 700 нм; 3 – 715 нм. Линии, соединяющие точки, представлены для лучшей визуализации результатов

Отдельные образцы были термообработаны в муфельной печи при температуре 600°C. С увеличением времени термообработки образца интенсивность люминесценции возрастает. При длительности термической обработки равной 30 мин значения времени жизни люминесценции уменьшаются (рис. 3), как и значения квантового выхода, представленных в табл. 2. Предполагаем, что это связано с неоднородностью стекла, вызванной плохим промешиванием состава во время синтеза. В данном случае квантовый выход и время жизни люминесценции зависит от доли ионов хрома, вошедших в кристаллическую фазу, от общего числа ионов.

Таблица 2. Абсолютный квантовый выход стекла с концентрацией хрома 0,025 моль% после термообработки при T=600°C разной длительности

Длительность термообработки, мин	Абсолютный квантовый выход, %
10	14,4
20	27,2
30	23,2
60	29,0
120	29,1

Также были измерены спектры люминесценции образцов после термической обработки при разных температурах в течение двух часов. С увеличением температуры термообработки интенсивность люминесценции возрастает, как и значения времени жизни люминесценции, представленные на рис. 4.

Таблица 3. Абсолютный квантовый выход стекла с концентрацией хрома 0,025 моль% после термообработки в течение 2 ч при разной температуре

Температура ТО, °C	Абсолютный квантовый выход, %
540	14,1
570	31,8
590	37,1
600	45,3
700	48,8

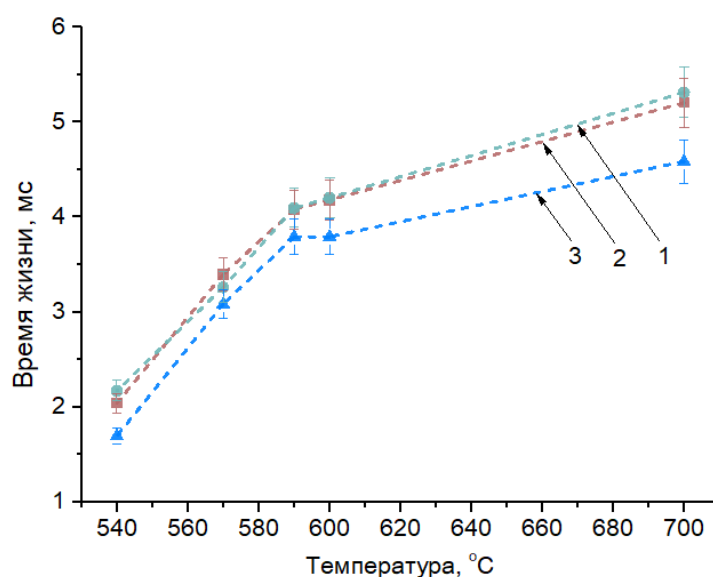


Рис. 4. Время жизни люминесценции боратного стекла с концентрацией хрома 0,025 мол% после термообработки в течение 2 ч при разных температурах для трех разных полос люминесценции: 1 – 700 нм; 2 – 685 нм; 3 – 715 нм. Линии, соединяющие точки, представлены для лучшей визуализации результатов

Данные, приведенные в табл. 3, демонстрируют, что квантовый выход люминесценции стекол растет с увеличением температуры термообработки. Очевидно, что квантовый выход, как и в предыдущем случае, зависит от концентрации ионов хрома, которые вошли в кристаллическую фазу.

Заключение. В ходе исследований были синтезированы щелочноалюмооборатные стекла с разной концентрацией ионов хрома. В результате последующих проведенных одно- и двухстадийных изотермических обработок выше температуры кристаллизации нанофазы в матрице стекла были выделены кристаллы типа $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$. Для образцов исходного и термообработанного стекла были получены спектры поглощения, содержащие две полосы поглощения, которые сдвигаются в коротковолновую область после проведения термической обработки. Измерены спектры люминесценции термообработанных стекол, которые оказались схожими с люминесценцией кристалла рубина в области R-линий. Максимальное значение квантового выхода, соответствующее концентрации хрома в стекле 0,025 мол%, составляет 30%. Были измерены кривые затухания люминесценции хромсодержащих стекол и получена концентрационная зависимость времени жизни люминесценции ионов хрома в стекле. При увеличении концентрации хрома происходит уменьшение квантового выхода и времени жизни люминесценции, что вызвано концентрационным тушением.

Для состава стекла, концентрация ионов хрома которого составляет 0,025 мол%, было проведено исследование влияния параметров изотермической обработки на люминесцентные характеристики материала. При увеличении температуры и длительности термообработки концентрация ионов хрома, вошедших в кристаллическую фазу, увеличивается, что приводит к увеличению значений времени жизни люминесценции и абсолютного квантового выхода.

Литература

1. Бабкина А.Н., Горбачев А.Д., Зырянова К.С., Никоноров Н.В. Исследование влияния окиси лития на спектральные свойства калиевоалюмооборатных стекол, активированных ионами хрома // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 3. – С. 337–343.
2. Aizawa H. Fibre-optic thermometer using sensor materials with long fluorescence lifetime // Meas. Sci. Technol. – 2004. – V. 15. – № 8. – P. 1484–1489.
3. Koepeke C., Wiśniewski K., Grinberg M., Beall G.H. Excited state absorption in the gahnite glass ceramics and its parent glass doped with chromium // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 1998. – V. 54. – № 11. – P. 1725–1734.
4. Кулинкин А.Б., Феофилов С.П., Захарченя Р.И. Люминесценция примесных 3d- и 4f-ионов в различных кристаллических формах Al_2O_3 // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 5. – С. 835–838.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ФОСФАТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМААлхлеф А.¹, Колобкова Е.В.¹Научный руководитель – д.хим.н., профессор Колобкова Е.В.¹¹Университет ИТМО

В работе разработана серия новых фторофосфатных стекол с малыми добавками фосфатов и различным содержанием Nd^{3+} . Представлена зависимость оптических абсорбционных и эмиссионных свойств от концентрации активатора для концентраций от $1,0 \times 10^{20}$ до $1,0 \times 10^{21}$ ион/см³. Используя теорию Джадда–Офельта (Д-О), параметры интенсивности Ω_i ($t=2$; 4; 6) получены для всех исследованных стекол. Радиационное время жизни, квантовый выход и нелинейный показатель преломления n_2 были получены. Спектры стимулированного испускания перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ рассчитаны на основании радиационного времени жизни, полученного по теории Д-О. Расчеты, проводились по двум методам: по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга и модифицированному методу соответствия. Проведен анализ кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ в зависимости от концентрации активатора. Был сделан вывод, что настоящее фторофосфатное стекло с малыми добавками фосфатов является перспективным материалом для лазерных применений.

Ключевые слова: фторофосфатные стекла, лазерные стекла, параметры Джадда–Офельта, радиационное время жизни, квантовый выход.

Введение. Фторофосфатные стекла были предметом многочисленных исследований [1–3]. Среди различных стекол, фторофосфатные стекла считаются важными матрицами, которые имеют низкую энергию фононов и высокую концентрацию легированных редкоземельных ионов (РЗИ). Их физические свойства – высокая прозрачность и низкая энергия фононов – делают их привлекательными материалами для оптических применений [2–6].

Эти стекла были рассмотрены, как альтернатива применяемых на сегодняшний день волоконных усилителей, в рамках телекоммуникационных технологий, где силикатные волокна достигли своих пределов. Фторофосфатные стекла являются перспективными материалами для работы в среднем инфракрасном диапазоне более 2,0 мкм и в качестве активных волокон, для которых требуется низкая энергия фононов [2–6].

Переходы ионов Nd^{3+} интересны для нескольких применений. Излучение на 1,09 мкм используется в волоконной оптике и оптических усилителях для телекоммуникаций [2, 7]. Также было замечено, что фторофосфатные стекла, активированные Nd^{3+} , позволяют получать относительно более короткие импульсы, чем чистые фосфатные стекла. Эта характеристика была приписана более высокой степени неоднородного уширения линий во фторофосфатных стеклах [7]. Благодаря комплексу преимуществ фторофосфатные стекла, представляют одну из лучших потенциальных матриц для лазерных применений.

Однако большая часть исследованных фторофосфатных стекол содержит 10–20 мол.% фосфатов, что приводит к увеличению концентрации ОН-групп в стекле и появлению полос поглощения в спектральной области выше 3,0 мкм за счет фосфатной компоненты в сетке стекла. Снижение концентрации фосфатов ниже 5,0 мол.% резко снижает концентрацию ОН-групп и среднюю плотность колебательных состояний Джадда–Офельта (Д-О), которые ограничивают пропускание в спектральном диапазоне 2,0–5,0 мкм.

Объект исследования и методика эксперимента. Химический состав используемых стекол: $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-xNdF}_3$ где $x=0,5; 1; 2; 5$ моль.%. Несмотря на низкую концентрацию фосфатов, изученные стекла обладают высокой стабильностью к кристаллизации и могут быть синтезированы в больших объемах.

Химически чистые исходные материалы и NdF_3 (материалы спектра) выше 99,99% чистоты были использованы для синтеза. Исходные компоненты стекол были взвешены с точностью 0,001% и тщательно перемешаны. Сырье плавил в закрытом стекловидном углеродном тигле в Ar -атмосфере при температуре 1000–1050°C, закаленные образцы отжигали при температуре стеклования $T_g=450^\circ\text{C}$ для снятия внутренних напряжений. Остаточное напряжение исследовали с помощью полярископа.

Плотность стекол определили гидростатическим взвешиванием с точностью 10^{-3} г/см³. Показатель преломления измеряли с помощью рефрактометра Аббе IRF-454 BM, работающего на линиях спектра F, D, C. Спектры поглощения при комнатной температуре были записаны в диапазоне 300–900 нм с помощью спектрофотометра (Lambda 650 фирмы Perkin-Elmer) и в диапазоне 5000–1000 см⁻¹ с помощью (Bruker Alpha). Спектры излучения получены путем возбуждения образцов излучением твердотельного лазера мощностью 1 Вт на длине волны 457 нм. Спектр люминесценции регистрировался в диапазоне 800–1500 нм с помощью монохроматора Spectra Pro 300i от Acton Research Corporation через фотоприемник InGaAs-ID-441. Время жизни возбужденного состояния определялось с помощью лазера Nd:YAG с модуляцией добротности (LQ 529B фирмы Solar Laser) с длиной волны излучения 532 нм и длительностью импульсов около 15 нс. Кривые затухания люминесценции регистрировались с помощью цифрового запоминающего осциллографа Infinium HP54830 фирмы Agilent Technologies.

Результаты и обсуждение. Для редкоземельного иона одним из основных тушителей люминесценции являются гидроксильные (ОН-) группы [8–10]. Спектр поглощения в ИК диапазоне, приведенный на рис. 1, а, указывает на отсутствие этих групп в используемых стеклах. Наличие этих групп в стекле можно оценить по полосе поглощения в районе 3300 см⁻¹.

Параметры интенсивности Д-О рассчитывались с использованием спектров поглощения (рис. 1, б) для различных концентраций Nd^{3+} . В табл. 1 представлены полученные параметры Д-О и параметры спектроскопического качества исследуемых стекол.

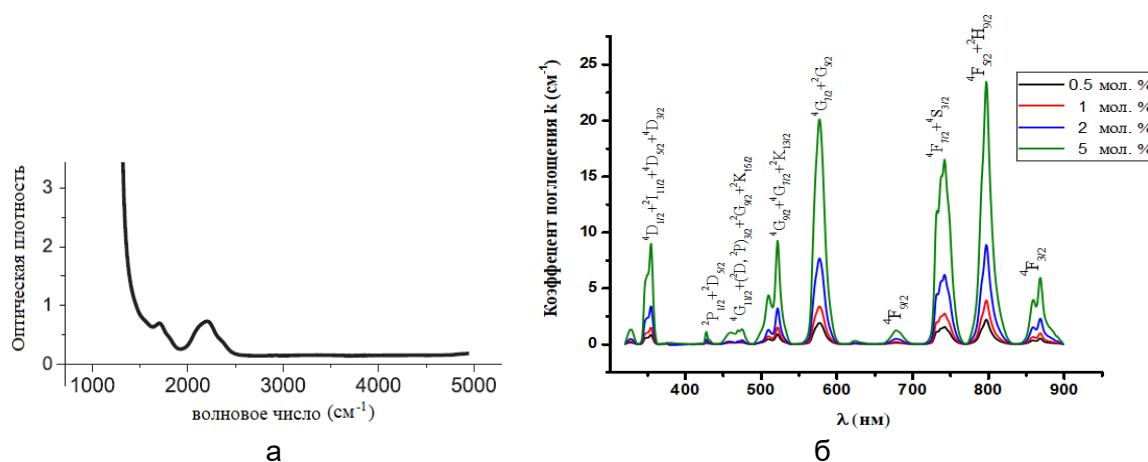


Таблица 1. Параметры Джадда–Офельта

Молярная концентрация	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	2,092	1,883	2,1832	2,169
$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	3,396	2,983	3,3458	3,743
$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	5,173	4,594	5,2069	5,643
$\chi = \Omega_4 / \Omega_6$	0,657	0,649	0,643	0,663

Одним из преимуществ фторофосфатного стекла, активированного Nd^{3+} , является его низкий нелинейный показатель преломления n_2 . Нелинейный показатель преломления n_2 можно определить следующим соотношением:

$$n_2[\text{СГСЭ}] = K(n_d - 1)(n_d^2 - 2)^2 / v_d [1,517 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)v_d / 6n_d]^{1/2}, \quad (1)$$

где c , n_d и v_d – скорость света, линейный показатель преломления и коэффициент Аббе, соответственно. Значение K является эмпирическим фактором, который может быть постоянным. В этой работе $K=70 \cdot 10^{-13}$ СГСЭ использовалось для оценки n_2 , поскольку основными компонентами являются фториды (Mg , Ca , Sr , BaF_2) [11], а $v_d \sim 95$ для всех концентраций Nd^{3+} . Нелинейный показатель преломления (n_2) для исследуемых стекол составлял $\sim 2-2,5 \cdot 10^{-15}$.

Используя параметры Д-О были рассчитаны вероятность спонтанного излучения с возбужденного уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ и коэффициенты ветвления как показано в табл. 2. На рис. 2, а представлен спектр люминесценции ионов Nd^{3+} с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$. Коэффициенты ветвления люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$, рассчитанные по Д-О весьма близки к экспериментально полученным значениям.

Таблица 2. Вероятность спонтанного излучения и коэффициент ветвления для образца 0,5 мол. %

0,5 мол. %	$\bar{\lambda}(\text{nm})$	$A(J-J_0) (s^{-1})$	$\beta(J-J_0)$
${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$	899	711	35,4%
${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$	1052,5	1069	53,2%
${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$	1321,5	228	11,4%

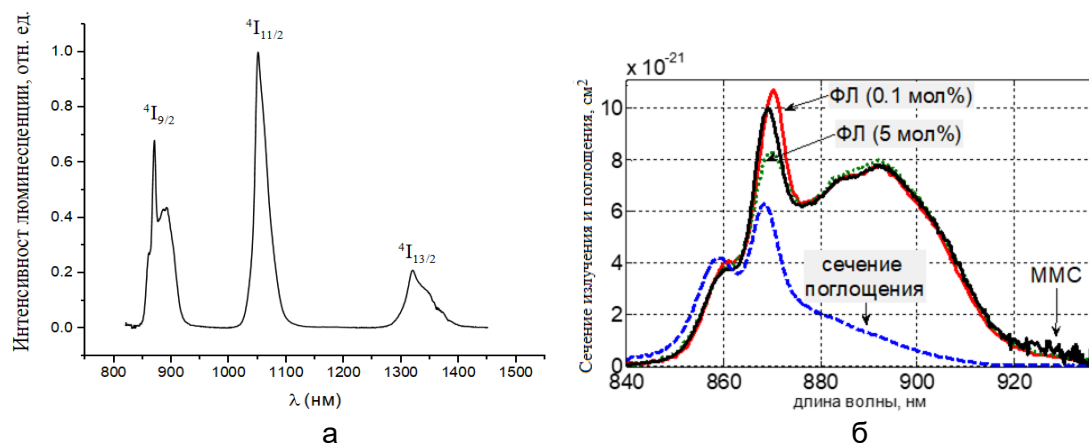


Рис. 2. Спектр люминесценции возбужденного уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ (а); спектры сечения поглощения ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ и испускания ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ рассчитанные по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга и модифицированному методу соответствия для стекол с различным содержанием NdF_3 (б)

Переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ является квази-трехуровневым, что приводит в общем случае к перепоглощению люминесценции и, следовательно, к искажению спектра испускания рассчитанному по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга (ФЛ). В этом случае можно воспользоваться теорией модифицированного метода соответствия (ММС), которая

свободна от влияния перепоглощения. На рис. 2, б представлены спектры сечений стимулированного испускания, рассчитанные по формуле ФЛ и ММС [12].

При исследовании кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ был установлен неэкспоненциальный характер затухания люминесценции при большом содержании фторида неодима в исходной смеси для приготовления стекла (рис. 3, а).

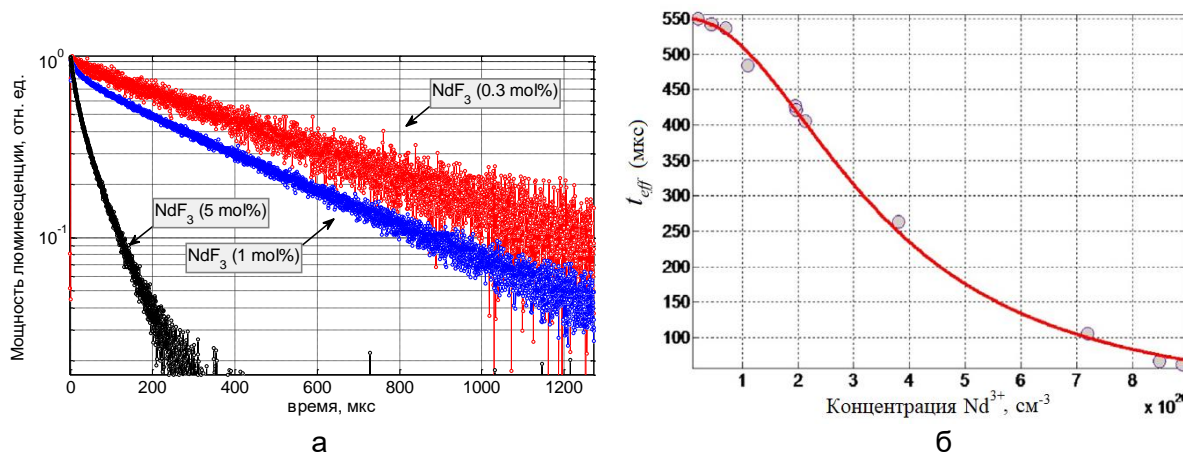


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ для образцов стекла с различным содержанием NdF₃ (а); концентрационная зависимость эффективного времени затухания люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (б)

Неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции связывается с переносом энергии от донора (возбужденного иона Nd³⁺ на уровне ${}^4F_{3/2}$) к акцептору (невозбужденному иону Nd³⁺ на нижнем уровне ${}^4I_{9/2}$). Донор-акцепторное (Д-А) взаимодействие осуществляется по кросс-релаксационному механизму по схеме ${}^4F_{3/2} + {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4I_{15/2}$ [13].

Концентрационная зависимость эффективного времени затухания люминесценции, которое может быть определено как [14]:

$$t_{eff} = \int tI(t)dt / \int I(t)dt . \quad (2)$$

Аппроксимация экспериментальной кривой затухания люминесценции на рис. 3, б проводилась по формуле:

$$t_{eff}(N) = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{N_0}\right)^p}, \quad (3)$$

где τ_0 – время жизни возбужденного уровня; N_0 – критическая концентрация, при которой время уменьшается в два раза по сравнению с τ_0 .

Оказалось, что для исследованных стекол $\tau_0=550$ мкс и $N_0=3,48 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $p=2,065$. Значение p близко к 2,0 и это указывает на диполь-дипольный механизм Д-А взаимодействия.

Заключение. Исследованные фторофосфатные стекла имеют ряд преимуществ по сравнению с другими оптическими матрицами. Преимущества включают высокий квантовый выход (55–95%), высокие радиационные (~550 мкс) и экспериментальные (500–400 мкс) времена жизни, коэффициенты ветвления (около 55%) и эффективные ширины полосы (34 нм) для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, Особого внимания заслуживают низкие показатели преломления $n_d(1,44-1,445)$ и $n_2 \sim 2 \times 10^{-15}$.

Анализ кинетики люминесценции в зависимости от концентрации активатора позволил определить диапазон оптимальных концентраций фторида неодима – до 2 моль.%. Мы предполагаем, что редкоземельные ионы в этих стеклах имеют преимущественно фторидное окружение, а введение фосфатов приводит к искажению

фторидной сетки и появлению большого числа неэквивалентных положений активатора, что приводит к уширению оптических спектров, как в фторофосфатных стеклах с более высокой концентрацией фосфатов. Эти стекла перспективны для лазерных применений.

Литература

1. Gan F. Optical properties of fluoride glasses: a review // *J. Non-Cryst.* – 1995. – V. 184. – P. 9–20.
2. Tanabe S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication // *Comptes Rendus Chimie.* – 2002. – V. 5. – № 12. – P. 815–824.
3. Stevenson J.A., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M. Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass–ceramics // *J. Fluor. Chem.* – 2011. – V. 132. – № 12. – P. 1165–1173.
4. Pang F., Sun X., Guo H., Yan J., Wang J., Zeng X., Chen Z., Wang T. A PbS quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave // *Opt. Exp.* – 2010. – V. 18. – № 13. – P. 14024–14030.
5. Mortier M., Goldner P., Feron P., Stephan G.M., Xu H. New fluoride glasses for laser applications // *J. Non-Cryst.* – 2003. – V. 326–327. – P. 505–509.
6. Nazabal V., Poulain M., Olivier M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J.-L., Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J.L. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications // *J. Fluor. Chem.* – 2012. – V. 134. – P. 18–23.
7. Kopf D., Kartner F.X., Keller U., Weingarten K.J. Diode-pumped mode-locked Nd:glass lasers with an antiresonant Fabry–Perot saturable absorber // *Opt. Lett.* – 1995. – V. 20. – № 10. – P. 1169–1171.
8. Асеев В.А., Ульяшенко А.М., Никоноров Н.В., Пржеvusкий А.К., Федоров Ю.К. Спектрально-люминесцентные свойства метафосфата иттербия, активированного ионами эрбия // *Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО.* – 2005. – № 18. – С. 180–185.
9. Balakrishnaiah R., Vijaya R., Babu P., Jayasankar C.K., Reddy M.L.P. Characterization of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses for red emission // *J. Non-Cryst.* – 2007. – V. 353. – № 13–15. – P. 1397–1401.
10. Aseev V.A., Nikonorov N.V., Chukharev A.V., Rokhmin A.S., Przhevuskii A.K. Measuring the gain/loss spectra in high-concentration ytterbium-erbium-doped laser glasses // *J. Opt. Technol.* – 2003. – V. 70. – № 11. – P. 778–781.
11. Boling N.L., Glass A.J., Owyong A. Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1978. – V. 14. – № 8. – P. 601–608.
12. Kolobkova E.V., Alkhlef A., Dinh B.M., Yasukevich A.S., Dernovich O.P., Kuleshov N.V., Nikonorov N. Spectral properties of Nd^{3+} ions in the new fluoride glasses with small additives of the phosphates // *J. of Luminescence.* – 2019. – V. 206. – № 1. – P. 523–529.
13. Digonnet M.J., Davis M.K., Pantell R.H. Rate equations for Clusters in Rare Earth-Doped Fibers // *Optical Fiber Technology.* – 1994. – V. 1. – № 1. – P. 48–58.
14. Andrade A.A., Pilla V., Lourenço S.A., Silva A.C.A., Dantas N.O. Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd^{3+} doped phosphate glass // *Chem. Phys. Letts.* – 2012. – V. 547. – P. 38–41.

УДК 535.8

ACRYLATE URETHANE COMPOSITES WITH CHALCOGENIDE NANOPARTICLES IN POROUS GLASSESAlkhalil G.¹Supervisor – Associate Professor, Burunkova J.A.¹¹ITMO University

Fabrication of light-sensitive acrylate urethane composites and porous glasses with chalcogenide nanoparticles, with aim to improve the amplitude-phase modulation characteristics of in-situ optically recorded photonic elements. Optical properties and structure of this new material were investigated.

Keywords: acrylate urethane composites, porous glasses, chalcogenide nanoparticles.

Introduction. Nanocomposite is a multiphase material where at least one of the phases has one dimension in the nanometer rang. In optics, nanocomposite materials usually consist of nanoparticles, nanocrystals or molecules, embedded in transparent framework [1]. For optical recording applications, usually light-sensitive composite is introduced into a rigid framework, and this can be implemented in two different ways. The first is forming the framework independently and then introducing the light-sensitive composite into the formed framework (e.g. porous glasses). The second way is forming the light-sensitive composite and the framework simultaneously (e.g. photopolymerizable nanocomposite).

Recently, composite materials based on chalcogenide glasses (ChG) represent an important and growing class of materials due to their promising physical and optical characteristics, and broad range of applications [2].

Inserting high refractive index chalcogenide glass nanoparticles to the porous glass may increase the modulation characteristics, as well as produce materials with high transparency, optical nonlinearity in the infrared spectral region [3]. The nm sizes of particles at comparatively low concentrations in a glass matrix ensure small scattering levels in VIS- IR spectral regions.

In this work we used nanoparticles of As₂S₃, As-Se chalcogenide glasses (refractive index in the VIS-NIR region is near 2.2) to create light-sensitive nanocomposites. Additional advantage of such material is the possibility to change the optical parameters of the inserted semiconductor chalcogenide glass particles (optical absorption edge and refractive index) by special illumination and annealing, that means the possibility to stimulate variation of final optical element parameters. The fabrication route of such nanocomposites is presented, and further work on structural investigations and measurements of optical recording parameters is on progress.

Materials used. Chalcogenide glasses As₂S₃, obtained by direct synthesis of high-purity elements in quartz ampules were used as components for nanocomposite fabrication. The dissolution of chalcogenide glasses was investigated in diethylamine (DEA), propylamine (PrA). Among the number of possible monomers as matrix, the next materials were selected and used: diurethane dimethacrylate, mixture of isomers (UDMA, ≥97%, Aldrich № 436909), Butyl acrylate, 2-phenoxyethyl acrylate (PEA, Aldrich № 408336-250ML), 2-Carboxyethyl acrylate.

Selected initiator for polymerization – bis (cyclopentadienyl) bis[2,6-difluoro-3-(1-pyrryl)phenyl]titanium (Irrq784, CAS № 125051-32-3) is sensitive up to 550 nm, so it may be used for photo-polymerization by green light of proper laser.

Methods. The technology, preparation of polymer-chalcogenide nanocomposite with new functional parameters was the principal task of our work. The first step is to fabricate chalcogenide glass nanoparticles (ChG NPs). We started with a most known and widely

investigated light-sensitive As₂S₃. As known, As₂S₃ is unstable in alkalines, dissociates roughly. The chemical stability and solubility of ChG in different solvents like *n*-propylamine and *n*-butylamine is softer as was investigated in [4]. According to their data, the chainy-layered structure of the glass is broken to amorphous fragments of As₂S₃ mostly at chalcogen bonds. NP dimension were roughly 2–10 nm large. The next step of the technology of ChG NPs consists of blending monomers with dissolved chalcogenides. The surface of ChG NPs in amine solutions may be stabilized due to the introduction of monomers, which possess necessary functional groups like -N-H or -O-H. Evaporation of the solvent results uniform stable nanocomposite, since the monomers not only form plastic polymer matrix but also modify the surface of ChG NPs preventing to a certain degree their aggregation. So, the selection of monomers was done considering the presence of functional groups, which may stabilize ChG NPs. UDMA was selected due to the presence of N-H groups, monomer PEA – the presence of phenyl ring and monomer AmAc – the presence of –N-(CH₃)₂ group.

Chalcogenide glass (7 wt% of monomer mixture), crushed to micro-nanometer size particles, was solved in 2 ml propylamine and 0.5 ml diethylamine. In the next step the monomer mixture was added to the solution by stirring the composite 1 hour. Irgacure 784 initiator in propylamine was added (4 wt% of monomer mixture).

Table. Nanocomposites obtained by chemical route

№	Monomer ratios [wt %]				Initiator Irq784 [wt %]	ChG [wt %]
	Butyl acrylate	UDMA	2-Carboxyethyl acrylate	PEA		
60	50	20	20	10	4%	–
61	50	20	20	10		7% As ₂ S ₃

To produce composites with chalcogenide nanoparticles in porous glasses, 4 pieces of porous glass were immersed for 10 days in a certain amount of monomer solution, presented in table. The glass pieces that were immersed in the solution n60 were already doped with As₂S₃ and dried. And the other two pieces that were immersed in the solution number 61 were pure porous glass.

Results and discussion. After impregnation, the resulting glass samples were homogeneous, transparent, bright yellow colored. The optical properties of this samples were investigated under irradiation with green laser 532 nm. In fig. 1 we notice how the sample N16 was polymerized and changed its transmittance under irradiation with green laser (25 mW/cm²) during 25 min. The resulting samples after irradiation were muddy white colored with low homogeneity, and after annealing their color changed to homogenous muddy bright yellow color which was darkened with further annealing. Optical transmission spectra of the sample N16 are presented in fig. 2.

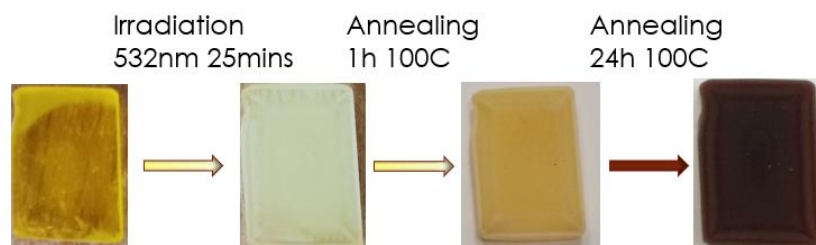


Fig. 1. Sample number 16 after irradiation and annealing

The color changing of the sample indicates the polymerization process of the sample under irradiation, and the darkening effect could be a result of changing in the structure of the chalcogenide nanoparticles inside the pores.

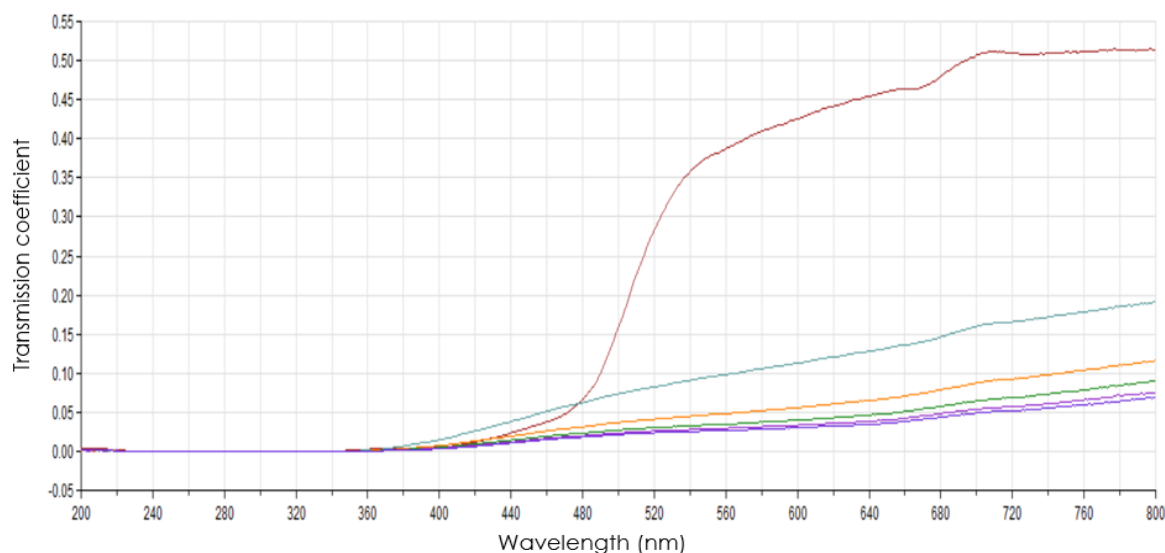


Fig. 2. Optical transmission spectra of the sample number 16 with thickness 2.2 mm (1) before and (2,3,4,5,6) after 15,30,45,60,75 minutes, of irradiation with green laser 532 nm 25 mW/cm²

Conclusion. The chemical fabrication route of acrylate monomer-chalcogenide nanocomposites doped in porous glasses were developed. These nanoparticles are intermixed to the selected monomer blend without aggregation due to the capping effects of NPs by monomers. Structural investigations and measurements of optical recording parameters will be performed in further research. The next step in our research will be investigate the possibility of recording phase-modulated volume holograms by green laser light that theoretically can be connected with mass-transport in monomers, diffusional redistribution of nanoparticles.

References

1. Naydenova I. Holograms – Recording Materials and Applications. – InTech, 2011. – 382 p.
2. Bockstaller M.R., Thomas E.L. Optical properties of polymer-based photonic nanocomposite materials // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – № 37. – P. 10017–10024.
3. Shpotyuk O.I., Kasperczyk J., Kityk I.V. Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous As₂S₃ // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – V. 215. – № 2-3. – P. 218–225.
4. Schnoes M.G. et al. Photopolymer-filled nanoporous glass as a dimensionally stable holographic recording medium // *Optics letters*. – 1999. – V. 24. – № 10. – P. 658–660.

УДК 535.3

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННОГО РОСТА НАНОЧАСТИЦ Ag/Au В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИТОВАндреева Я.М.¹, Варламов П.В.¹, Сергеев М.М.¹Научный руководитель – Ph.D Итина Т.Е.¹¹Университет ИТМО

В связи с потребностью в миниатюризации существующих устройств фотоники, разработка новых высокоточных подходов к созданию функциональных материалов является современной перспективной задачей. В данной работе представлены результаты исследования поведения наночастиц различных металлов, заключенных в диэлектрическую матрицу, под воздействием лазерного излучения. Использование лазерных методов обработки позволяет прецизионно управлять размерами, формой и составом наноструктур, и, таким образом, варьировать оптические свойства материала в микромасштабе. В работе рассмотрены процессы лазерной модификации структуры и свойств пористых пленок, полученных золь-гель методом и содержащих наночастицы металлов. Определены зависимости между режимами лазерного воздействия и оптическими свойствами полученных наноструктур.

Ключевые слова: золь-гель пленки, наночастицы, наноструктуры, композитные материалы, лазерная обработка, лазерные импульсы.

Введение. Композитные материалы в виде наночастиц металлов и их наноразмерных структур, расположенных в диэлектрической матрице, представляют интерес для исследований в области фотонных применений. Преимуществом подобных нанокompозитов становится возможность разработки материалов с новыми и подчас уникальными свойствами, необходимыми в устройствах фотоники. При этом селективная чувствительность таких материалов к лазерному излучению позволяет локально управлять их свойствами на стадии облучения. Изучение особенностей организации структур в виде наночастиц различных металлов, а также влияния лазерного излучения на их свойства, позволяют контролировать распределение наночастиц по объему диэлектрической матрицы, их размеры и форму. Результатом лазерного облучения, в частности, становится изменение спектральных характеристик композита, коррекция его люминесцентных и флуоресцентных свойств, стабилизация структуры и состава облученного материала.

Кроме того, процессы взаимодействия излучения оптического диапазона длин волн с наночастицами в таких матрицах также являются перспективным направлением исследований. С этой точки зрения изучение свойств золь-гель пленок, импрегнированных наночастицами различных металлов, открывает перспективы к созданию интегральных систем фотоники, работающих на микроуровне. Кроме того, появляется возможность коррекции параметров таких материалов в процессе изготовления систем.

В данной работе будут рассмотрены процессы диффузного роста наночастиц серебра и золота в составе композитного материала на основе тонких золь-гель пленок, а также изучение оптических свойств полученных материалов в зависимости от режимов лазерного воздействия.

Моделирование оптических свойств композитного материала. Особенностью оптических свойств композитов с содержанием наночастицы металлов является наличие плазмонного резонанса, который в видимом диапазоне длин волн наиболее ярко выражен для частиц благородных металлов. С учетом всех принятых условий и межзонных переходов диэлектрическая функция металлической наночастицы в общем виде принимает следующий вид [1]:

$$\varepsilon_{Me}(\omega, r_{NP}) = \varepsilon_{Bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\omega/\tau_{relax})} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(1/\tau_{relax} + 4v_F/3r_{NP})\omega}, \quad (1)$$

где ω_p – плазменная частота свободного электронного газа в частице; τ_{relax} – время релаксации свободных электронов; v_F – скорость Ферми; v_{NP} – доля металлической фазы в композите; ε_{Bulk} – диэлектрическая функция реального объемного металла, оптические постоянные для которой были взяты из работы [2].

Исходя из этого, эффективная диэлектрическая проницаемость композита с учетом объемной доли металлической фазы в нем v_{NP} описывалась следующим выражением

$$\varepsilon_{eff}(\omega, v_{NP}) = \varepsilon_m \left[1 - v_{NP} \int_0^1 \frac{g(u, v_{NP})}{\varepsilon_m / (\varepsilon_m - \varepsilon_{Me}(\omega)) - u} du \right], \quad (2)$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, оптические константы для определения которой были взяты из справочника [3]: $2\varepsilon_m(\text{SiO}_2)=4,26$; $2\varepsilon_m(\text{TiO}_2)=9,0$.

В действительности, функция спектральной плотности $g(u, v_{NP})$ разделяет эффекты удельного пространственного расположения металлической фазы и влияние ее диэлектрической функции, выраженное через соотношение $\varepsilon_m/(\varepsilon_m - \varepsilon_{Me})$. В соответствии с теорией Бергмана [4] в приближении Бруггемана функция спектральной плотности выражалась следующим образом [4]

$$(1 - v_{NP}) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + v_{NP} \frac{\varepsilon_{Me} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Me} + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (3)$$

$$g(u, v_{NP}) = \frac{3v_{NP} - 1}{2v_{NP}} \Phi(3v_{NP} - 1) \cdot \delta_+(u) + \frac{3}{4\pi v_{NP} u} \sqrt{[u - u_L(v_{NP})] \cdot [u_R(v_{NP}) - u]} \cdot \Phi[u - u_L(v_{NP})] \cdot \Phi[u_R(v_{NP}) - u], \quad (4)$$

$$u_{R/L} = \left(1 + v_{NP} \pm 2\sqrt{2v_{NP} - 2v_{NP}^2} \right) / 3,$$

где $\Phi(u)$ – функция Хевисайда, $\delta_+(u)$ – положительная дельта-функция. Следует отметить, что здесь речь идет о диэлектрической функции композита, где преимущественная часть наночастиц обладает одинаковым размером r_{NP} .

Эффективная диэлектрическая функция связана с показателем преломления n_{eff} и коэффициентом поглощения k_{eff} через следующие выражения [3]:

$$n_{eff}(\omega) = \text{Re} \sqrt{\varepsilon_{eff}(\omega)}, \quad (5)$$

$$k_{eff}(\omega) = \text{Im} \sqrt{\varepsilon_{eff}(\omega)}. \quad (6)$$

Лазерный синтез наночастиц Ag и Au в тонких пористых пленках. В качестве исходного материала в работе использовались тонкие ($h \sim 170 \pm 20$ нм) мезопористые пленки диоксида кремния и диоксида титана, нанесенные на предметное стекло К8. После нанесения пленки пропитывались в растворах солей драгоценных металлов для того, чтобы обеспечить равномерное распределение наночастиц по объему. На втором этапе для формирования металлических наночастиц, вещества в пропитывающем растворе подвергались химическому (для получения Au наночастиц), или фотохимическому (в случае наночастиц Ag) восстановлению. Таким образом, формировался тонкий композитный материал, содержащий металлические включения в виде малых ($d \leq 5$ нм) наночастиц, обеспечивающий начальное поглощение лазерного излучения.

Для инициирования процесса роста наночастиц в композитном материале использовались различные источники лазерного излучения. В случае с обработкой пленок, содержащих наночастицы серебра, использовался непрерывное излучение с длиной волны $\lambda = 450$ нм. Известно, что нитрат серебра I имеет ярко выраженные

фотохромные свойства [5], поэтому для формирования наночастиц в пленках, импрегнированных этой солью, может быть использован источник излучения ближнего УФ диапазона длин волн. Предварительно, были найдены пороговые значения плотности энергии, необходимые для роста наноструктур, а также предельные значения, приводящие к разрушению пленки. В результате лазерной обработки пленок в режиме сканирования с постоянной скоростью и различной энергией в импульсе были получены структуры, представленные на рис. 1.

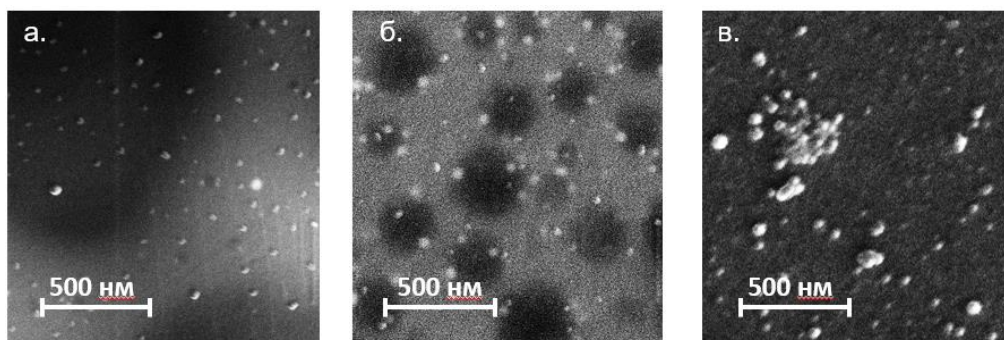


Рис. 1. СЭМ снимки наночастиц серебра в пленке SiO_2 , сформированных непрерывным излучением непрерывным лазером с длиной волны 450 нм, $V_{ск}=100$ мкм/с: $q=29,4$ кВт/см² (а); $q=38,2$ кВт/см² (б); $q=43$ кВт/см² (в)

Детальное рассмотрение структур методами электронной микроскопии показало, что при повышении плотности мощности излучения размер наночастиц в его составе увеличивается. По характеру роста наночастиц можно предположить, что их рост наночастиц в случае облучения на длине волны 450 нм может быть вызван комбинированным механизмом формирования структур: на начальном этапе лазерное излучение запускает фотохимическую реакцию восстановления ионов Ag^+ в композите до нейтральных атомов серебра, которые, обладая высокой подвижностью, за короткое время агломерируют в кластеры и малые наночастицы серебра. Так как действие лазерного излучения продолжается, происходит заметное резонансное поглощение на таких частицах, вследствие чего они объединяются в частицы большего размера. Повышение плотности мощности излучения может приводить к разрушению пленки вследствие того, что поле вблизи сформированных на первом этапе наночастиц может быть многократно усилено, приводя к резкому скачку температуры [6].

Модификацию структуры нанокompозитных пленок, содержащих в своем составе наночастицы Au проводили с помощью ультракоротких лазерных импульсов, так как при обработке такого материала непрерывным излучением наблюдалось скачкообразное неконтролируемое увеличение размера полученных частиц. В эксперименте использовалась вторая гармоника фемтосекундного твердотельного лазера с параметрами: $\lambda=532$ нм, $\tau\approx 180\text{--}190$ фс, $f=610$ кГц. В результате была выявлена характерная зависимость размера сформированных наночастиц от скорости сканирования, при этом плотность энергии излучения не оказывала такого резкого влияния на характер наночастиц (рис. 2).

Данный факт может быть связан с тем, что теплофизические характеристики наночастиц Au, а также скорость диффузии, существенно отличается от характеристик наночастиц Ag. Кроме того, первоначальное состояние композитного материала также различно, так как для случая с наночастицами Au объем всей металлической фазы находится в виде малых наночастиц, тогда как для случая с Ag характерно наличие наночастиц, атомов и ионов. Наличие атомов серебра, участвующих в термодиффузионном росте наночастиц, а также процесс окисления при температуре 200–360°C, препятствующая их росту, позволяют осуществлять более плавное

изменение оптических свойств композита. В случае с наночастицами золота, их рост может осуществляться только в случае коалесценции, т.е. слипанию двух частиц. При активации коалесценции происходит спонтанный рост размера наночастиц, что и становится причиной резкого изменения оптических свойств композита [7].

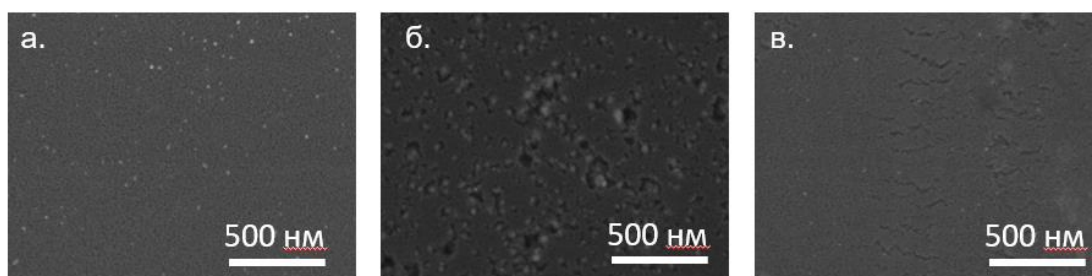


Рис. 2. СЭМ снимки наночастиц золота в пленке TiO_2 , сформированных ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 532 нм, $P_{av}=220$ мВт: необработанная пленка (а); $V_{ск}=0,160$ мм/с (б); $V_{ск}=1,6$ мм/с (в)

Оптические свойства нанокompозитных материалов. На ширину и положение пиков в спектрах пропускания оказывает влияние режим лазерного воздействия, который в данном случае определяется различиями в поглощении для излучения разных диапазонов длин волн. В случае если фотохимический механизм образования наночастиц является преобладающим, результат их формирования слабо зависит от плотности мощности лазерного излучения, так как связан только с энергией фотона. Однако, для случая облучения пленки с наночастицами лазерным излучением с длиной волны $\lambda=450$ нм обнаружено, что повышение оптической мощности приводит к изменению спектральных характеристик наноструктур (рис. 3).

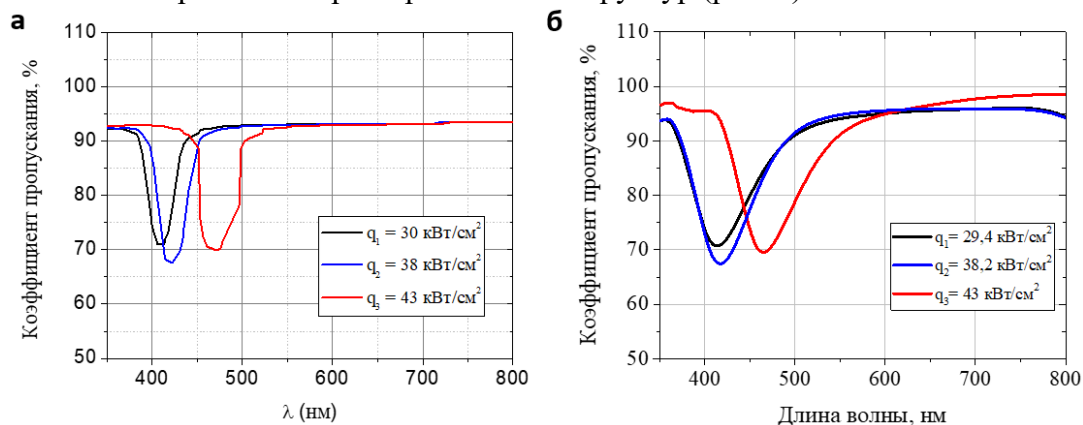


Рис. 3. Спектры поглощения пленок SiO_2 , насыщенных наночастицами серебра, после воздействия непрерывным лазерным излучением с длиной волны 450 нм, и скоростью сканирования $V_{ск}=100$ мкм/с: полученные по результатам моделирования (а); полученные по результатам экспериментальных измерений (б)

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с результатами численного моделирования. Наличие явно выраженных пиков в спектральном диапазоне 420–480 нм связано с наличием плазмонного резонанса на наночастицах Ag, находящихся в диэлектрической среде [8]. Смещение полосы поглощения в инфракрасную область при увеличении плотности мощности излучения связано с увеличением размеров наночастиц, что и наблюдалось при изучении обработанных образцов методами электронной микроскопии.

Таким образом, можно сделать вывод, что варьирование характеристиками лазерного воздействия позволяет управлять пропусканием композитных материалов, а за счет высокой локальности лазерного воздействия появляется возможность записи структур со сложной геометрией.

Заключение. Таким образом, в работе были рассмотрены процессы зарождения и роста наночастиц в композитных материалах различного состава. Были рассмотрены особенности механизмов лазерного синтеза наночастиц Ag и Au в пористых SiO₂ и TiO₂ матрицах. При описании процессов учитывались теплофизические и фотохимические механизмы образования и роста наночастиц в области лазерного воздействия. Также было определено влияние их среднего размера и концентрации на оптические свойства композита.

В работе была представлена модель лазерно-индуцированного изменения спектральных характеристик диэлектрических матриц, содержащих наночастицы серебра и золота, учитывающая особенности исходной среды, фотохимические и теплофизические механизмы зарождения и роста наночастиц, а также зависимости диэлектрической функции композита от концентрации наночастиц. При построении модели было использовано допущение, что размер наночастиц соответствует усредненному по всему ансамблю радиусу, т.е. радиусу максимального количества наночастиц. Наличие наночастиц других размеров в реальности приводит к уширению пика спектрального поглощения, однако его положение останется постоянным.

Результаты численного моделирования подтверждаются проведенными экспериментальными исследованиями с использованием SiO₂ пленках, содержащих наночастицы Ag и Au. Была определена зависимость спектральных свойств и морфологии структур в составе нанокompозитного материала от режимов лазерного воздействия.

Возможность управления свойствами полученного композита в зависимости от состава и параметров лазерного воздействия является перспективным направлением в развитии устройств фотоники. Таким образом, прогнозирование свойств материала и совершенствование алгоритмов расчета, затрагивающих, в том числе, и дисперсию наночастиц в системе, является актуальной научной задачей.

Литература

1. Sancho-Parramon J. Surface plasmon resonance broadening of metallic particles in the quasi-static approximation: a numerical study of size confinement and interparticle interaction effects // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – № 23. – P. 235706.
2. Johnson P.B., Christy R.-W. Optical constants of the noble metals // *Physical review B*. – 1972. – V. 6. – № 12. – P. 4370.
3. Smith D., Shiles E., Inokuti M., Palik E. Handbook of optical constants of solids // *Handbook of Optical Constants of Solids*. – 1985. – V. 1. – P. 369–406.
4. Sancho-Parramon J., Bosch S., Abdolvand A., Podlipensky A., Seifert G., Graener H. Effective medium models for metal-dielectric composites: an analysis based on the spectral density theory // *Advances in Optical Thin Films II*. – 2005. – V. 5963. – P. 596320.
5. Doigan P., Davis T. The photolysis of crystalline nitrates // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1952. – V. 56. – № 6. – P. 764–766.
6. Nadar L., Sayah R., Vocanson F., Crespo-Monteiro N., Boukenter A., Sao Joao S., Destouches N. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt // *Photochem Photobiol Sci*. – 2011. – V. 10. – № 11. – P. 1810-6.
7. Hawa T., Zachariah M. Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles // *Journal of Aerosol Science*. – 2006. – V. 37. – № 1. – P. 1–15.
8. Ghilane J., Fan F.-R.F., Bard A.J., Dunwoody N. Facile electrochemical characterization of core/shell nanoparticles. Ag core/Ag₂O shell structures // *Nano letters*. – 2007. – V. 7. – № 5. – P. 1406–1412.

УДК 535.34, 535.37

СОЗДАНИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК И ПОРИСТЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТРИЦ**Арефина И.А.¹, Степаниденко Е.А.¹, Курдюков Д.А.², Голубев В.Г.², Черевков С.А.¹, Дубовик А.Ю.¹, Баранов А.В.¹, Ушакова Е.В.¹****Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Ушакова Е.В.¹**¹Университет ИТМО; ²ФТИ им. А.Ф. Иоффе

В работе созданы люминесцентные наноструктурированные материалы путем внедрения углеродных точек (С-точки) с оптическими переходами в синей и зеленой областях спектра в пористое стекло. Проведен анализ морфологии полученных образцов, исследованы и проанализированы оптические свойства, в том числе кинетика затухания фотолюминесценции растворов С-точек и полученных наноструктурированных материалов. Показано, что С-точки равномерно распределены в пористой матрице и сохранили свои люминесцентные свойства.

Ключевые слова: углеродные точки, наноструктурированные материалы, фотолюминесценция, кинетика затухания фотолюминесценции, абсорбционная спектроскопия, люминесцентная спектроскопия.

Введение. Углеродные точки (С-точки) являются новым, перспективным классом люминесцентных наноматериалов, представляющих собой кристаллические или аморфные частицы размером до 10 нм. Среди достоинств С-точек превосходные оптические свойства, хорошая биосовместимость, простой синтез и низкая стоимость [1]. Кроме того, по сравнению с классическими квантовыми точками (КТ), С-точки обладают низкой токсичностью, благодаря чему могут применяться вместо КТ в различных областях медицины (доставка лекарств, биовизуализация и т.п.) [2], химии (фотокатализ и электрокатализ) [3] и для создания устройств оптоэлектроники [4]. С-точки можно легко внедрять в различные матрицы, например полимерные [5], создавая светоизлучающие устройства нанофотоники. Такие твердотельные устройства интересны для применений в фотовольтаике, сенсорике, а также могут быть использованы в качестве активных лазерных сред. Данная работа посвящена изучению оптических свойств С-точек с оптическими переходами в синей и зеленой областях спектра при внедрении их в пористую твердотельную матрицу диоксида кремния.

Методы исследования. Спектры поглощения растворов и твердотельных образцов были зарегистрированы с помощью спектрофотометра UV3600 (Shimadzu). Люминесцентные характеристики образцов были получены с помощью спектрофлуориметра FP-8200 (Jasco), а также были использованы конфокальные лазерные сканирующие микроскопы LSM 710 (Zeiss) и MicroTime 100 (PicoQuant) для определения стационарных и временных параметров ФЛ образцов с пространственным разрешением.

Характеристики растворов С-точек. Для получения образцов люминесцентных наноструктурированных материалов использовались водные растворы С-точек, синтезированные гидротермическим методом [6], с полосой фотолюминесценции (ФЛ) в синей и зеленой областях спектра, названные далее В и G, соответственно. На рис. 1 представлены спектральные характеристики используемых растворов. В спектрах поглощения наблюдаются интенсивные полосы, находящиеся в спектральной области до 300 нм, соответствующие π - π^* электронным переходам, а также полосы поглощения в области 350–500 нм, обусловленные n - π -переходами, которые обуславливают ФЛ С-точек. Этот факт подтверждается спектрами возбуждения ФЛ (рис. 1). Пики ФЛ для В и G С-точек находятся на 510 нм и 550 нм, соответственно, при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм.

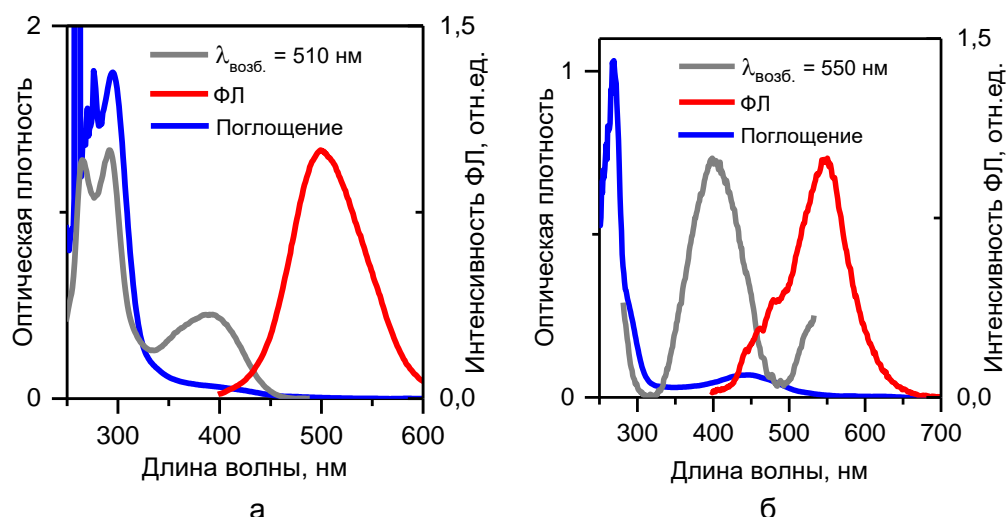


Рис. 1. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ растворов В (а) и Г (б) С-точек, спектры ФЛ записаны при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм

Кинетика затухания ФЛ растворов исследовалась при возбуждении образцов импульсным лазером с длиной волны излучения 405 нм, частотой следования импульсов 5 МГц и мощностью 11,8 мкВ. С помощью интерференционного фильтра была исследована кинетика затухания ФЛ для разных длин волн внутри полосы ФЛ С-точек. На рис. 2 приведены полученные кривые затухания ФЛ. Кинетика затухания ФЛ была аппроксимирована биэкспоненциальной зависимостью. Были рассчитаны средние времена затухания ФЛ растворов С-точек как $\langle \tau \rangle = \sum_i A_i \tau_i^2 / \sum_i A_i \tau_i$, где A_i и τ_i – амплитуда и время затухания i -ой компоненты. Для В С-точек среднее время затухания составило 3,7 нс и 4,2 нс в пике ФЛ и для всей полосы ФЛ, соответственно. В случае Г С-точек среднее время затухания ФЛ составило 1,8 нс и 2,0 нс в пике ФЛ и для всей полосы ФЛ раствора С-точек.

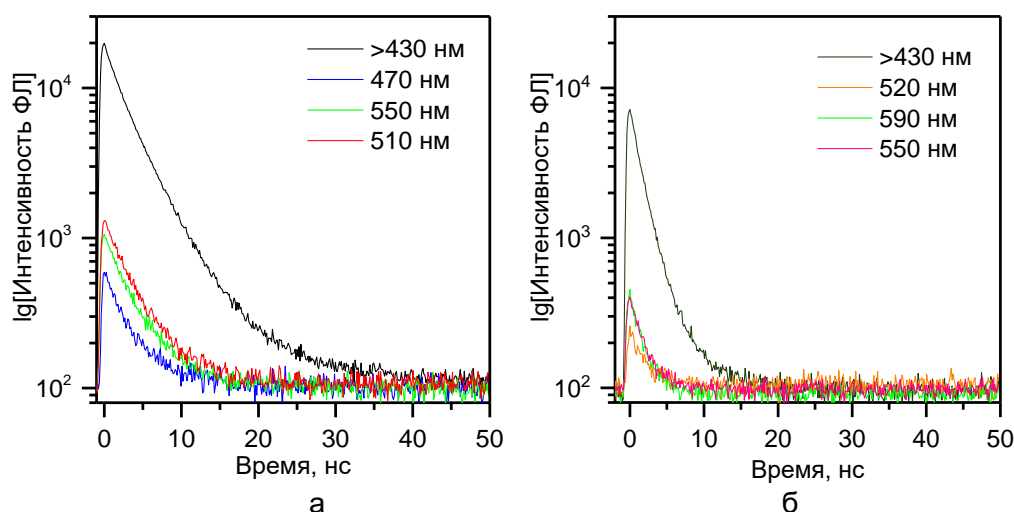


Рис. 2. Кривые затухания ФЛ растворов: В (а) и Г (б) С-точек, диапазон регистрации указан в легенде

Оптические характеристики С-точек в пористых твердотельных матрицах. С-точки двух видов (В и Г) были внедрены методом капиллярной пропитки в пористые матрицы (PG) со средним размером пор 8 нм и объемом пор 15%. В качестве матриц в работе использовались образцы пористого стекла, полученные выщелачиванием натриево-боросиликатного стекла [7]. Непосредственно перед экспериментом стекла дополнительно отжигали в вакуумной печи при 200°C в течение 1,5 ч. После отжига и

остывания стекол, их опускали на капли растворов С-точек объемом 50 мкл, под действием капиллярных сил водные коллоидные растворы С-точек заполняли поры стекол. В результате было получено два образца: В@PG и G@PG из В и G С-точек, соответственно. После внедрения углеродных точек поверхность стекол была обработана дистиллированной водой, после чего образцы оставляли до полного высыхания в атмосфере.

На рис. 3, а представлен спектр поглощения С-точек, находящихся в матрицах. С помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа были записаны спектры ФЛ образцов (рис. 3, б) а также получены их микроизображения (рис. 4). Из рис. 3, б и рис. 4 видно, что полученные образцы обладают однородным распределением сигнала ФЛ, что говорит об успешном и равномерном внедрении С-точек в твердотельные матрицы с сохранением люминесцентных свойств.

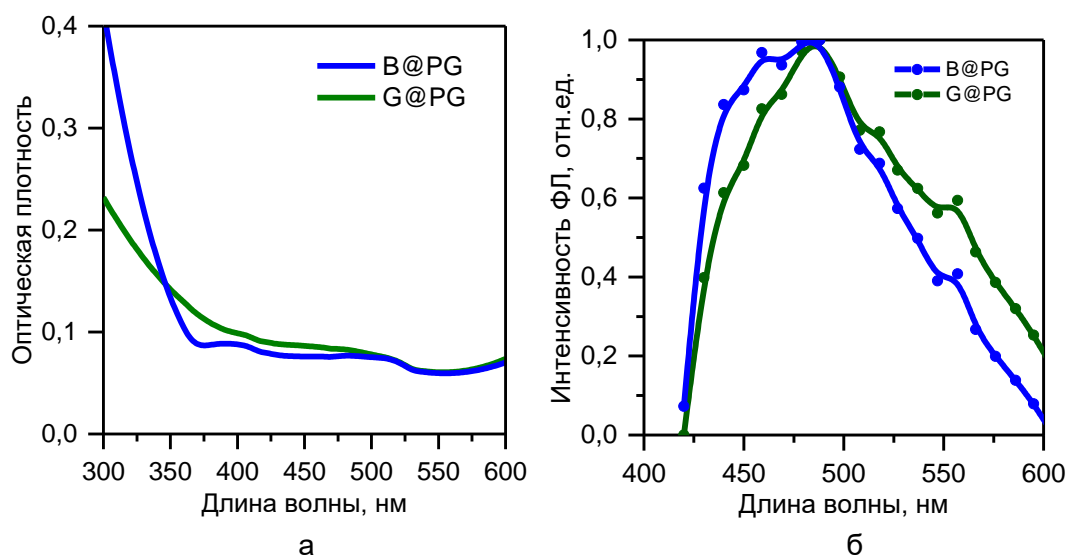


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) С-точек в пористом стекле

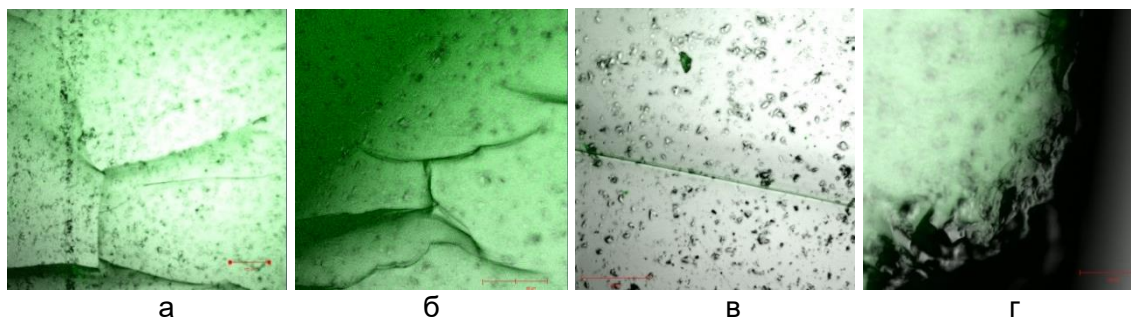


Рис. 4. Совмещенные ФЛ изображения с микрофотографиями в проходящем свете образцов: В@PG (а, б) и G@PG (в, г). Размер шкалы 100 мкм

Кинетика затухания ФЛ образцов пористых стекол с внедренными С-точками регистрировалась при возбуждении образцов импульсным лазером (405 нм) с мощностью 7,2 мкВ. Результаты приведены в таблице и на рис. 5.

Таблица. Значение средних времен затухания ФЛ образцов пористых стекол с С-точками в зависимости от спектрального диапазона регистрации

Диапазон регистрации, нм	>430	470	550	510	520	550	590
В@PG	4,9	3,9	3,3	4,5	–	–	–
G@PG	1,9	–	–	–	0,2	1,7	1,4

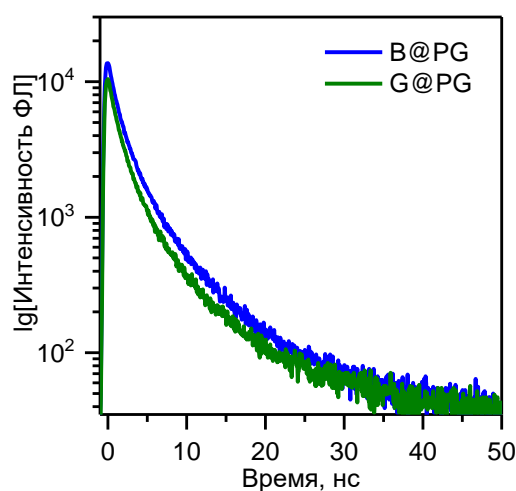


Рис. 5. Кривые затухания ФЛ образцов В@PG (синяя кривая) и G@PG (зеленая кривая)

Образцы С-точек в твердотельных пористых матрицах обладают схожими параметрами затухания ФЛ в сравнении с раствором С-точек. Данный факт показал, что даже при внедрении С-точек в матрицу не появляется дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации. Это может свидетельствовать о том, что С-точки в пористых матрицах обладают свойствами квазиизолированных невзаимодействующих частиц, как в коллоидном растворе.

Заключение. В работе было проведено исследование оптических откликов для С-точек, диспергированных в растворителе и внедренных в пористые твердотельные матрицы капиллярным методом. Экспериментальные данные подтверждают успешное и равномерное внедрение С-точек в пористые стекла, при этом происходит уширение полосы ФЛ с сохранением времен затухания ФЛ. Таким образом, показано, что использование пористой матрицы для внедрения С-точек позволяет получить люминесцентный наноструктурированный материал, что является перспективным для развития технологий создания активных сред для устройств фотоники.

Литература

1. Zuo P., Lu X., Sun Z., Guo Y., He H. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots // *Microchimica Acta*. – 2016. – V. 183. – № 2. – P. 519–542.
2. Wang J., Qiu J. A review of carbon dots in biological applications // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – № 10. – P. 4728–4738.
3. Lim S., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – № 1. – P. 362–381.
4. Yuan F., Wang Z., Li X., Li Y., Tan Z., Fan L., Yang S. Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29 – P. 1604436.
5. Tian Z. et al. Multilevel Data Encryption Using Thermal-Treatment Controlled Room Temperature Phosphorescence of Carbon Dot/Polyvinylalcohol Composites // *Advanced Science*. – 2018. – V. 5. – № 9. – P. 1800795.
6. Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging // *Angewandte Chemie*. – 2013. – V. 52. – № 14. – P. 3953–3957.
7. Багнич С.А., Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Першукевич П.П. Фосфоресценция ароматических соединений в пористой матрице натриево-боросиликатного стекла и их взаимодействие со стенками пор // *ФТТ*. – 1995. – Т. 37. – № 10. – С. 2979–2986.

УДК 535.314

**СВЕТОВОЕ ДАВЛЕНИЕ НА НЕОДНОРОДНУЮ СФЕРИЧЕСКУЮ ЧАСТИЦУ
В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ПИНЦЕТА**Арцер И.Р.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Рождественский Ю.В.¹¹Университет ИТМО

Рассмотрено световое давление на неоднородную сферическую диэлектрическую частицу, состоящую из оболочки и ядра с различными показателями преломления. В приближении геометрической оптики найдены силы, действующие на данную частицу в лазерном пучке с гауссовским профилем интенсивности. Проведен анализ распространения излучения с учетом различных показателей преломления ядра, оболочки и среды, окружающей частицу. Показано, что в случае, когда наибольший показатель преломления имеет ядро, а наименьший – окружающая среда, световое давление существенным образом зависит как от радиуса ядра, так и положения максимума распределения интенсивности относительно центра частицы. Последнее обстоятельство позволяет оценивать размер ядра по пространственной динамике частицы в поле оптического пинцета.

Ключевые слова: лазерный пинцет, оптический пинцет, формулы Френеля, микроконтейнер, градиентная сила, рассеивающая сила.

Введение. В 1970 году Артуром Ашкиным (Нобелевская премия 2018 года за применение оптического пинцета в биологии) была предложена идея пленения микрочастиц полем сфокусированного лазерного излучения. Так, в работе [1] впервые было описано пленение лазерным пучком полистироловой частицы, взвешенной в жидкости, а в [2] проведено вычисление сил оптического давления, действующих на однородную частицу в поле оптического пинцета, в приближении геометрической оптики. Кроме того, именно А. Ашкиным впервые была пространственно локализована посредством лазерного излучения жизнеспособная бактерия [3]. Данные работы на десятилетия определили тренд развития в области взаимодействия микрочастиц различной природы с оптическим излучением. При этом основное внимание уделялось различного рода экспериментальным исследованиям по методике захвата объектов полем лазерного луча. В результате появилось значительное количество экспериментов по локализации в поле лазерного пинцета разных биологических объектов: от эритроцитов до молекул ДНК [4–6]. Однако понимание того, что биологические объекты чаще всего являются неоднородными, стимулировало попытки рассмотреть действие светового давления на оптически неоднородную диэлектрическую частицу. Например, в работе [7] найдены силы, которые действуют на неоднородную частицу с малым градиентом показателя преломления, что в значительной мере соответствует биологическим объектам.

Естественно, что при таком подходе отсутствует строгая граница между средами с разными показателями преломления [7] и, в целом, вид силы светового давления слабо отличался от случая однородной частицы. В тоже время наличие строго выраженной границы должно существенно влиять на силу светового давления, что связано с появлением новых возможностей распространения преломленных и отраженных лучей. Так, на рис. 1, а представлена неоднородная частица, у которой показатель преломления оболочки – наибольший, а у ядра – наименьший. В данном случае возможно два варианта распространения излучения: прохождение сквозь ядро и отсутствие взаимодействия излучения с ядром. Учитывая, что современные нанотехнологии позволяют производить практически любой тип частиц с заданными оптическими свойствами, необходимо исследовать возможность оптического манипулирования структурами с оболочкой, ядром и строго выраженной границей раздела двух сред с разными оптическими плотностями. В нашей работе показано, что

каждого из начальных лучей. При вычислении силы светового давления, в целом, мы следуем процедуре изложенной в [2]. Однако имеется два важных отличия; во-первых, в наших вычислениях мы должны явно рассматривать случай полного внутреннего отражения при переходе луча из более плотной среды в менее плотную, а во-вторых, необходимо учитывать дополнительные члены в силах светового давления при отражении световых лучей от ядра частицы.

Результаты. Для всех шести вариаций относительных показателей преломления были получены проекции силы светового давления на горизонтальную (gradient force) и вертикальную (scattering force) оси в зависимости от координаты проекции падения лазерного излучения на частицу на границе раздела среда-оболочка. В результате проведенного анализа оказалось, что наибольший интерес с точки зрения захвата представляет случай, когда показатель ядра наибольший, а среды окружающей частицу наименьший. В этом случае (как будет показано ниже) компонента силы по горизонтальной оси может менять знак в зависимости от радиуса ядра и положения центра лазерного луча относительно центра частицы. Для остальных соотношений показателей преломления, сила хоть и имеет определенные особенности, всегда втягивает частицу в центр поля, что полностью согласуется с [2]. Кроме того, было показано, что для показателя преломления большего у ядра, чем у оболочки, полное внутреннее отражение внутри ядра невозможно, а также невозможно полное внутреннее отражение в оболочке на границе раздела оболочки и среды, если среда является более плотной.

Рассмотрим теперь подробно силу светового давления, действующую на сферическую частицу с соотношением показателей преломления $n_3 > n_2 > n_1$. Данное соотношение показателей преломления описывает клетку с плотным ядром, которая находится в воде или физиологическом растворе.

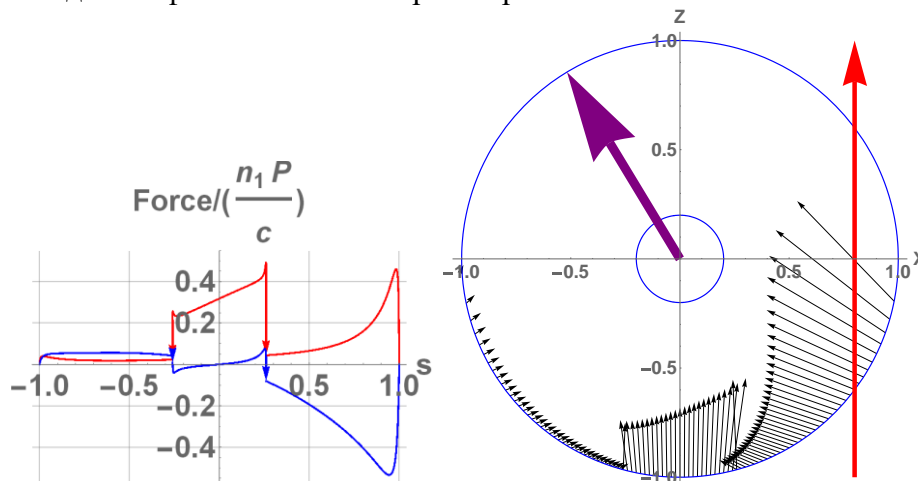


Рис. 2. Случай с радиусом ядра 20 мкм, смещением максимума пучка на 80 мкм и шириной пучка 80 мкм. Сила, действующая по вертикальной оси, обозначена красным цветом, по горизонтальной – голубым. Стрелка на оси абсцисс показывает положение максимума распределения излучения пучка

На рис. 2 изображен случай 200 нм частицы с радиусом ядра 20 мкм, смещением максимума пучка от центра на 80 мкм, при этом ширина пучка для всех далее рассмотренных случаев равна 160 мкм. На левом рисунке красным цветом обозначена сила, действующая по вертикальной оси, а синим – по горизонтальной оси. Стрелки соединяют места разрыва, возникающие вследствие отсутствия учета дифракции. По горизонтальной оси выполнен отсчет по относительной координате – по отношению координаты x к радиусу частицы R . На правом рисунке показана частица с ядром.

Черными стрелками обозначены вектора сил, действующие на частицу в указанных точках, красная стрелка – центр максимума интенсивности излучения пучка лазерного пинцета, фиолетовым показано направлению результирующей силы, действующей на частицу. Как и ожидалось, сила, действующая вдоль пучка, толкает частицу в направлении распространения излучения. По горизонтальной оси действие сил оказывается таковым, что частица выталкивается из области максимальной интенсивности излучения. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае частицы с ядром радиусом в 50 мкм (рис. 3). Единственное различие – снижение доли силы, действующей по горизонтальной оси, однако характер выталкивания не изменился.

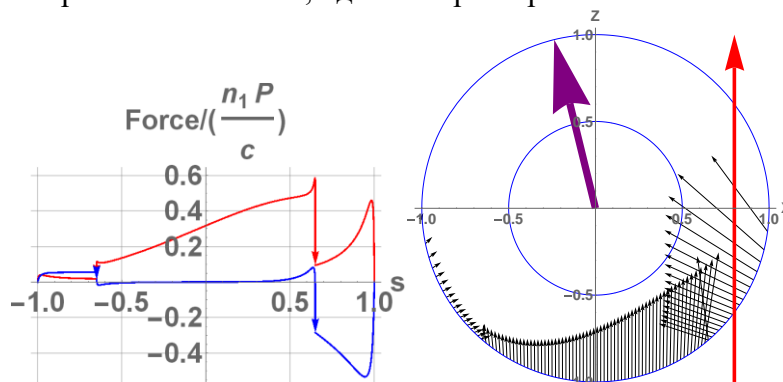


Рис. 3. Случай для ядра в 50 мкм

Противоположная ситуация возникает в случае частицы с радиусом ядра 80 мкм (рис. 4). Максимум излучения будет расположен на расстоянии одного радиуса от центра. Данный радиус ядра оказывается большим предельного значения, поэтому в такой частице излучение будет проходить сквозь ядро в любом случае. При такой конфигурации частицы будет наблюдаться ее втягивание в центр максимума интенсивности пучка. Это означает, что при переходе размера ядра через предельное значение меняется характер движения частицы в горизонтальной плоскости поперек пучка.

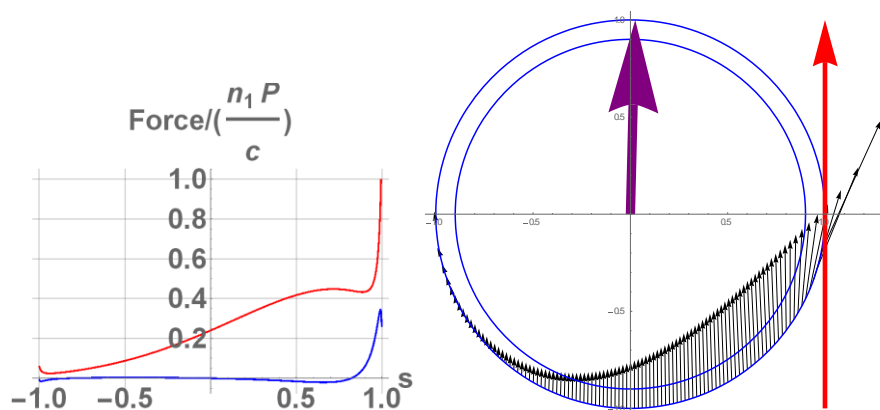


Рис. 4. Радиус ядра 80 мкм, смещение 100 мкм

Из этого следует, что для частицы с заданной конфигурацией показателей преломления при изменении радиуса выше или ниже предельного значения изменяется и характер движения частицы. Данный метод может быть использован для бесконтактного определения радиусов частиц по их динамике, т.е. сортировки частиц с помощью лазерного излучения.

Заключение. В работе исследовалось взаимодействие излучения с неоднородной частицей, состоящей из оболочки и ядра. Здесь было рассмотрена частица, где показатель преломления ядра был наибольшим, а окружающей среды – наименьшим.

Было получено, что в данной системе в зависимости от ширины пучка, смещения центра его максимума относительно центра частицы и радиуса ядра сила, действующая в плоскости, поперечной к полю лазерного пучка, может быть, как выталкивающей, так и втягивающей. Данный результат может быть использован для неразрушающего исследования частиц – определение радиуса ядра, а также может быть использована в качестве микроконтейнера для хранения и доставки лекарств.

Литература

1. Ashkin A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure // *Physical review letters*. – 1970. – V. 24. – № 4. – P. 156.
2. Ashkin A. Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime // *Biophysical journal*. – 1992. – V. 61. – № 2. – P. 569–582.
3. Ashkin A., Dziedzic J.M. Internal cell manipulation using infrared laser traps // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1989. – V. 86. – № 20. – P. 7914–7918.
4. Grover S.C., Gauthier R.C., Skirtach A.G. Analysis of the behaviour of erythrocytes in an optical trapping system // *Optics express*. – 2000. – V. 7. – № 13. – P. 533–539.
5. Hao Y. et al. Integrated method to attach DNA handles and functionally select proteins to study folding and protein-ligand interactions with optical tweezers // *Scientific reports*. – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 10843.
6. Amiri I.S. et al. Optical stretcher of biological cells using sub-nanometer optical tweezers generated by an add/drop microring resonator system // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2014. – V. 6. – № 2. – P. 111–117.
7. Chang Y.R., Hsu L., Chi S. Optical trapping of a spherically symmetric sphere in the ray-optics regime: a model for optical tweezers upon cells // *Applied optics*. – 2006. – V. 45. – № 16. – P. 3885–3892.

УДК 535.015

СВЕРХИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБОБЩЕННОЙ СПИН-БОЗОННОЙ МОДЕЛИ С БИХРОМАТИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Баженов А.Ю.¹, Алоджанц А.П.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Алоджанц А.П.¹¹Университет ИТМО

В работе предложена термодинамическая модель, состоящая из N двухуровневых атомов, взаимодействующих с бихроматическим полем, где одна из мод выполняет функции резервуара. Модель построена в адиабатическом приближении околорезонансной моды и в приближении вращающейся волны внешней моды. Исследовалась система уравнений, описывающая фазовый переход второго рода в модели сверхизлучения для поляритонов, образованных поляризацией атомов и фотонов резонаторной моды. Проведено исследование влияния резервуара на параметры системы.

Ключевые слова: спин-бозонная модель, бихроматическое поле, сверхизлучение, параметр порядка, фазовый переход.

Введение. Взаимодействие лазерного излучения с квантованным веществом является одной из самых актуальных областей современных исследований, прежде всего связанных с присутствием в системе фазового перехода, который наблюдается при критическом значении температуры, или плотности числа частиц. Впервые в [1, 2] было показано как в системе N двухуровневых атомов, взаимодействующих с квантовым полем, называемых моделью Дике, формируется сверхизлучение при фазовом переходе второго рода. Используя набор когерентных состояний Глаубера, данная модель рассчитывается точно в термодинамическом пределе. В данной модели предполагалось, что атомы описываются двухуровневыми системами, занимают фиксированное положение в линейной полости объема V , а расстояние подобрано таким образом, чтобы пренебречь прямым взаимодействием между атомами. В результате, в термодинамическом пределе (величина V/N конечна), при достаточной большой константы связи, в системе наблюдается фазовых переход второго порядка от нормального состояния к сверхизлучению, при определенном значении критической температуры. Однако эта модель, а также модели, предложенные после являются ограниченными и не позволяют в полной мере варьировать параметры системы. В данной работе, разработана обобщенная спин-бозонная N двухуровневых атомов, взаимодействующих с бихроматическим полем, где одна из мод является резервуаром. Это позволит моделировать динамику атомно-оптического взаимодействия в искусственно создаваемом резервуаре.

Модель. Рассматривается модель N двухуровневых атомов, которые дипольно взаимодействуют с электромагнитным полем резонатора объема V . Атомы не занимают фиксированное положение в области резонатора, что может быть учтено с помощью неоднородного уширения. Атомы взаимодействуют между собой околорезонансным полем a . Кроме того, система N частиц взаимодействует с нерезонансной внешней модой f [3]. При помощи адиабатического исключения внешней моды (резервуара), гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \hbar \sum_v^N \frac{\omega_{0v} \sigma_v^z}{2} - 4\hbar\omega_f \frac{1}{\omega_f^2 + \gamma^2} \left(\sum_v^N \sigma_v^z g_v \right)^2 + \hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\kappa}{\sqrt{N}} \sum_v^N (\sigma_{+v} a + \sigma_{-v} a^\dagger), \quad (1)$$

где $g_v = \sqrt{\frac{\hbar\omega_f}{2\epsilon_0 V}}$ – константа взаимодействия; a и a^\dagger – операторы уничтожения и рождение соответственно.

Термодинамические свойства системы N двухуровневых атомов в поле взаимодействующих с бихроматическим полем. Для изучения явления сверхизлучения в данной модели, необходимо проанализировать статистическую сумму большого канонического ансамбля [4]:

$$Z(N, T) = \text{Tr}(e^{-\beta H'}), \quad (2)$$

где $\beta = \frac{1}{kT}$ и $H' = H - \mu N_{ex}$ – гамильтониан с учетом числа возбуждений (поляризации) атомов; μ – химический потенциал системы. В отличие «стандартной» модели [1, 2] в данной работе используется поляритонная модель сверхизлучения, которая предполагает открытость атомной системы (не сохранение числа атомов), что учтено в (2) путем введения отличного от нуля химического потенциала.

Число возбуждений в системе представляет сумму числа фотонов и атомной инверсии:

$$N_{ex} = \langle a^+ a \rangle + \frac{1}{2} \sum_v^N \langle \sigma_v^z \rangle. \quad (3)$$

В отличие от числа атомов, величина (3) сохраняется.

Расчет (2) проводим в базисе когерентных состояний:

$$Z(N, T) = N \int \frac{d^2 \lambda}{\pi} e^{-\beta N \hbar \omega \lambda^2} \prod_v^N \left(2 \cosh \left[\beta \sqrt{\Omega_{eff}^2 + 4\lambda^2} \right] \right), \quad (4)$$

где $\widetilde{\Omega}_{eff} = \frac{\omega_0}{\kappa} - s_z \eta$, $\eta = \frac{8g^2 N \omega_f}{\kappa(\omega_f^2 + \gamma^2)}$ и $s_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i^z$. Исследование функционала

данного интеграла, позволило связать основные параметры системы и выделить их зависимость с параметром порядка системы $\lambda = |\alpha|^2 / \sqrt{N}$. Таким образом, уравнение на плотность возбуждений и параметра порядка имеет вид:

$$\rho_{ex} = \lambda^2 - \frac{1}{2N} \sum_v^N \frac{\Omega_{eff}}{\sqrt{\Omega_{eff}^2 + 4\lambda^2}} \tanh \left(\frac{\beta \kappa}{2} \sqrt{\Omega_{eff}^2 + 4\lambda^2} \right), \quad (5)$$

$$\frac{\omega \lambda}{\kappa} = \frac{\lambda}{N} \sum_v^N \frac{1}{\sqrt{\Omega_{eff}^2 + 4\lambda^2}} \tanh \left(\frac{\beta \kappa}{2} \sqrt{\Omega_{eff}^2 + 4\lambda^2} \right).$$

Нормальная фаза представляет в (5) решение с $\lambda = 0$. Далее нас интересует сверхизлучательная фаза, когда параметр порядка λ не равен нулю.

С учетом того, что $N \gg 1$, сумму можно заменить интегралом

$\frac{1}{N} \sum_N \xi_i \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \dots f(\xi) d\xi$, где $f(\xi)$ – функция распределения, имеющая вид:

$f(\xi) = C \exp\left(-\frac{\xi^2}{\sigma^2}\right)$. А именно, полагая, что $\Omega_{eff} = \left(\frac{\omega_0}{\kappa} - s_z \eta\right) + \sigma \xi - \frac{\mu}{\kappa}$, где $\sigma \xi$ –

случайная отстройка от резонанса, подчиняющаяся Гауссову распределению. Таким

образом, $\Omega_{eff} = \left(\frac{\omega_0}{\kappa} - 2(\rho_{ex} - \lambda^2)\eta\right) + \sigma \xi - \frac{\mu}{\kappa}$ и с учетом $\mu' = \frac{\mu}{\kappa} - \left(\frac{\omega_0}{\kappa} - 2(\rho_{ex} - \lambda^2)\eta\right)$

окончательно получаем уравнения (5) с учетом неоднородного уширения для численного моделирования.

$$\rho_{ex} = \lambda^2 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\sigma \xi - \mu')}{\sqrt{(\sigma \xi - \mu')^2 + 4\lambda^2}} \tanh \left(\frac{\beta \kappa}{2} \sqrt{(\sigma \xi - \mu')^2 + 4\lambda^2} \right) e^{-\xi^2} d\xi, \quad (6)$$

$$\Delta_{eff} - \mu' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(\sigma\xi - \mu')^2 + 4\lambda^2}} \tanh\left(\frac{\beta\kappa}{2} \sqrt{(\sigma\xi - \mu')^2 + 4\lambda^2}\right) e^{-\xi^2} d\xi,$$

где $\Delta_{eff} = \frac{\omega - \omega_0}{\kappa} + 2(\rho_{ex} - \lambda^2)\eta = \delta + 2(\rho_{ex} - \lambda^2)\eta$ – эффективная отстройка.

С учетом уравнений (6) рассмотрим свойства сверхизлучающей фазы при нулевой температуре $T=0$, ср.с [5, 6]. В этом случае гиперболические функции в (6) равны 1.

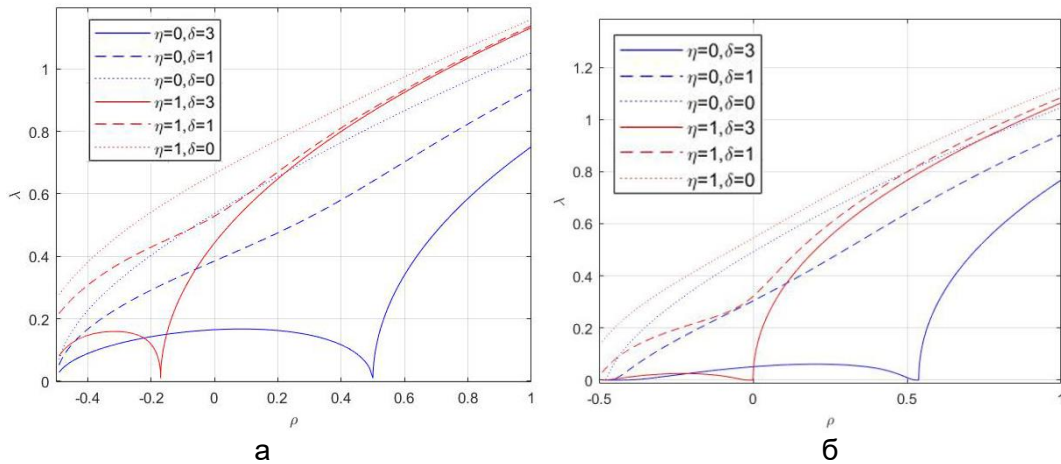


Рис. 1. Зависимость параметра порядка от плотности возбуждения ρ в пределе нулевой температуры при разных значениях δ и η : без уширения $\sigma = 0$ (а); с учетом уширения, $\sigma = 1$ (б)

Из рис. 1 видно наличие особых точек. А именно, при $\rho=0,5$ параметр порядка обращается в 0. Это – предел малой плотности для атомных возбуждений, когда инверсии в системе нет.

Далее, при $\rho=0,5$ имеет место инверсия населенности и при отстройке $\Delta \geq 3$ происходит переключение верхней и нижней поляритонных ветвей. Это также наблюдается для зависимостей химического потенциала, рис. 2.

Наличие моды резервуара приводит к сдвигу по плотности возбуждения – красная кривая на рис. 1 в сторону безинверсной заселенности. Как видно из данного рисунка, фазовый переход наступает при отрицательных значениях плотности возбуждений, а именно при $\rho=0,18$. Эффект уширения приводит к сглаживанию в поведении кривых; это видно и из рис. 1 и 2.

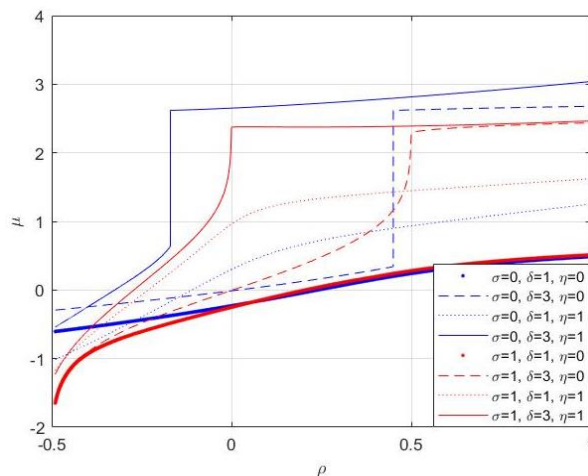


Рис. 2. Зависимость химического потенциала от плотности возбуждения ρ в пределе нулевой температуры при разных значениях δ и η без уширения при $\sigma = 0$ и с Гауссовым уширением $\sigma = 1$

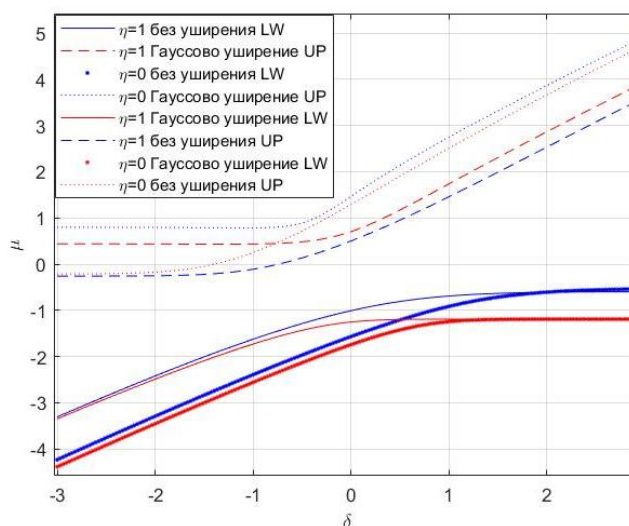


Рис. 3. Зависимость химического потенциала μ от отстройки δ в пределе нулевой температуры при $\rho = -0,3$ и различных η без уширения при $\sigma = 0$ и с Гауссовым уширением $\sigma = 1$

Как видно из рис. 3, сплошные кривые соответствуют нижней поляритонной ветви, для которых $\mu < 0$, пунктирные верхней $\mu > 0$ [7]. Уширение частоты приводит к увеличению энергии щели между верхней и нижней поляритонных ветвей. Однако, бихроматическое поле действует иначе, уменьшая зазор между поляритонными ветвями. Объединяя выражения системы (6), можно получить вид химического потенциала без уширения, таким образом:

$$\mu' = \frac{\Delta_{eff} \pm \sqrt{\Delta_{eff}^2 - 8\rho_{ex}}}{2}. \quad (7)$$

Как видно из данного уравнения, решение может существовать только при $\Delta_{eff} \geq 2,83\sqrt{\rho_{ex}}$. Условие, при котором верхняя и нижняя поляритонная ветвь сойдутся в одну достигается при $\delta = 2,83\sqrt{\rho_{ex}} - 2\rho_{ex}\eta$. Когда $\Delta_{eff} < 2,83\sqrt{\rho_{ex}}$ решение существует только при отрицательном значении плотности возбуждений.

Заключение. В работе проведено исследование свойств системы, состоящих из N двухуровневых атомов, взаимодействующих с бихроматическим полем. Термодинамическая модель построена в адиабатическом приближении околорезонансной моды и в приближении вращающейся волны внешней моды. Исследование свойств сверхизлучающей фазы в пределе нулевой температуры позволило обнаружить особые точки, при которых происходит фазовый переход. Наличие бихроматического поля приводит к сдвигу особых точек, а также при определенной интенсивности η к слиянию верхней и нижней поляритонных ветвей. В дальнейшем предполагается исследование температурных характеристик для параметров системы.

Литература

1. Wang Y.K., Hioe F.T. Phase transition in the Dicke model of superradiance // Physical Review A. – 1973. – V. 7. – № 3. – P. 831.
2. Железняков В.В. Что такое сверхизлучение // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 4. – С. 52–57.
3. Nagy D. et al. Nonlinear quantum dynamics of two BEC modes dispersively coupled by an optical cavity // The European Physical Journal D. – 2009. – V. 55. – № 3. – P. 659.

4. Елесин В.Ф., Кашурников В.А. Физика фазовых переходов. – М.: МИФИ, 1997. – 180 с.
5. Gammelmark S., Mølmer K. Phase transitions and Heisenberg limited metrology in an Ising chain interacting with a single-mode cavity field // *New Journal of Physics*. – 2011. – V. 13. – № 5. – P. 053035.
6. Alodjants A.P., Barinov I.O., Arakelian S.M. Strongly localized polaritons in an array of trapped two-level atoms interacting with a light field // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2010. – V. 43. – № 9. – P. 095502.
7. Kasprzak J. et al. Bose–Einstein condensation of exciton polaritons // *Nature*. – 2006. – V. 443. – № 7110. – P. 409.

УДК 681.787

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМПЛИТУДНОГО ОГРАНИЧЕНИЯ
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО СИГНАЛА НА ВЫХОДНОЙ СИГНАЛ
ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОГО ДАТЧИКА**Быкадоров М.В.¹, Волков А.В.¹, Плотников М.Ю.¹Научный руководитель – к.т.н. Плотников М.Ю.¹¹Университет ИТМО

В работе описан метод подавления аддитивных шумов в сигнале волоконно-оптического интерферометрического датчика. Данный метод представляет собой ограничение амплитуды интерференционного сигнала, с целью увеличения отношения сигнал/шум в выходном сигнале. Представлены результаты моделирования выбранного метода и экспериментальные данные. По итогам проведенного моделирования способ ограничения амплитуды показал высокий уровень подавления аддитивных шумов до 15%, а по результатам работы с реальным сигналом волоконно-оптического датчика уровень шумов был снижен до 12%.

Ключевые слова: волоконно-оптические датчики, подавление аддитивных шумов, волоконно-оптический интерферометр, ограничение амплитуды.

Введение. Волоконно-оптические датчики продолжают совершенствоваться в части точности и эксплуатационных характеристик, и находят все большее применение в различных областях науки и техники. Повышение точностных характеристик связано с понижением уровня шума сигнала волоконно-оптического датчика. Данная работа направлена на исследование и моделирование метода подавления аддитивных шумов.

На рис. 1, а представлен интерференционный фазово-модулированный сигнал, пришедший на фотоприемник. По оси абсцисс откладывается время в секундах, по оси ординат разрядность сетки аналогово-цифрового преобразователя (размах интерференционной картины).

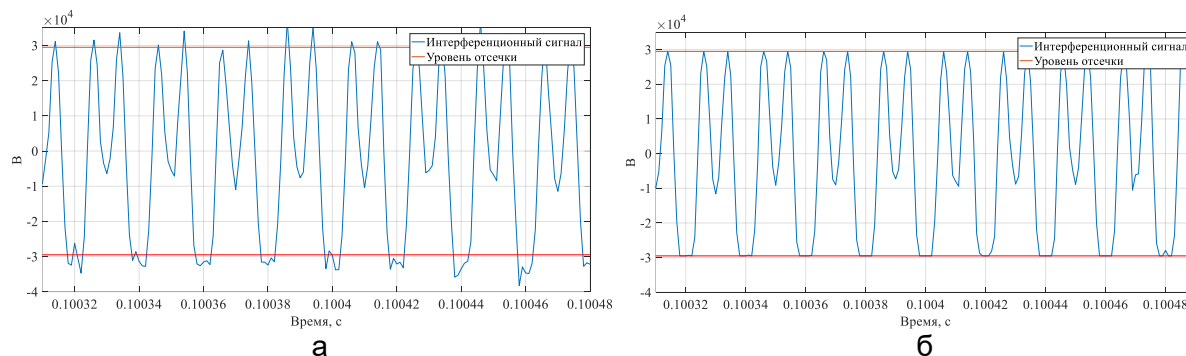


Рис. 1. Интерференционный сигнал на входе (а) и на выходе (б) амплитудного ограничителя

Частотная модуляция всегда сопровождается незначительной остаточной амплитудной модуляцией, что выражается в виде колебаний амплитуды. Кроме того, поскольку аддитивные шумы частично проявляются в изменении амплитуды модулированного сигнала, а информация составляющая содержится в изменениях частоты, то допускается устранение нежелательных колебаний амплитуды с помощью ограничения амплитуды сигнала. В блоке обработки сигналов нежелательная амплитудная модуляция и шум демодулируются вместе с сигналом и приводят к искажению восстанавливаемого информационного сигнала [1].

Сам же ограничитель представляет блок в схеме демодуляции, который создает выходной сигнал с постоянной амплитудой для всех сигналов на входе, превышающих заданный минимальный входной уровень, который часто называют пороговым

уровнем, уровень подавления шумов или уровень отсечки. Сигнал после прохождения блока амплитудного ограничителя показан на рис. 1, б.

С помощью ограничителя амплитуды можно добиться лучшего соотношения сигнал/шум, но при этом должно соблюдаться несколько условий [1]:

1. соотношения сигнал/шум детектируемого сигнала должно быть больше 10 дБ или более;
2. сигнал должен иметь индекс модуляции, равный или больше единицы;
3. сигнал ограничителя должен иметь достаточно высокую степень подавления.

Модель. На рис. 2 представлены графики зависимости выходных шумов (шумы на частоте 500 Гц рад/√Гц) от входных шумов в относительных единицах в разрядной сетке аналогово-цифрового преобразователя (Адд. шум отн. ед.) и от амплитуды интерференционного сигнала в относительных единицах в разрядной сетке аналогово-цифрового преобразователя (Амплитуда сигнала отн. ед.).

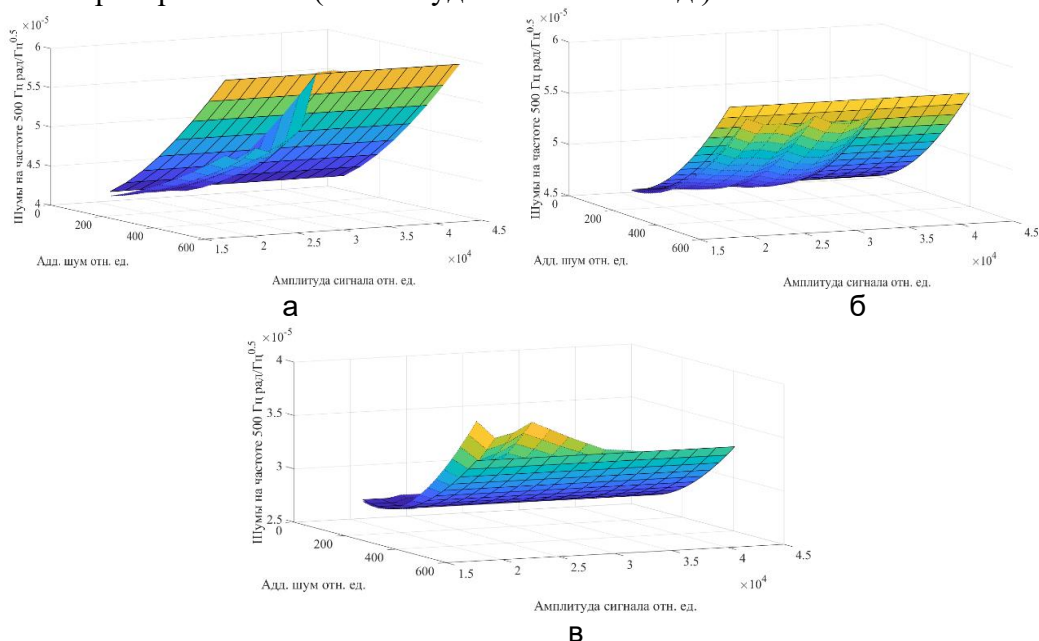


Рис. 2. Шумы после демодуляции с амплитудным ограничителем и без него: рабочая точка = 0 (а); рабочая точка = $\pi/2$ (б); рабочая точка = $\pi/4$ (в)

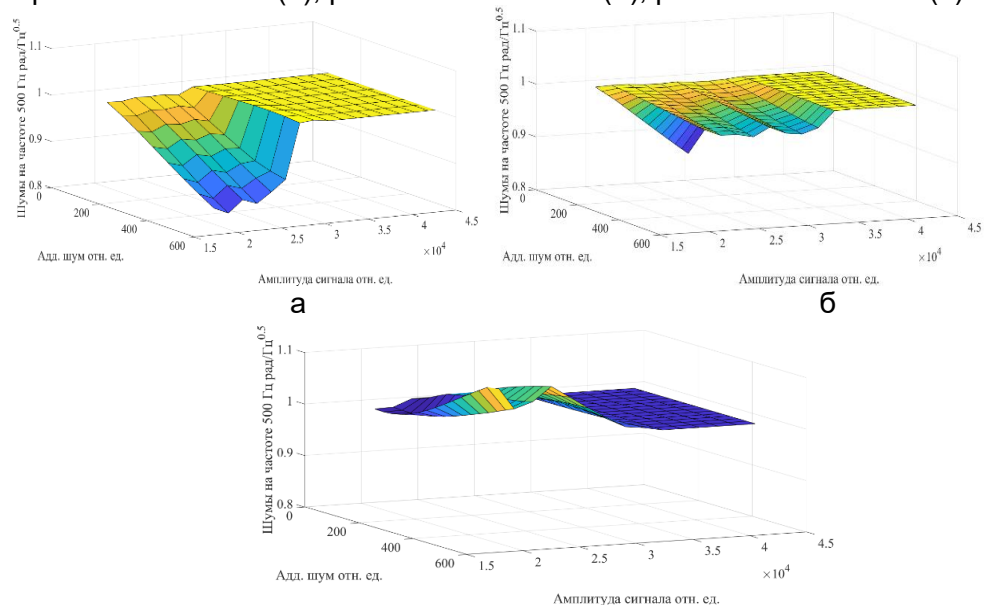


Рис. 3. Нормированный график шумов после демодуляции с амплитудным ограничителем и без него: рабочая точка = 0 (а); рабочая точка = $\pi/2$ (б); рабочая точка = $\pi/4$ (в)

В первом случае амплитуда сигнала не ограничивалась и, соответственно, получилась зависимость выходных шумов от входных шумов. Для второго случая, напротив, амплитуда сигнала ограничивалась, и зависимость выходных шумов от входных шумов стала нелинейной. На рис. 3 изображен нормированный график, где плоскость с ограничением амплитуды нормирована на плоскость без ограничения амплитуды интерференционного сигнала для лучшей наглядности.

Все математические преобразования исследуемого метода и алгоритма демодуляции были описаны с использованием скриптового языка среды MATLAB. В данных примерах к интерференционному сигналу добавлялся аддитивный шум, при этом сохранялось отношение сигнал/шум 10 дБ или более. Уровень отсечки (ограничения амплитуды) менялся $0,6 \cdot V$ до $1,3 \cdot V$, где V максимально число разрядной сетки АЦП (32767). На рисунках представлены графики для разных рабочих точек (0 , $\pi/2$, $\pi/4$) интерферометра.

Кроме того, было промоделировано влияние ограничения амплитуды на нелинейные искажения выходного сигнала (рис. 4). Для оценки использовался коэффициент нелинейных искажений (THD).

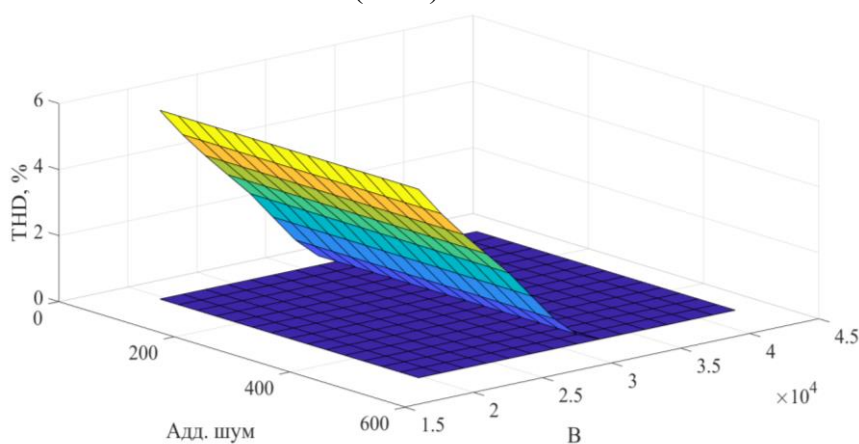


Рис. 4. Коэффициент нелинейных искажений после демодуляции с амплитудным ограничителем и без него

Для всех рабочих точек (0 , $\pi/2$, $\pi/4$) интерферометра графики совпали. Нижний (синий) график – это демодуляция без ограничения амплитуды, в этом случае амплитуда интерференционного сигнала не менялась, увеличивались только аддитивные шумы, коэффициент нелинейных искажений не изменился. Верхний (цветной) это демодуляция с ограничением амплитуды, амплитуда интерференционного сигнала уменьшалась из-за чего нелинейные искажения увеличивались независимо от уровня шума.

По итогам проведенного моделирования способ ограничения амплитуды показал высокий уровень подавления аддитивных шумов до 15% при рабочей точке равной 0 . В случае, когда рабочая точка равна $\pi/4$, шумы выросли на 1–4%, а в случае $\pi/2$ снизились настолько же. Но, во всех случаях растет коэффициент нелинейных искажений с увеличением уровня отсечки.

Практические результаты. Для исследования эффективности подавления шумов с помощью ограничителя амплитуды, был записан фазово-модулированный сигнал с волоконно-оптического интерферометрического датчика с фотоприемника. Далее этот сигнал был демодулирован в Matlab с помощью схемы демодуляции на основе вычисления значения функции арктангенса [2, 3]. На рис. 5 и 6 приведены сравнения результатов обработки интерферометрического сигнала с блоком ограничения амплитуды и без него.

Полученные практические результаты соответствуют математическому моделированию. Из графиков видно, что можно выбрать оптимальную рабочую область от 1,9 отн. ед. до 0,9 отн. ед., при которой шумы сигнала волоконно-оптического датчика будут снижены, при этом гармонические искажения вырастут незначительно с 3,3% до 4,1%.

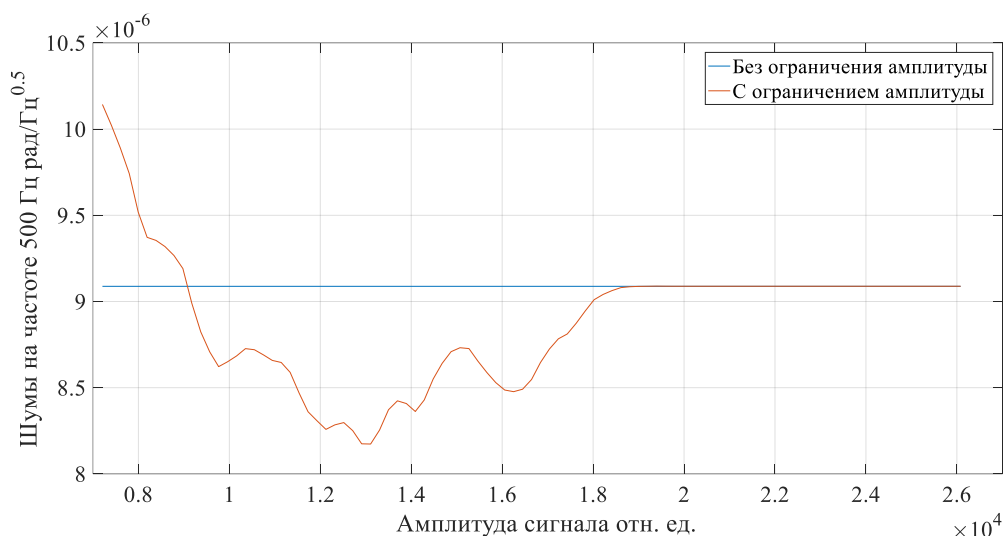


Рис. 5. Шумы после демодуляции с амплитудным ограничителем и без него

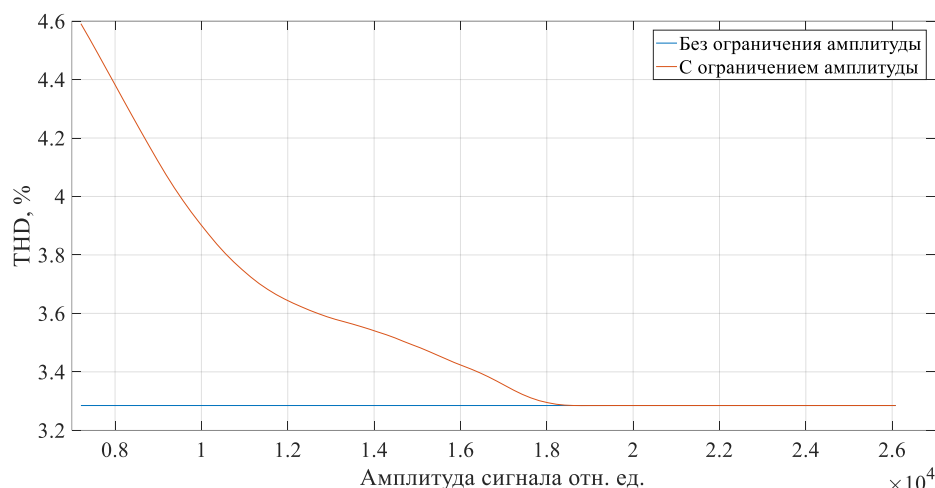


Рис. 6. Коэффициент нелинейных искажений после демодуляции с амплитудным ограничителем и без него

Заключение. В результате проведенной работы была показана высокая эффективность выбранного метода подавления аддитивных шумов. Уровень шумов в рабочей области снизился от 1% до 12%, при этом коэффициент нелинейных искажений увеличился с 3,3% до 4,1%. Как результат, можно найти оптимальный уровень ограничения амплитуды, чтобы избежать нелинейных искажений в сигнале и повысить итоговое соотношение сигнал/шум.

Литература

1. Томаси У. Электронные системы связи. – Litres, 2017. – 1361 с.
2. Yin S., Ruffin P.B., Yu F.T.S. Fiber Optic Sensors. – 2nd ed. – CRC Press Taylor & Francis Group, 2008. – 494 p.
3. Wang L., Zhang M., Mao X., Liao Y. The arctangent approach of digital PGC demodulation for optic interferometric sensors // Interferometry XIII: Techniques and Analysis. – 2006. – V. 6292. – P. 62921E.

УДК 535.317.1

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОДИРУЮЩЕЙ АПЕРТУРЫ,
РЕАЛИЗОВАННОЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**Васильева А.В.¹, Васильев А.С.¹Научный руководитель – к.т.н., доцент Рыжова В.А.¹¹Университет ИТМО

В работе исследуется процесс формирования изображений кодирующей апертурой в видимом спектральном диапазоне. Показан принцип действия кодирующей апертуры. В эксперименте использовалась апертура типа MURA (Modified Uniformly Redundant Array) ранга 59 с размером элементарного элемента ~50 мкм, реализованная методом абляции титановой пленки лазерным импульсом. В качестве приемника оптического излучения используется ПЗС-матрица с размером пикселя 5,5 мкм. В ходе эксперимента исследовалось формирование изображений подсвеченных объектов. Обработка и восстановление получаемых изображений осуществлялось методом циклической свертки в частотной области.

Ключевые слова: кодирующая апертура, безлинзовая визуализация, экспериментальный стенд, восстановление изображений, свертка изображений.

Введение. Кодирующая апертура является устройством для формирования изображения и может служить альтернативой линзовым системам там, где применение последних невозможно или нецелесообразно. В частности, наибольшее распространение эти устройства получили для визуализации источников излучения высокой энергии – в рентгеновской и гамма-астрономии [1–3], в медицинских приложениях [4], в системах безопасности [5, 6], для неразрушающего контроля [7]. Кодирующая апертура также может применяться для формирования изображений в оптическом диапазоне спектра, в частности, в компактных безлинзовых камерах [8]. Таким образом, учитывая широкую потенциальную область применения кодирующей апертуры, актуальным является исследование ее функционирования и методов эффективного использования. В данной работе показан принцип работы кодирующей апертуры, описан разработанный экспериментальный стенд, а также представлены результаты исследования кодирующей апертуры, реализованной методом лазерной абляции титановой пленки.

Кодирующая апертура – общая концепция функционирования. Принцип работы кодирующей апертуры поясняется рис. 1.

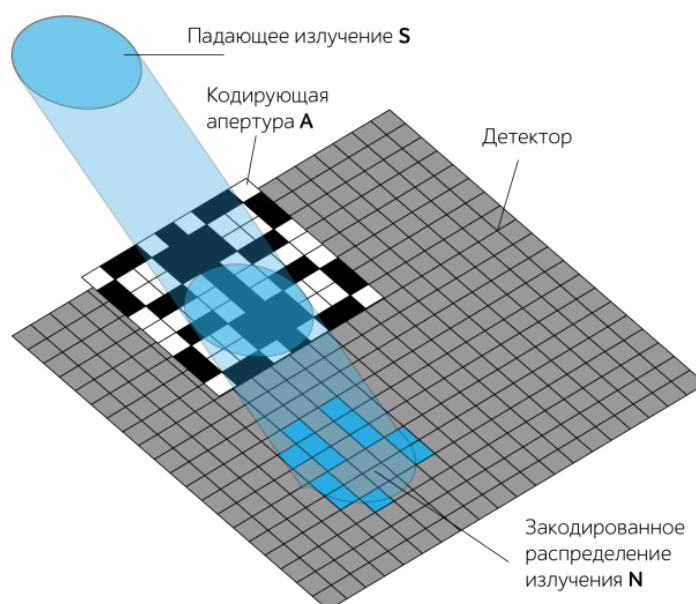


Рис. 1. Принцип действия кодирующей апертуры

Источник излучения, имеющий пространственное распределение S , проходит через кодирующую апертуру, представленную в виде двумерной матрицы A , элементы которой равны либо 0 (непрозрачный), либо 1 (прозрачный). В результате в плоскости детектора излучения образуется так называемая тенеграмма N , которая представляет собой закодированное изображение источника. Восстановленное изображение источника I можно получить путем математической обработки тенеграммы N , а именно ее свертки с матрицей декодирования G :

$$I = N \times G = (S \times A) \times G. \quad (1)$$

Матрица декодирования G соответствует матрице апертуры A , являясь ее корреляционной инверсией.

Отметим, что в уравнении (1) подразумевается не линейная, а циклическая двумерная свертка, в ходе которой каждый элемент $I(x, y)$ изображения I вычисляется следующим образом:

$$I(x, y) = \sum_{u=0}^{N_1-1} \sum_{v=0}^{N_2-1} N(u, v) G(x-u, y-v), \quad (2)$$

где N_1, N_2 – размер изображений I, N, G по горизонтали и вертикали соответственно.

На практике эта операция реализуется через дискретное преобразование Фурье:

$$I = \text{Re} \left[\mathbb{F}^{-1} \left(\hat{N} \circ \hat{G} \right) \right], \quad (3)$$

где \hat{N}, \hat{G} – Фурье-образы изображений N и G соответственно; \circ – произведение Адамара; \mathbb{F}^{-1} – операция обратного преобразования Фурье.

Существует несколько вариантов конфигурации кодирующей апертуры, при этом для любой из них справедливы соотношения (1)–(3). На сегодняшний день наиболее популярной является маска типа MURA (Modified Uniformly Redundant Array) [9]. Она проста в реализации и универсальна. В зависимости от материала, толщины и ранга, она может применяться для любого спектрального диапазона от гамма- до инфракрасного [10].

Описание эксперимента. Для проведения эксперимента был разработан экспериментальный стенд, показанный на рис. 2. Исследуемая кодирующая апертура реализована методом абляции титановой пленки с поверхности стеклянной подложки. Толщина титановой пленки 50 нм, абляция осуществлялась импульсным волоконным лазером с длиной волны 1,06 мкм.

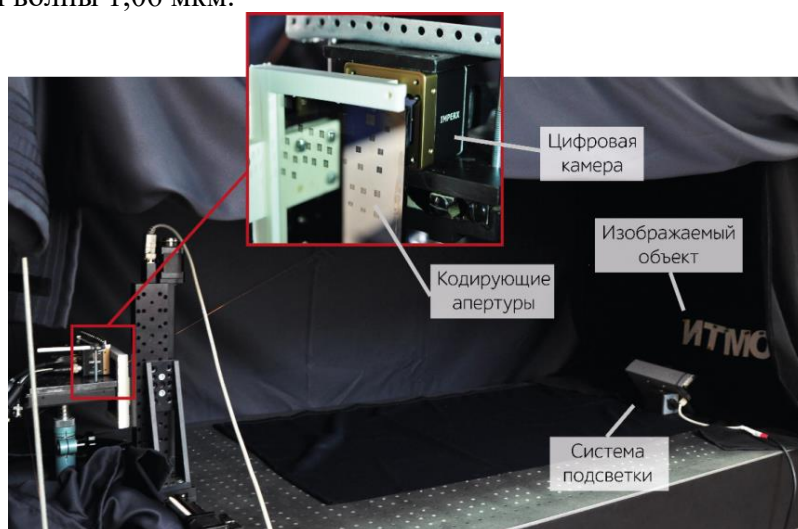


Рис. 2. Экспериментальный стенд для исследования кодирующей апертуры

Регистрация тенеграммы в ходе эксперимента осуществлялась цифровой камерой Imrex с ПЗС-матрицей, размер пикселя которой равен $5,5 \times 5,5$ мкм. В качестве изображаемого объекта использовались подсвеченные буквы, вырезанные из белой бумаги, которые располагались на дистанции 1,5 м от кодирующей апертуры. Размер объекта составил 30×15 см. Система подсветки – лампа широкого спектра излучения равномерного освещения.

Стенд располагается на оптическом столе и закрыт светонепропускающей плотной черной тканью, чтобы предотвратить появление посторонних засветок и возможное отражение от поверхности кодирующей апертуры.

Результаты эксперимента. В результате эксперимента были получены тенеграммы (пример на рис. 3, а), соответствующие излучению от изображаемого объекта, прошедшему через прозрачные элементы кодирующей апертуры. Тенеграммы затем обрабатывались вышеописанным методом, в результате чего получалось восстановленное изображение объекта (пример на рис. 3, б). По результатам эксперимента видно, что после восстановления изображения различаются изображения отдельных букв, составляющих объект наблюдения. При этом на изображении присутствует фоновая составляющая, которая обусловлена переотражением излучения системы подсветки от поверхностей светонепропускающей ткани и титановой пленки, из которой выполнена кодирующая апертура.

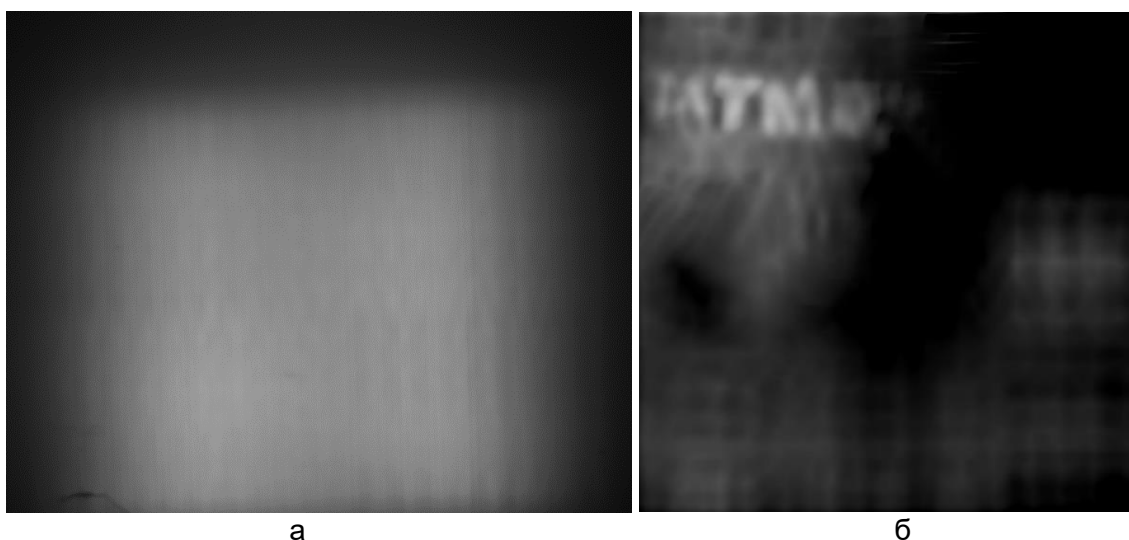


Рис. 3. Результаты получения изображения тенеграммы (а) и восстановления изображения объекта (б)

Заключение. В работе исследован процесс формирования изображений кодирующей апертурой в видимом спектральном диапазоне. Показан принцип действия кодирующей апертуры и алгоритм восстановления зафиксированных тенеграмм, основанный на циклической свертке, осуществляемой в частотной области.

Разработан экспериментальный стенд, использующий цифровую камеру с ПЗС-матрицей, а также кодирующую апертуру типа MURA, реализованную методом лазерной абляции титановой пленки. В качестве изображаемого объекта использовались буквы из белой бумаги.

Эксперимент показал, что дальнейшим направлением исследования является уменьшение фоновой составляющей на изображении, например, методом многократной съемки при повороте кодирующей апертуры вокруг своей оси. Также улучшение восстановленного изображения из тенеграммы связано с изготовлением кодирующей апертуры большего ранга.

Литература

1. Del Monte E. et al. An X-ray imager based on silicon microstrip detector and coded mask // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – V. 576. – № 1. – С. 191–193.
2. Belanger G. et al. Detection of hard X-ray emission from the Galactic nuclear region with INTEGRAL // The Astrophysical Journal Letters. – 2004. – V. 601. – № 2. – P. L163.
3. Vadawale S.V. et al. Monte-Carlo simulations of the expected imaging performance of the EXIST high-energy telescope // Optics for EUV, X-Ray, and Gamma-Ray Astronomy II. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – V. 5900. – P. 590014.
4. Alnafea M. et al. Preliminary Monte Carlo study of coded aperture imaging with a CZT gamma camera system for scintimammography // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – V. 573. – № 1-2. – P. 122–125.
5. Marleau P. et al. Active coded aperture neutron imaging // Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2009. – P. 1974–1977.
6. Woolf R.S. et al. An active interrogation detection system (ACTINIDES) based on a dual fast neutron/gamma-ray coded aperture imager // Homeland Security. – 2012. – P. 30–35.
7. Damato A.L., Horn B.K.P., Lanza R.C. Coded source imaging for neutrons and x-rays // Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2006. – V. 1. – P. 199–203.
8. Asif M.S. et al. FlatCam: Replacing Lenses with Masks and Computation // ICCV Workshops. – 2015. – P. 663–666.
9. Gottesman S.R., Fenimore E.E. New family of binary arrays for coded aperture imaging // Applied optics. – 1989. – V. 28. – № 20. – P. 4344–4352.
10. Ivanov O.P. et al. Portable X-ray and gamma-ray imager with coded mask: performance characteristics and methods of image reconstruction // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1999. – V. 422. – № 1-3. – P. 729–734.

УДК 538.9

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СУПЕРКРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК****Вовк И.А.¹, Леонов М.Ю.¹, Вовк Т.А.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н. Рухленко И.Д.¹**¹Университет ИТМО

В работе развита квантово-механическая теория экситонов Френкеля в суперкристаллах из перовскитных квантовых точек (КТ) с квадратной решеткой Браве. Вычислены волновые функции и энергетические зоны перовскитных суперкристаллов с учетом трех уровней возбуждения отдельных КТ. Проанализированы зависимости зонной структуры перовскитных суперкристаллов от симметрии кристаллической решетки перовскита и ориентации КТ в узлах сверхрешетки, а также законы дисперсии экситонов в данных суперкристаллах вблизи центра зоны Бриллюэна. Получены размерные зависимости тензоров обратных эффективных масс в трех экситонных зонах перовскитных суперкристаллов. В рамках нестационарной теории возмущений рассчитан тензор проводимости перовскитных суперкристаллов с учетом вклада от экситонных зон, обусловленных наличием светлого триплета у перовскитных КТ.

Ключевые слова: свинцово-галогенидные перовскиты, суперструктуры из квантовых точек, экситоны френкеля, электрическая проводимость, взаимодействие света с веществом.

Введение. В течение последних нескольких лет свинцово-галогенидные перовскиты показали себя многообещающим материалом для различных устройств оптоэлектроники, включая солнечные батареи с эффективностью преобразования энергии более 22% [1] и источники света [2]. Особый интерес представляют нанокристаллы из свинцово-галогенидных перовскитов в форме квантовых точек (КТ), которые могут быть легко синтезированы [3]. КТ из свинцово-галогенидных перовскитов демонстрируют яркую узкополосную фотолюминесценцию с высоким квантовым выходом (вплоть до 100% [4]), перестраиваемую во всей видимой [5] и ближней ИК [6] областях спектра, толерантность к дефектам [3] и аномально высокую скорость излучательной релаксации [7]. Тонкие пленки из таких перовскитных КТ обладают высоким коэффициентом оптического усиления и могут быть использованы как недорогая активная среда для лазерной генерации [8]. Кроме того, у нанокристаллов из свинцово-галогенидных перовскитов может быть индуцирован сигнал кругового дихроизма [9], что востребовано для таких приложений, как биомедицина, спинтроника и катализ [10]. Недавно было теоретически и экспериментально показано, что перовскитные КТ с катионами цезия являются первым неорганическим полупроводниковым материалом, у которого имеется светлый излучающий триплет [11], что проливает свет на происхождение уникальных свойств этих нанокристаллов. Дальнейшие экспериментальные исследования выявили ту же особенность и у перовскитных КТ с катионами формамидия [12].

Фундаментальные исследования, направленные на создание новых упорядоченных наноразмерных суперструктур с уникальными электрическими и оптическими свойствами, весьма актуальны для физики квантоворазмерных систем, поскольку могут привести к созданию и усовершенствованию устройств нанофотоники с заданной функциональностью. Для проектирования оптоэлектронных устройств первостепенный интерес представляют плотноупакованные упорядоченные массивы КТ, которые могут быть получены с помощью различных методов самоорганизации КТ [13], нанолитографии [14], 3D печати [15], ДНК-оригами [16] и пр. В таких структурах, называемых суперкристаллами, взаимодействие квантовых точек друг с другом приводит к возникновению коллективных откликов на внешнее световое излучение [17]. Исключительная гибкость дизайна суперкристаллов, обусловленная возможностью задать размер, форму и состав отдельных КТ, а также изменять их

расположение и пространственную ориентацию, существенно расширяет потенциал применения свинцово-галогенидных перовскитов для проектирования оптоэлектронных устройств с заданной функциональностью [18].

Модель. Хотя суперкристаллы из перовскитных КТ активно исследуются, теоретической модели, способной описывать и предсказывать их свойства, до сих пор развито не было. В данной работе [19] разработана квантово-механическая теория экситонов Френкеля в перовскитных суперкристаллах с квадратной решеткой Браве. Используя теорию молекулярных кристаллов [20], смоделирован двумерный суперкристалл из одинаково ориентированных КТ из свинцово-галогенидных перовскитов с квадратной сверхрешеткой. В приближении жестко закрепленных КТ гамильтониан такого суперкристалла имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n}} \hat{H}_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}' (\hat{V}_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} / 2), \quad (1)$$

где \mathbf{n} и \mathbf{m} целочисленные векторы решетки суперкристалла, $\hat{H}_{\mathbf{n}}$ гамильтониан отдельной КТ, расположенной в \mathbf{n} -й элементарной ячейке суперкристалла, и $\hat{V}_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$ оператор взаимодействия между \mathbf{n} -й и \mathbf{m} -й КТ. Здесь штрих у знака суммы означает, что при суммировании опускаются слагаемые с $\mathbf{n} = \mathbf{m}$. Положение \mathbf{n} -й КТ задается радиус-вектором $\mathbf{r}_{\mathbf{n}} = a\mathbf{n} = a(n_x, n_y, 0)$, где a период сверхрешетки.

Состояния отдельной КТ описываются волновыми функциями электрон-дырочных пар $\phi_{\mathbf{n}}^l$, удовлетворяющими уравнению Шредингера $\hat{H}_{\mathbf{n}}\phi_{\mathbf{n}}^l = W_l^0\phi_{\mathbf{n}}^l$, где W_l^0 энергии соответствующих состояний. Волновые функции нормированы согласно условию $\int \phi_{\mathbf{n}}^{l*} \phi_{\mathbf{n}}^{l'} d\tau = \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \delta_{l, l'}$, где δ_{ij} символ Кронекера, а интегрирование производится по всему пространству. Ограничимся рассмотрением дипольно-разрешенных переходов из основного (электрон-дырочный вакуум) в первые три возбужденных состояния, соответствующих светлему триpletу одиночных КТ из свинцово-галогенидных перовскитов, с близкими (или равными) значениями энергии. Эти переходы характеризуются энергиями возбуждения $\Delta_r = W_r^0 - W_0^0$ и дипольными моментами $\mathbf{d}_r = d\mathbf{e}_r$, где \mathbf{e}_r орт координатной оси r и $r = x, y, z$.

Принимая во внимание кулоновский характер взаимодействия между отдельными КТ, рассмотрено распространение энергии в суперкристалле как движение квантов коллективных возбуждений суперкристалла, называемых экситонами Френкеля или просто экситонами. Состояния суперкристалла, соответствующие возбуждению одного экситона с квазиимпульсом \mathbf{q} в зоне s , вследствие трансляционной симметрии могут быть представлены в виде

$$\Phi_{\mathbf{q}, s} = \sqrt{N^{-1}} \sum_{\mathbf{n}, r} a_r^s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{\mathbf{n}}} \phi_{\mathbf{n}}^r \prod_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} \phi_{\mathbf{m}}^0, \quad (2)$$

где N – число элементарных ячеек в суперкристалле. Волновые функции $\Phi_{\mathbf{q}, s}$ нормированы так, что $\sum_r |a_r^s(\mathbf{q})|^2 = 1$.

Результаты. Поскольку в двумерном суперкристалле запрещен перенос энергии между КТ, соответствующий кулоновскому взаимодействию диполя \mathbf{d}_z с диполем, лежащим в плоскости суперкристалла. Одна из зон будет отвечать переносу возбужденного состояния с энергией Δ_z независимо от других возбужденных

состояний. Полученные нами аналитические выражения для экситонных зон, обусловленных светлым триплетом одиночных перовскитных КТ, имеют вид

$$W_z = W_0 + \Gamma'_z, \quad (3)$$

для зоны, образуемой перпендикулярными плоскости суперкристалла диполями, и

$$W_{\pm} = W_0 + \left(\Gamma'_x + \Gamma'_y \pm \sqrt{(\Gamma'_x - \Gamma'_y)^2 + 4\Gamma_{xy}^2} \right) / 2, \quad (4)$$

для двух других зон, где $\Gamma'_r = \Gamma_{rr} + \Delta_r$,

$$\Gamma_{rr'}(\mathbf{q}) = d^2 / (\varepsilon a^3) \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}_m) (\delta_{rr'} |\mathbf{m}|^2 - 3m_r m_{r'}) / |\mathbf{m}|^5, \quad (5)$$

W_0 энергия основного состояния суперкристалла и ε эффективная диэлектрическая проницаемость взаимодействующих КТ.

Далее мы анализируем дисперсию экситонов, которая существенно зависит от симметрии кристаллической решетки материала КТ и симметрии суперкристалла как целого. Вырождение состояний r КТ зависит от симметрии кристаллической решетки материала, из которого она сделана. У перовскитов обычно встречаются три сингонии: орторомбическая (D_{2h}), тетрагональная (D_{4h}) и кубическая (O_h). При кубической симметрии $\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z$, а при орторомбической $\Delta_x \neq \Delta_y \neq \Delta_z$. В случае тетрагональной симметрии вырождены два состояния, при этом невырожденным остается нижний уровень энергии [11]. В зависимости от симметрии КТ и ориентации ее дипольных моментов в узле квадратной сверхрешетки симметрия суперкристалла может описываться одной из двух двумерных точечных групп: C_{2v} или C_{4v} . При этом симметрия C_{4v} достигается тогда, когда равны энергии переходов, дипольные моменты которых лежат в плоскости суперкристалла. Для того чтобы различать суперкристаллы с нетождественными ориентациями КТ, введем у обозначений симметрии КТ верхние индексы, указывающие направления в суперкристалле, соответствующие дипольным переходам с меньшей энергией. При этом для КТ с орторомбической симметрией необходимо указать два таких направления. Мы не будем делать различия между суперкристаллами, которые отличаются только знаком величины $\Delta_y - \Delta_x$, поскольку они должны обладать одинаковыми физическими свойствами с точностью до отражения в плоскостях, определяемых уравнениями $y = \pm x$.

На рисунке приведена дисперсия энергетических зон для шести возможных конфигураций суперкристалла. В случае O_h зоны W_{\pm} соприкасаются в точках Γ и M , где одновременно выполняются условие сильной связи $\Gamma_{xx}(\mathbf{q}_0) = \Gamma_{yy}(\mathbf{q}_0)$ и условие слабой связи $\Gamma_{xy} = 0$. Понижение симметрии кристаллической решетки КТ по сравнению с O_h приводит, кроме случая D_{4h}^z , к понижению симметрии суперкристалла с C_{4v} до C_{2v} и изменению формы зон W_{\pm} . Поскольку величина расщепления, которая становится отличной от нуля, $\Delta_y - \Delta_x \neq 0$, входит в условие сильной связи, множество точек \mathbf{q}_0 смещаются в обратном пространстве по направлению к точке X . При этом находившаяся в центре зоны Бриллюэна точка вырождения расщепляется на две, расположенные симметрично относительно точки Γ на линиях симметрии Δ . Одновременно с этим четыре точки вырождения, находившиеся в углах первой зоны Бриллюэна, смещаются вдоль линии симметрии Z . При условии $\Delta_y - \Delta_x \approx 11,1d^2 / (\varepsilon a^3)$ три точки вырождения, из центра и двух углов первой зоны Бриллюэна, сливаются в одну в точке X ; аналогично три другие, симметричные им. На графиках рисунка

видно, что наиболее существенно зоны W_{\pm} изменяются на линии симметрии Σ , где находится максимум $|\Gamma_{xy}|$, и в случае $D_{2h}^{x,z}$ (при $\Delta_y - \Delta_x = 6$ мэВ) уже практически повторяют друг друга, что связано с нарушением условия выполнения сильной связи в этой области, как это описано выше. При изменении симметрии кристаллической решетки КТ зона W_z сдвигается относительно зон W_{\pm} . Это приводит к смещению образующихся при пересечении зоны W_z с другими зонами точек вырождения, положения которых определяются как корни уравнения $(\Gamma'_x - \Gamma'_z)(\Gamma'_y - \Gamma'_z) = \Gamma_{xy}^2$.

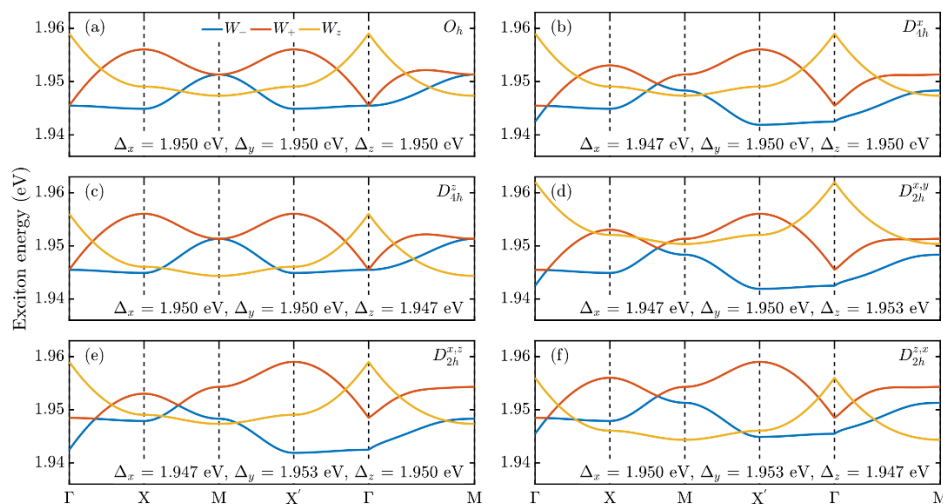


Рисунок. Энергетические зоны экситонов в двумерных суперкристаллах из CsPbI3 КТ различных конфигураций. Показаны конфигурации: O_h (a); D_{4h}^x (b); D_{4h}^z (c); $D_{2h}^{x,y}$ (d); $D_{2h}^{x,z}$ (e) и $D_{2h}^{z,x}$ (f). Материальные параметры: $d = 52$ Д, $\varepsilon = 5$ и $a = 7$ нм. Значения энергий возбуждения, использованные при моделировании, указаны внизу каждого графика. Точка X соответствует $\mathbf{q} = (\pi/a)\mathbf{e}_x$, а X' $\mathbf{q} = (\pi/a)\mathbf{e}_y$

Затем, рассматривая суперкристалл с малыми линейными размерами, представляющий собой квадратный массив КТ размером $(2M+1) \times (2M+1)$, мы вычисляем эффективные массы распространяющихся в них экситонов. Для удобства мы будем использовать отношение $d^2 M / (\varepsilon \hbar^2)$ в качестве единиц измерения компонент тензора обратной эффективной массы $m_{s,ij}^{-1} = \hbar^{-2} \partial_{q_i q_j}^2 W_s$. В этих единицах z – поляризованные экситоны характеризуются отрицательной скалярной обратной эффективной массой $m_z^{-1} = -2A$, где $A = 2a \sinh 1$. Экситоны зон W_{\pm} имеют тензорные обратные эффективные массы, вид которых зависит от симметрии суперкристалла. В случае симметрии C_{2v} суперкристалла тензор обратной эффективной массы является диагональным и дается выражением $m_{\pm,ij}^{-1} = [A \pm (-1)^{\delta_{ij}} B \text{sign}(\Delta_x - \Delta_y)] \delta_{ij}$, где $B = 3A - 2\sqrt{2}$. В случае симметрии C_{4v} суперкристалла компоненты тензора являются анизотропными, как показано в статье [19].

При освещении двумерного суперкристалла внешним монохроматическим электромагнитным полем с напряженностью \mathbf{E} в нем возникает электрический ток, плотность которого \mathbf{j} при пренебрежении нелинейными эффектами связана с электрическим полем соотношением $j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$. Знание состояний экситонов, как

показано в работе [20], позволяет вычислить тензор проводимости σ_{ij} . В приближении диполь-дипольного взаимодействия тензор проводимости суперкристалла может быть записан в виде

$$\sigma_{ij} = i / (a^3 \hbar) \sum_s D_{\mathbf{k}_s}^i D_{\mathbf{k}_s}^j \omega_s [2\omega + i(2 + \omega_s / \omega) \gamma_s] / [(\omega - \omega_s + i\gamma_s)(\omega + \omega_s)], \quad (6)$$

где $\omega_s = W_s / \hbar$ частота резонанса, γ_s скорость затухания и $\mathbf{D}_{\mathbf{k}_s} = \sum_r a_r^s(\mathbf{k}) \mathbf{d}_r$ электрический дипольный момент элементарной ячейки суперкристалла, соответствующий возбуждению s -го экситона.

В случае суперкристаллов характерный размер a увеличивается по крайней мере на два порядка по сравнению с обычными кристаллами, поэтому следует ожидать, что эффекты пространственной дисперсии будут более выражены. Для того, чтобы оценить относительную величину σ_{xy} , заметим, что при вычислении $\Gamma_{xy}(\mathbf{k}_{\parallel})$ вблизи центра зоны Бриллюэна можно перейти от суммирования к интегрированию, что дает $\Gamma_{xy}(\mathbf{k}_{\parallel}) \approx \pi d^2 |\mathbf{k}_{\parallel}| / (\epsilon a^2) \sin 2\varphi$, где φ – угол, отсчитываемый от оси x в плоскости суперкристалла. В результате вклад недиагональной проводимости составляет величину порядка $\pi d^2 |\mathbf{k}_{\parallel}| / (\epsilon a^2 \hbar \gamma)$. В частности, при $a/\lambda = 10^{-2}$, $d^2 / (\epsilon a^3) = 1$ мЭВ и $\hbar\gamma = 50$ мЭВ недиагональная компонента проводимости будет иметь величину порядка 10^{-3} относительно диагональной. Это отношение будет возрастать при уменьшении температуры за счет уменьшения скорости затухания γ до тех пор, пока выполняется условие $\omega_+ - \omega_- \ll \gamma$. В противоположном пределе $\omega_+ - \omega_- \gg \gamma$ отношение σ_{xy} к диагональным компонентам перестанет зависеть от температуры, достигнув предельного значения $\pi d^2 |\mathbf{k}_{\parallel}| / (\epsilon a^2 |\Delta_x - \Delta_y|)$ для симметрии C_{2v} , что при выбранных параметрах и расщеплении уровней $\Delta_y - \Delta_x = 3$ мЭВ составляет величину порядка 10^{-2} . В случае же симметрии C_{4v} при низких температурах недиагональная компонента становится сопоставимой по величине с диагональными. Как показывает анализ, при падении на суперкристалл световой волны, вектор напряженности электрического поля которой перпендикулярен плоскости падения, (ТЕ-волны) будет возбуждаться только мода W_- , т.е. $\mathbf{j} = \sigma^- \mathbf{E}_{TE}$, а при падении волны, вектор напряженности электрического поля которой лежит в плоскости падения, (ТМ-волны) только мода W_+ , т.е. $\mathbf{j} = \sigma^+ \mathbf{E}_{TM}$. Напротив, у суперкристаллов с низкой симметрией $j_i \approx \sigma^i E_i$ одинаково для ТЕ и ТМ поляризаций.

Заключение. В работе была развита квантово-механическая теория экситонов Френкеля в перовскитных суперкристаллах с квадратной решеткой Браве. Были вычислены экситонные зоны, обусловленные светлым триплетом одиночных КТ из свинцово-галогенидных перовскитов, и проанализирована дисперсия экситонов. Затем были вычислены эффективные массы экситонов, распространяющихся в суперкристаллах с конечными размерами. Наконец, было получено аналитическое выражение для тензора проводимости двумерного перовскитного суперкристалла и показано, что при низких температурах характер отклика данного суперкристалла на световое излучение строго зависит от симметрии суперкристалла. Разрабатываемая теория позволяет описывать оптоэлектрические свойства двумерных суперкристаллов из перовскитных КТ и может быть полезна для разработки передовых устройств фотовольтаики. Полученные результаты являются новыми и соответствуют мировому уровню научно-технических работ в исследуемой области.

Благодарность. Авторы выражают благодарность программе «Софинансирование из централизованных средств Университета ИТМО фундаментальных и прикладных НИР, выполняемых под руководством молодых ученых в рамках грантов РФФИ, РНФ, Президента» (софинансирование проекта № 418226).

Литература

1. Eperon G.E., Hörantner M.T., Snaith H.J. Metal Halide Perovskite Tandem and Multiple-Junction Photovoltaics // *Nat. Rev. Chem.* – 2017. – V. 1. – P. 95.
2. Balena A., Perulli A., Fernandez M. et al. Temperature Dependence of the Amplified Spontaneous Emission from CsPbBr₃ Nanocrystal Thin Films // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122. – № 10. – P. 5813–5819.
3. Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M. V et al. Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals // *Nat. Mater.* – 2018. – V. 17. – P. 394–405.
4. Liu F., Zhang Y., Ding C. et al. Highly luminescent phase-stable CsPbI₃ perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield // *ACS Nano.* – 2017. – V. 11. – № 10. – P. 10373–10383.
5. Levchuk I., Osvet A., Tang X. et al. Brightly luminescent and color-tunable formamidinium lead halide perovskite FAPbX₃ (X=Cl, Br, I) colloidal nanocrystals // *Nano Lett.* – 2017. – V. 17. – № 5. – P. 2765–2770.
6. Lignos I., Morad V., Shynkarenko Y. et al. Exploration of Near-Infrared-Emissive Colloidal Multinary Lead Halide Perovskite Nanocrystals Using an Automated Microfluidic Platform // *ACS Nano.* – 2018. – V. 12. – № 6. – P. 5504–5517.
7. Rainò G., Nedelcu G., Protesescu L. et al. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single-Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure // *ACS Nano.* – 2016. – V. 10. – № 2. – P. 2485–2490.
8. Yakunin S., Protesescu L., Krieg F. et al. Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Lasing From Colloidal Nanocrystals of Caesium Lead Halide Perovskites // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 8056.
9. He T., Li J., Li X. et al. Spectroscopic Studies of Chiral Perovskite Nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – V. 111. – № 15. – P. 151102.
10. Tepliakov N.V., Vovk I.A., Baimuratov A.S. et al. Optical activity of semiconductor gammadions beyond planar chirality // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – № 11. – P. 2941–2945.
11. Becker M.A., Vaxenburg R., Nedelcu G. et al. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites // *Nature.* – 2018. – V. 553. – № 7687. – P. 189–193.
12. Pflingsten O., Klein J., Protesescu L. et al. Phonon Interaction and Phase Transition in Single Formamidinium Lead Bromide Quantum Dots // *Nano Lett.* – 2018. – P. Article ASAP.
13. Qiao F., Wang X., Wang Q. et al. Functionalized Self-Assembly of Colloidal CdX (X=S, Se) Nanorods on Solid Substrates for Device Applications // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9. – № 24. – P. 8066–8079.
14. Crozier P.A., Tolle J., Kouvetakis J. et al. Synthesis of Uniform GaN Quantum Dot Arrays via Electron Nanolithography of D₂GaN₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – № 18. – P. 3441–3443.
15. Kong Y.L., Tamargo I.A., Kim H. et al. 3D Printed Quantum Dot Light-Emitting Diodes // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – № 12. – P. 7017–7023.
16. Ko S.H., Gallatin G.M., Liddle J.A. Nanomanufacturing with DNA Origami: Factors Affecting the Kinetics and Yield of Quantum Dot Binding // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – № 5. – P. 1015–1023.

17. Baimuratov A.S., Shlykov A.I., Zhu W. et al. Excitons in gyrotropic quantum-dot supercrystals // *Opt. Lett.* – 2017. – V. 42. – № 13. – P. 2423–2426.
18. Yuan M., Liu M., Sargent E.H. Colloidal Quantum Dot Solids for Solution-Processed Solar Cells // *Nat. Energy.* – 2016. – V. 1. – P. 16016.
19. Vovk I.A., Tepliakov N.V., Baimuratov A.S. et al. Excitonic phenomena in perovskite quantum-dot supercrystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – № 38. – P. 25023–25030.
20. Agranovich V.M., Ginzburg V.L. *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. – 447 p.

УДК 544.47, 535.341

ФОТООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ CHICAGO SKY BLUE В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Волкова Н.А.¹Научный руководитель – д.хим.н., профессор Евстропьев С.К.¹¹Университет ИТМО

В работе исследуется фотоокисление органического красителя Chicago Sky Blue в водных растворах, содержащих нитрат цинка и высокомолекулярный поливинилпирролидон. Приводится подтверждение образования комплекса между поливинилпирролидоном и металлом.

Ключевые слова: УФ облучение, фотокатализ, поливинилпирролидон, спектроскопия, органический краситель.

Введение. Органо-неорганические композиционные материалы на основе поливинилпирролидона (ПВП) перспективны для различных применений в оптике. Целью данной работы является исследование фоторазложения органического красителя Chicago Sky Blue (CSB) при помощи воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения.

При УФ облучении водных растворов нитратов металлов протекают следующие реакции:



Образующиеся радикалы [O] и [OH] могут окислять органические соединения, содержащиеся в растворах [1].

При смешении растворов нитратов металлов с раствором ПВП должны образовываться комплексные соединения (рис. 1), которые влияют на фотокаталитическую активность растворов. Наличие таких комплексов можно подтвердить, используя методы ИК спектроскопии.

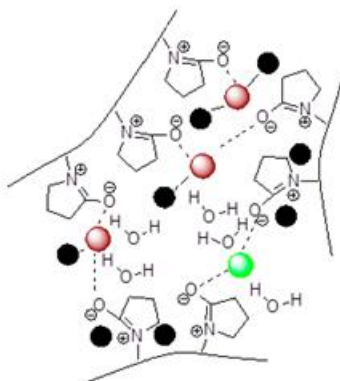


Рис. 1. Взаимодействие молекул ПВП с ионами металлов в растворе

Материалы и методы. В качестве объектов исследования в работе использовались водные растворы нитратов цинка и серебра, а также водный раствор органического красителя Chicago Sky Blue 6B (рис. 2, а).

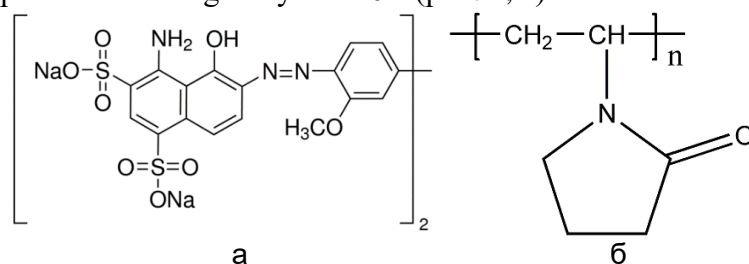


Рис. 2. Структура молекул: красителя Chicago Sky Blue (а); ПВП (б)

Предварительно взвешенные навески порошков растворялись при перемешивании в дистиллированной воде. Составы исходных растворов приведены в таблице. Полученные смешивались между собой или при добавлении воды в заданных пропорциях. Для стабилизации частиц растворы смешивались с раствором высокомолекулярного ($M_w=1300000$) поливинилпирролидона (рис. 2, б) в воде.

ИК спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker ALPHA II с использованием приставки для измерения в режиме нарушения полного внутреннего отражения.

Облучение растворов (таблица) ультрафиолетом производилось ртутной лампой ДТР.

Таблица. Концентрации исходных растворов

Растворенное вещество	Молярная масса, г/моль	Масса растворенного вещества, г/100 мл H ₂ O	Молярность раствора, моль/л
Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	297,49	5	0,168074
ПВП	1300000	5	0,0000385
CBS	992,80	0,053	0,000534

Результаты и их обсуждение. Для оценки частот колебаний характеристических групп воспользуемся соотношением:

$$\nu = \frac{1}{1\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3)$$

где μ – масса атома.

Из соотношения следует, что чем легче атом, тем выше частота. При взаимодействии раствора ПВП и нитрата металла, атом металла соединяется с кислородом группы C=O (рис. 1). Металл тяжелее углерода, следовательно, частота колебаний валентной группы C=O должна смещаться в область низких частот при больших концентрациях металла. По литературным данным [2] пик колебаний группы C=O соответствует примерно 1635 см^{-1} .

На рис. 3, а приведены ИК спектры раствора, содержащего только ПВП и ПВП с добавлением нитрата цинка.

При добавлении нитрата цинка, пик колебаний группы C=O смещается в низкочастотную область (без нитрата цинка $\nu=1637 \text{ см}^{-1}$, в присутствии нитрата цинка $\nu=1634 \text{ см}^{-1}$), что согласуется с теорией.

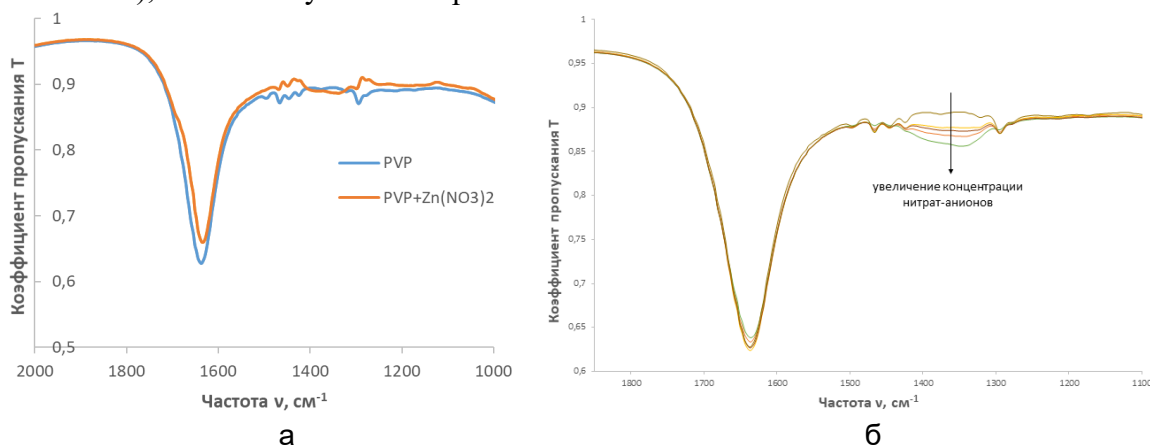


Рис. 3. ИК спектры растворов, содержащих ПВП и Zn(NO₃)₂ (а) и в различных соотношениях (б)

На рис. 3, б приведены ИК спектры растворов, содержащих различное количество нитрата цинка.

С увеличением концентрации нитрата цинка изменяются пики колебаний нитрат-анионов, которые находятся в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$.

На рис. 4 представлены спектры поглощения растворов, содержащих одинаковое количество CBS. Полоса поглощения нитрат-аниона соответствует длине волны $\lambda=305\text{ нм}$ [3, 4].

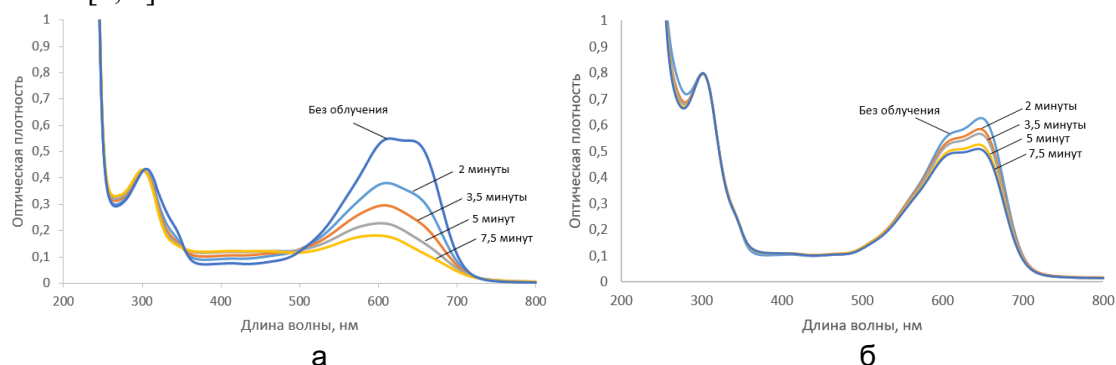


Рис. 4. Спектры поглощения растворов CBS: водный раствор красителя (а); раствор, содержащий ПВП (б)

Поглощение красителя происходит в диапазоне $\lambda=500\text{--}700\text{ нм}$. Уменьшение интенсивности полос поглощения красителя отображает процесс фоторазложения. Из спектров видно, что разложение красителя происходит значительно медленнее в растворе, содержащем ПВП.

При разложении нитрат-анионов происходит образование химически активных форм кислорода, которые вступают в реакцию фотоокисления красителя, а также участвуют в окислении ПВП (уравнения (1) и (2)). При отсутствии ПВП кислород расходуется только на окисление красителя, поэтому интенсивность полосы поглощения красителя уменьшается сильнее, чем в присутствии ПВП, когда кислород расходуется также и на него. Поглощение продуктов реакции окисления красителя на длинах волн $350\text{--}500\text{ нм}$ заметно меняется в водном растворе красителя (рис. 4, а). Чем дольше идет разложение (чем больше время УФ облучения), тем больше поглощение. В присутствии ПВП полосы поглощения продуктов меняются незначительно (рис. 4, б).

Заключение. В результате работы было подтверждено образование комплекса между ПВП и цинком с помощью метода ИК спектроскопии. Исследование фотоокисления органического красителя показало, что наличие в растворе ПВП уменьшает скорость разложения красителя, что объясняется конкуренцией протекающих параллельно химических процессов окисления красителя и ПВП.

Литература

1. Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N. Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a Bis-Azo Dye, Direct Blue 1, on Di and trimerization in aqueous solution and in cellulose // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – № 36. – P. 13786–13735.
2. Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis // *Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry*. – 2015. – V. 44(41). – P. 17883–17905.
3. Volkova N.A., Evstrop'ev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V. Photolysis of diazo dye in aqueous solutions of metal nitrates // *Optics and spectroscopy*. – 2018. – V. 124. – № 4. – P. 489–493.
4. Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenev I.A. Photoactive ZnO nanosuspension for intensification of organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2018. – V. 134. – P. 45–50.

УДК 535.34, 535.37

**АНИЗОТРОПИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОНОВ Eu^{3+}
В МОНОКЛИННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$** **Волокитина А.А.¹, Лойко П.А.¹, Павлюк А.А.², Трифонов В.А.²****Научный руководитель – к.ф.-м.н. Лойко П.А.¹**¹Университет ИТМО; ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

В работе исследованы поляризованные спектры видимой люминесценции ионов Eu^{3+} в моноклинных кристаллах калий-итриевого вольфрамата $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, обусловленной переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$). Данные кристаллы привлекательны для получения лазерной генерации в красной области спектра. Низкосимметричная структура кристалла (симметрия позиций $\text{Eu}^{3+}:\text{C}_2$) обуславливает значительную анизотропию люминесцентных свойств. Впервые описана анизотропия люминесценции, связанной с магнитным дипольным (MD) переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в моноклинных кристаллах.

Ключевые слова: ионы европия, спектры люминесценции, магнитный дипольный переход, кристаллы вольфрамов.

Введение. В настоящее время большой научный интерес вызывает исследование кристаллов калий-редкоземельных двойных вольфрамов, имеющих химическую формулу $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Y}$, Gd или Lu , активированных трехвалентными редкоземельными ионами RE^{3+} . С точки зрения лазерных применений такие кристаллические матрицы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими оксидными кристаллами. К особенностям кристаллов моноклинных двойных вольфрамов относятся высокие концентрации примесных ионов, слабая безызлучательная релаксация из возбужденных состояний этих ионов, высокие поперечные сечения поглощения и вынужденного испускания, а также значительная анизотропия спектрально-люминесцентных свойств ионов RE^{3+} , что необходимо для эффективного возбуждения лазерной генерации [1–4].

Ионы европия Eu^{3+} известны своей красной люминесценцией, обусловленной чисто электрическим дипольным (ED) переходом из метастабильного состояния $^5\text{D}_0$ в более низколежащее возбужденное состояние $^7\text{F}_2$ (спектральное положение ~610 нм) [5, 6]. Благодаря этому ионы Eu^{3+} находят широкое применение в качестве красных люминофоров, а также они перспективны для получения лазерной генерации. Помимо этого, они известны как структурные маркеры, в силу высокой чувствительности спектров люминесценции ионов Eu^{3+} к симметрии локального окружения.

В данной работе представлены результаты исследования поляризованных спектров люминесценции кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, активированного ионами Eu^{3+} .

Материалы и методы эксперимента. Для исследований был использован кристалл, выращенный в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (А.А. Павлюк и В.А. Трифонов). Кристалл был выращен из высокотемпературного раствора с использованием $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в качестве растворителя. Затравочный кристалл был ориентирован вдоль оси [010]. Концентрация ионов Eu^{3+} составило 2 ат.%.

Исследование спектров люминесценции проводилось при комнатной температуре (293 К) в линейно поляризованном свете. Спектры были зарегистрированы на микроскопе комбинационного рассеяния (КР) света Renishaw с использованием возбуждающего излучения аргонового (Ar^+) лазера, излучающего на длине волны 488 нм.

Результаты. Спектры люминесценции кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, зарегистрированные для трех главных поляризаций света ($E\parallel N_p$, $E\parallel N_m$, $E\parallel N_g$) приведены на рис. 1.

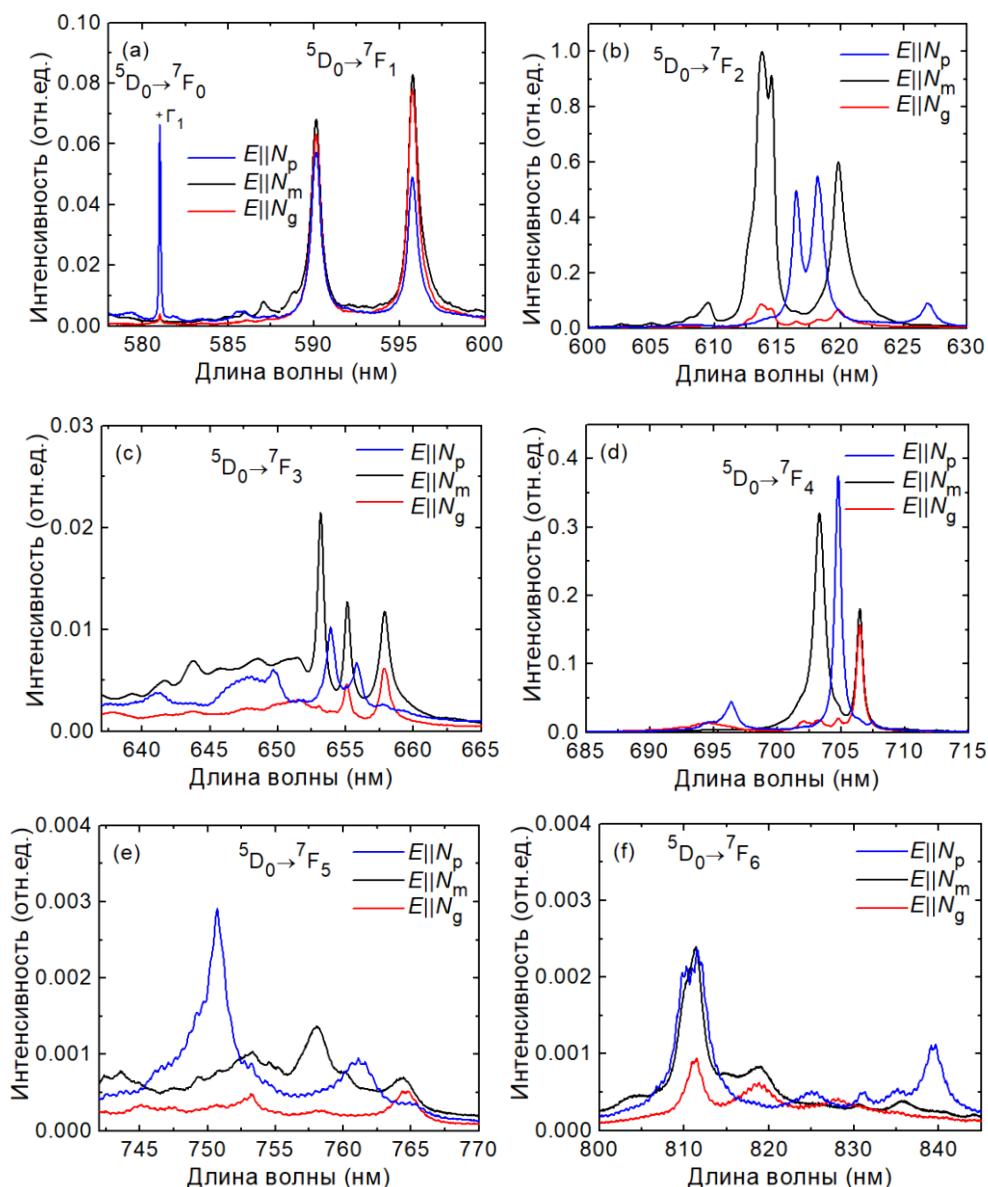


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ для поляризаций света $E\parallel N_p$, $E\parallel N_m$ и $E\parallel N_g$. Длина волны возбуждающего излучения 488 нм. Все наблюдаемые полосы люминесценции относятся к переходам из состояния 5D_0 в состояния 7F_J ($J=0-6$)

При возбуждении ионов Eu^{3+} излучением на длине волны 488 нм (что соответствует возбуждению в короткоживущее состояние 5D_2 , из которого ионы попадают в метастабильное состояние 5D_0), в спектре люминесценции наблюдается ряд полос с максимумами на длинах волн 580, 593, 615, 655, 703, 752 и 811 нм. Эти полосы относятся к энергетическим переходам из метастабильного уровня 5D_0 в нижележащие энергетические состояния 7F_J ($J=0-6$), соответственно (7F_0 – основное состояние ионов Eu^{3+}). Интенсивная полоса люминесценции на длине волны ~ 614 нм, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, доминирует в спектре и обуславливает красно-оранжевый цвет люминесценции кристалла. Все полосы люминесценции сильно поляризованы, что указывает на сильную анизотропию спектрально-люминесцентных свойств кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для поляризации света $E\parallel N_m$.

Интерпретация наблюдаемых полос люминесценции для кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ приведена на схеме (рис. 2) энергетических состояний ионов Eu^{3+} . Стрелками обозначены полосы люминесценции в видимой области спектра.

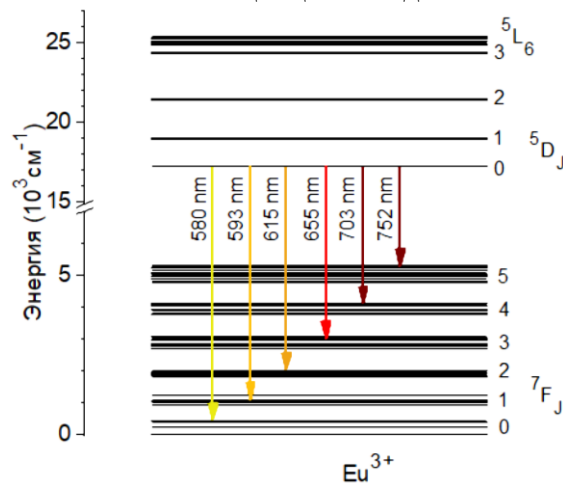


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов Eu^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

На рис. 3 приведены спектры люминесценции для энергетического перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, записанные для различных ориентаций вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} для возбуждающего и регистрируемого излучения. Переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ является чисто магнитным дипольным (MD) и при исследовании соответствующей люминесценции в поляризованном свете было обнаружено, что количество и относительная интенсивность пиков зависят не только от поляризации света \mathbf{E} , но и от направления распространения \mathbf{k} [7].

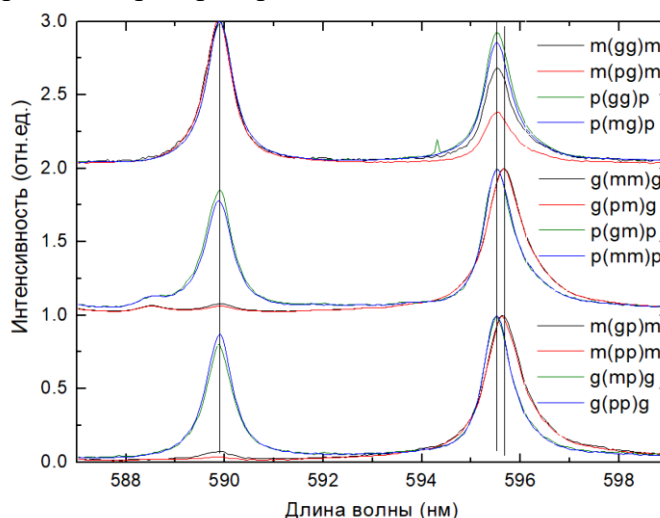


Рис. 3. Анизотропия спектров люминесценции, соответствующей магнитному дипольному (MD) переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Длина волны возбуждающего излучения 488 нм. Вертикальные линии обозначают Штарковские переходы. Обозначения a(bc)d соответствуют методике Порто для описания спектров КР

Такой эффект не наблюдается для остальных переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=2-6$), которые являются чисто электрическими дипольными (ED). Магнитный дипольный переход обусловлен взаимодействием активного иона с компонентом магнитного поля света через магнитный диполь, ориентация которого задается вектором \mathbf{M} . При этом имеет значение ориентация вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} по отношению к \mathbf{M} .

На верхней части рисунка (поляризация люминесценции: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{N}_g$, т.е. различные геометрии a(bg)d) два пика относятся к переходам $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2^{(1)}$, $\Gamma_2^{(2)}$. На среднем рисунке для спектров g(mm)g и g(pm)g появляется дополнительный по сравнению с верхним

рисунком пик, относящийся к переходу $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$. На нижнем рисунке также наблюдается полоса, обусловленная переходом $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$, относящаяся к поляризациям $m(gp)m$ и $m(pp)m$.

Заключение. В работе проведено исследование люминесценции ионов Eu^{3+} в моноклинном кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Кристалл характеризуется высокой анизотропией спектров испускания в поляризованном свете. Для магнитного дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ установлено влияние поляризации возбуждающего света и ориентации кристалла на форму спектра люминесценции. Дальнейшая работа будет направлена на определение Штарковского расщепления уровней энергии ионов Eu^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$.

Литература

1. Loiko P.A. et al. Spectroscopic and photoluminescence characterization of Eu^{3+} -doped monoclinic $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 153. – P. 221–226.
2. Volokitina A. et al. Eu^{3+} : $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$: A novel anisotropic red-emitting material with a layered structure // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 762. – P. 786–796.
3. Kuleshov N.V. et al. Pulsed laser operation of Yb-doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ // *Optics letters*. – 1997. – V. 22. – № 17. – P. 1317–1319.
4. Petrov V. et al. Growth and properties of $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, and novel ytterbium and thulium lasers based on this monoclinic crystalline host // *Laser & Photonics Reviews*. – 2007. – V. 1. – № 2. – P. 179–212.
5. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 49. – № 10. – P. 4450–4455.
6. Görller-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of ff transitions // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. – 1998. – V. 25. – P. 101–264.
7. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. – М.: Наука, 1986. – 271 с.

УДК 621.373.826

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ЛАЗЕР С ВНЕШНИМ ЗЕРКАЛОМ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ КОГЕРЕНТНОЙ ТОМОГРАФИИГригоренко К.М.¹Научные руководители: к.ф.-м.н., профессор Викторов Е.А.¹; PhD, Уе Г.²¹Университет ИТМО; ²Université Côte d'Azur, Франция

В работе предложена схема свипируемого лазера с внешней обратной связью для применения в оптической когерентной томографии. Проведено моделирование с использованием стандартной системы уравнений с задержкой для лазера с обратной связью. На основе проведенного бифуркационного анализа произведена классификация динамических режимов работы лазера. Показана возможность сохранения когерентности мод внешнего резонатора при свипировании.

Ключевые слова: оптическая когерентная томография, свипируемые источники, внешняя обратная связь, mode hopping, лазерная динамика.

Введение. Оптическая когерентная томография (ОКТ) – это метод визуализации внутренней структуры образца, который по принципу работы подобен ультразвуковым методам визуализации. ОКТ представляет собой задачу определения препятствий при известном зондирующем, рассеянном и отраженном излучении. Глубина сканирования образца равна длине когерентности лазерного источника, которая, в свою очередь, определяется шириной оптического спектра излучения. Большое количество длин волн позволяет получить более контрастное изображение. В общем случае излучение широкополосного или перестраиваемого источника разделяется на опорное и зондирующее, отражается от исследуемого образца и опорного зеркала, испытывает интерференцию и попадает на фотоприемник. В результате амплитуда и интенсивность выходного сигнала, содержащего информацию о распространении света в образце, изменяется в зависимости от разности фаз колебаний. Путем преобразования Фурье выделяются частотные составляющие, из которых формируется амплитудный скан изображения.

Свипируемые лазерные источники. Свипируемый лазерный источник является достойной альтернативой широкополосным излучателям в области ОКТ и представляет собой лазер, у которого скорость перестройки фильтра равна скорости обхода резонатора. Примером такого источника является кольцевой лазер с перестраиваемым фильтром и длинным резонатором (необходим для генерации большого количества мод). Нами предлагается использовать полупроводниковый свипируемый лазер с внешней обратной связью и перестраиваемым фильтром (рис. 1). В отличие от традиционно используемого кольцевого резонатора, в котором осуществляется перестройка оптических мод самого лазера, в предлагаемом нами лазере происходит перестройка оптических мод внешнего резонатора.

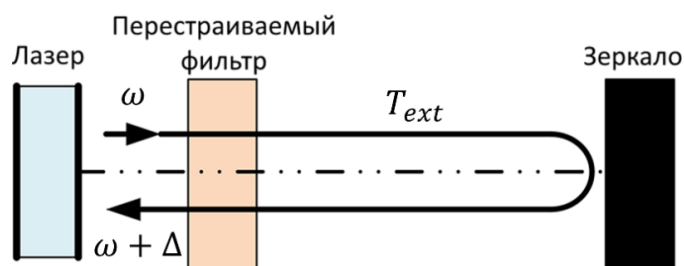


Рис. 1. Предлагаемая схема свипируемого лазера с внешним резонатором. ω - частота единственной генерируемой моды; T_{ext} - время обхода резонатора, за которое будет осуществлена перестройка фильтра

Скачки мод при свипировании лазерного источника. В исследуемом полупроводниковом лазере (рис. 2, а) на расположенные по обе стороны от области усиления и фазовой области переднее и заднее зеркало нанесен профилированный брегговский отражатель (Sampled Grating Distributed Bragg Reflector, SG-DBR). Данный брегговский отражатель имеет разную периодичность пиков оптического отражения на первом и втором зеркале (рис. 2, б) и используется в качестве фильтра. Генерация при этом происходит только на длинах волн, соответствующих перекрытию двух пиков отражения.

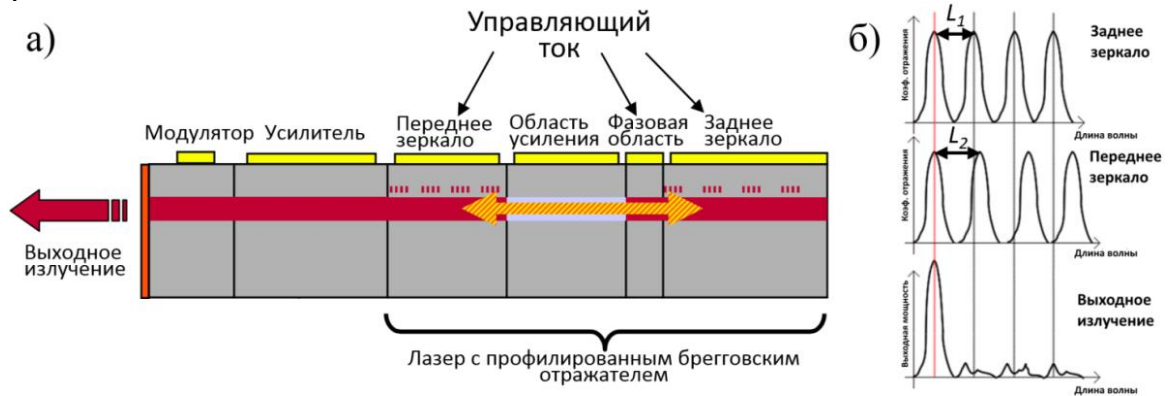


Рис. 2. Общая схема полупроводникового лазера с брегговским отражателем (а); пики оптического отражения длин волн [1] (б)

Перестройка фильтра осуществляется изменением управляющих токов, подключенных к зеркалам и фазовой области (осуществляет контроль задержки прохождения носителей через фазовую область). Возможно осуществление перестройки в небольшом диапазоне параметров с сохранением когерентности, однако при переключении с одного пика на другой происходит скачок излучения лазера с одной моды внешнего резонатора на другую (эффект mode hopping). Информация о фазе изначальной моды не дает информацию о том, какая фаза будет у моды после скачка, таким образом, в системе теряется когерентность. Это проиллюстрировано на временном графике перестройки (рис. 3), где черным обозначена интенсивность, а красным частота. Во временном диапазоне до ~ 350 нс на графике наблюдается область излучения со стационарной генерацией одной моды, после чего происходит скачок мод, обозначенный всплеском интенсивности и сдвигом частоты. Затем продолжается стационарная генерация уже другой моды до момента еще одной перестройки, также обозначенной на графике.

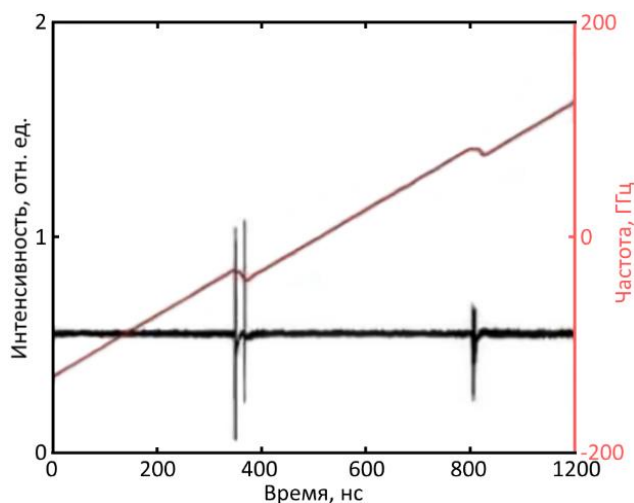


Рис. 3. Временной график интенсивности излучения (черный) и изменения частоты (красный)

Система уравнений перестраиваемого лазера с внешним резонатором. С помощью оптической обратной связи, мы можем использовать предыдущую моду для затравки генерации следующей моды. Перестройка фильтра связана со временем обхода резонатора, является контрольным параметром и может осуществляться как в направлении длинноволновой области оптического спектра излучения лазера, так и в направлении коротковолновой области. Для применения в ОКТ частотная перестройка должна происходить с сохранением информации об оптической фазе излучения, т.е. с сохранением когерентности излучения. В зависимости от направления перестройки когерентность излучения может сохраняться или нарушаться.

Моделируемая система уравнений лазера с обратной связью (1)–(2) является стандартной системой дифференциальных уравнений с задержкой и включает в себя уравнение для поля E и уравнение для количества носителей N . В представленной нормированной системе уравнений учтены уширение спектральной линии α и обратная связь с параметром расстройки свипирования:

$$\dot{E} = (1 + i\alpha)(N - 1)E + \gamma e^{i\Delta t} E(t - \tau), \quad (1)$$

$$\dot{N} = -\gamma_N (N - g_0 + N|E|^2), \quad (2)$$

где $\Delta = a\tau_p T_{ext}$ – скорость свипирования; $\tau = \frac{T_{ext}}{\tau_p}$ – задержка; τ_p – время жизни носителей; ω – оптическая частота; γ – сила обратной связи; T_{ext} – время обхода внешнего резонатора; γ_N – скорость рекомбинации носителей; g_0 – параметр накачки.

Бифуркационная диаграмма. На рис. 4 приведен результат бифуркационного анализа и обозначены области, соответствующие различным динамическим режимам, временной характер которых представлен на рис. 5.

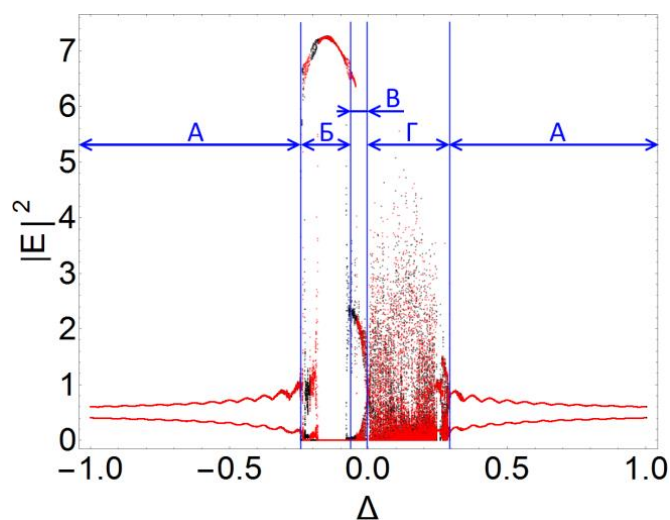


Рис. 4. Бифуркационная диаграмма свипируемого лазера с обратной связью:
А – режим биений; Б – синхронизация мод; В – удвоение частоты; Г – хаос

В области А (рис. 5, а) наблюдается несинхронизованный режим биений между одночастотным излучением лазера и оптическим сигналом от внешнего зеркала. В области Б (рис. 5, б) наблюдается периодическое решение, представляющее собой последовательность импульсов, сформированную перестраиваемыми модами. Периодичность указывает на постоянный характер фазовых соотношений между модами и сохранение когерентности излучения, которая нарушается в области Г (рис. 5, г), представляющей хаотическую динамику. Область В (рис. 5, в) – малая и более сложная область режима синхронизации мод на удвоенной частоте, при которой система также сохраняет когерентность.

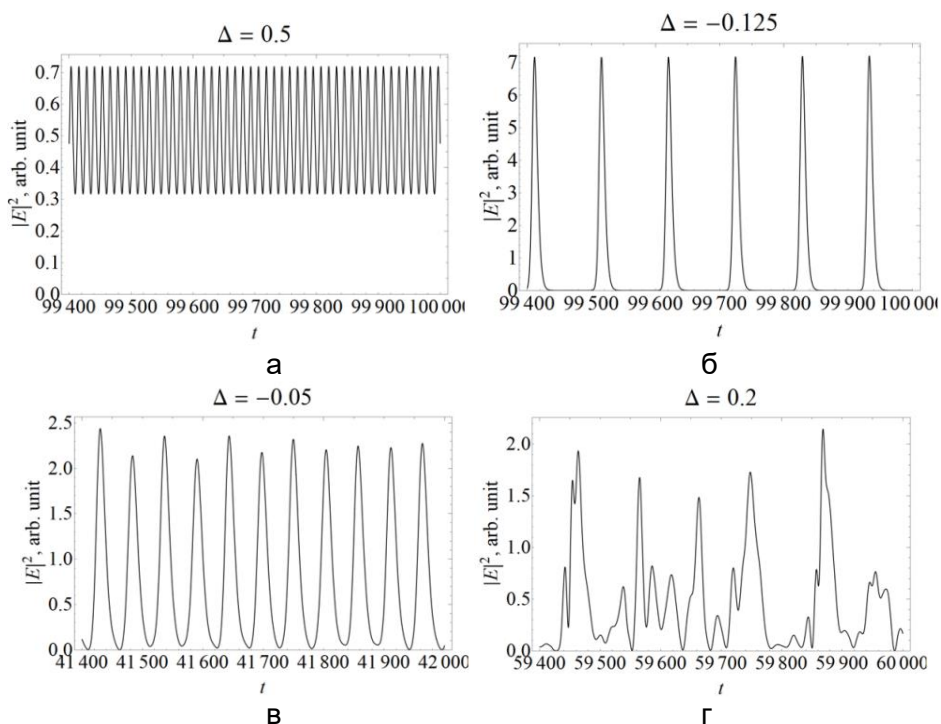


Рис. 5. Временные диаграммы интенсивности для различных режимов работы свипируемого лазера с обратной связью: А – режим биений; Б – синхронизация мод; В – удвоение частоты; Г – хаос. Время t нормировано по τ_p

Заключение. В работе проведено исследование влияния внешней обратной связи на сохранение когерентности свипируемого лазера. Произведено моделирование лазера с обратной связью. Определены динамические режимы работы полупроводникового лазера с внешней обратной связью и свипированием частоты и построена бифуркационная диаграмма. Показана возможность сохранения когерентности мод внешнего резонатора при свипировании. Также наблюдается асимметрия динамических режимов при свипировании в длинноволновую и коротковолновую части спектра, обусловленная α -фактором (уширением спектральной линии).

Литература

1. Derickson D. et al. SGDBR single-chip wavelength tunable lasers for swept source OCT // Coherence Domain Optical Methods and Optical Coherence Tomography in Biomedicine XII. – 2008. – V. 6847. – P. 68472P.

УДК 666.22, 535-3, 666.11.01

**СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНОМ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕМ СТЕКЛЕ**Григорьева А.А.¹, Горбьяк В.В.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Сидоров А.И.¹¹Университет ИТМО

В данной работе представлены результаты спектроскопических исследований фото-термо-рефрактивных стекол, прошедших несколько стадий обработки: облучение ультрафиолетом, термообработку (ТО) при температуре ниже температуры стеклования и ТО при температуре выше температуры стеклования. После каждого этапа обработки были получены спектры оптической плотности, люминесценции и комбинационного рассеяния исследуемых стекол. Проведено сравнение локальных пиков комбинационного рассеяния силикатных материалов с наличием серебра в составе стекла и без серебра после каждой стадии обработки. Также проведен структурный анализ полученных пиков.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, молекулярные кластеры, наночастицы, серебро, фото-термо-рефрактивное стекло, спектроскопия.

Введение. В настоящее время значительный интерес представляет использование многофункциональных материалов для создания элементов фотоники и оптоэлектроники. Фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло как раз является таким материалом и изучение его свойств, возможностей их модификации и влияния структурных групп в стекле на его свойства является одной из приоритетных исследовательских задач.

Методика исследования. В Университете ИТМО были синтезированы стекла со следующими составами:

1. $\text{SiO}_2(72.6 \text{ mol.}\%)$, $\text{Na}_2\text{O}(15)$, $\text{ZnO}(5)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(2.6)$, $\text{Cl}(2.1)$, $\text{F}(1.8)$, $\text{Sb}_2\text{O}_3(0.04)$, $\text{CeO}_2(0.07)$, $\text{Ag}_2\text{O}(0.12)$;
2. $\text{SiO}_2(75 \text{ mol.}\%)$, $\text{Na}_2\text{O}(15)$, $\text{ZnO}(5)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(2.7)$, $\text{F}(1.9)$, $\text{Sb}_2\text{O}_3(0.04)$, $\text{CeO}_2(0.07)$.

Фотографии стекол показаны на рис. 1.



Рис. 1. Фотография силикатного серебросодержащего ФТР стекла (а); фотография силикатного стекла без серебра (б)

Исследуемые образцы были подвергнуты ультрафиолетом (УФ) ртутной лампой, после чего в серебросодержащем ФТР стекле сформировались нейтральные молекулярные кластеры серебра, обладающие люминесценцией в видимой области спектра [1] (рис. 2, а). С образцом без серебра никаких визуальных изменений не произошло.

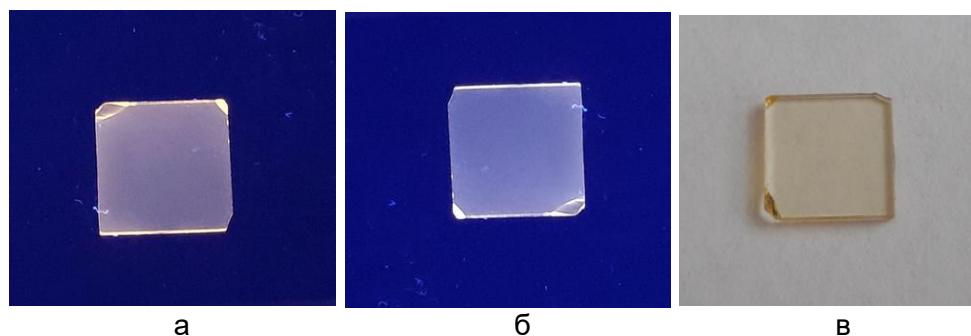


Рис. 2. Фотографии люминесценции силикатного серебросодержащего ФТР стекла (а) и серебросодержащего ФТР стекла (б); стекла при комнатном освещении (в)

Затем стекла прошли термообработку (ТО) при температуре 360°C, в результате чего в стекле с серебром увеличилось количество молекулярных кластеров (рис. 2, б, в). В стекле без серебра визуальных изменений не произошло.

Следующий этап – ТО при температуре 510°C. В серебросодержащем ФТР стекле формируются наночастицы (НЧ) серебра (рис. 3), обладающие плазмонным резонансом [2].

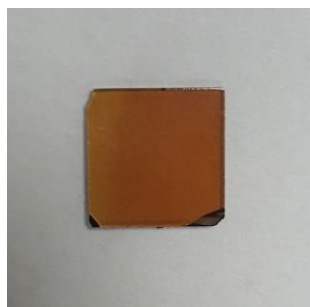


Рис. 3. Фотография серебросодержащего силикатного ФТР стекла со сформированными в нем НЧ серебра

Результаты. Получены спектры оптической плотности серебросодержащего силикатного стекла до обработки и после каждого этапа обработки и (рис. 4). После УФ облучения сглаживается пик поглощения церия ($\lambda \approx 310$ нм). После ТО выше температуры стеклования на спектре оптической плотности появляется область поглощения, связанная с плазмонным резонансом наночастиц.

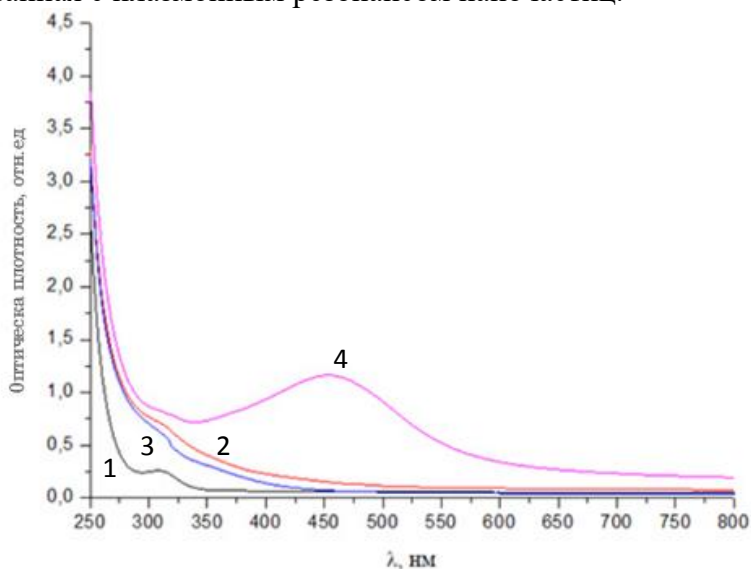


Рис. 4. Спектры оптической плотности серебросодержащего силикатного ФТР стекла: 1 – до облучения; 2 – после УФ облучения; 3 – после УФ облучения и ТО при температуре 360°C; 4 – после УФ облучения и ТО при температуре 510°C

На рис. 5 показано влияние обработки на спектры оптической плотности силикатного стекла без серебра. После ТО при температуре ниже температуры стеклования пик поглощения церия ($\lambda \approx 310$ нм) – сглаживается. Дальнейшая обработка образцов никаким образом не влияет на спектры.

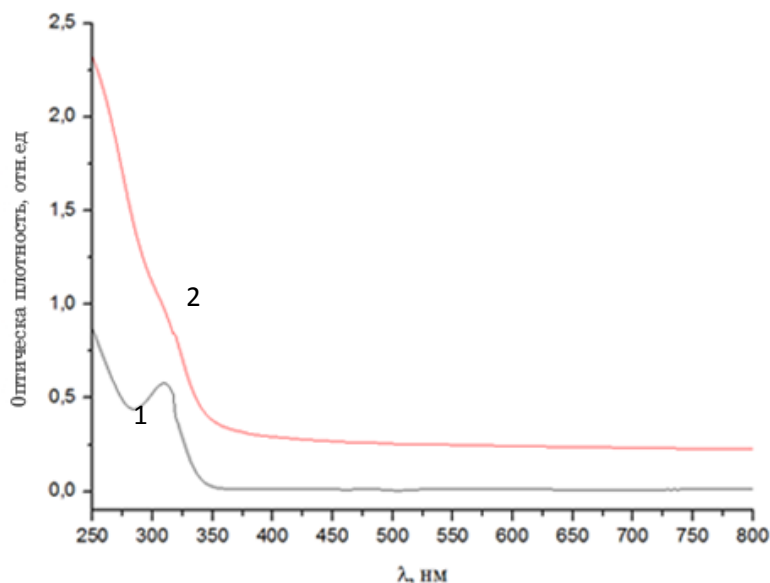


Рис. 5. Спектры оптической плотности стекла без серебра: 1 – до обработки; 2 – после УФ облучения

В стекле без серебра не происходило формирования нейтральных МК и, соответственно, люминесценцией оно не обладает. Спектры люминесценции серебросодержащего ФТР стекла после каждого этапа обработки показаны на рис. 6. Хорошо заметно, что после ТО при температуре 360°C интенсивность люминесценции значительно возрастает.

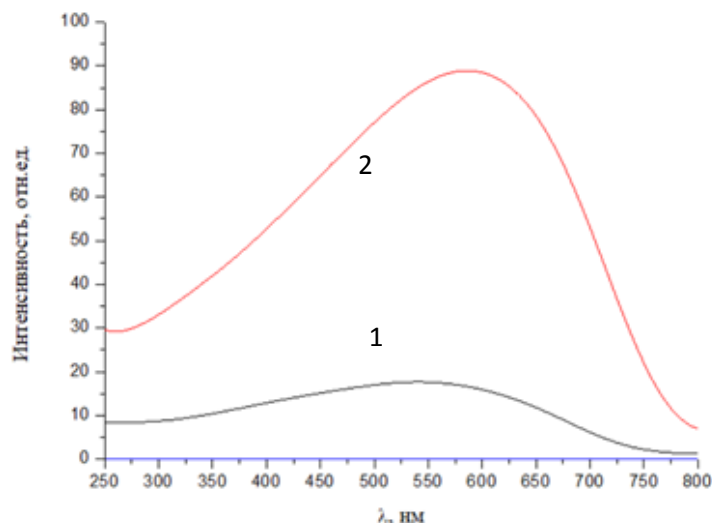


Рис. 6. Спектры люминесценции серебросодержащего силикатного ФТР стекла: 1 – после УФ облучения; 2 – после УФ облучения и ТО при температуре ниже температуры стеклования; 3 – после УФ облучения и ТО при температуре выше температуры стеклования

Кроме того, для каждого образца получены спектры комбинационного рассеяния. На рис. 7, а показаны результаты спектроскопии для ФТР стекла с серебром, на рис. 7, б – для стекла без серебра. На представленных спектрах рассмотрена полоса при частоте около 1100 см^{-1} .

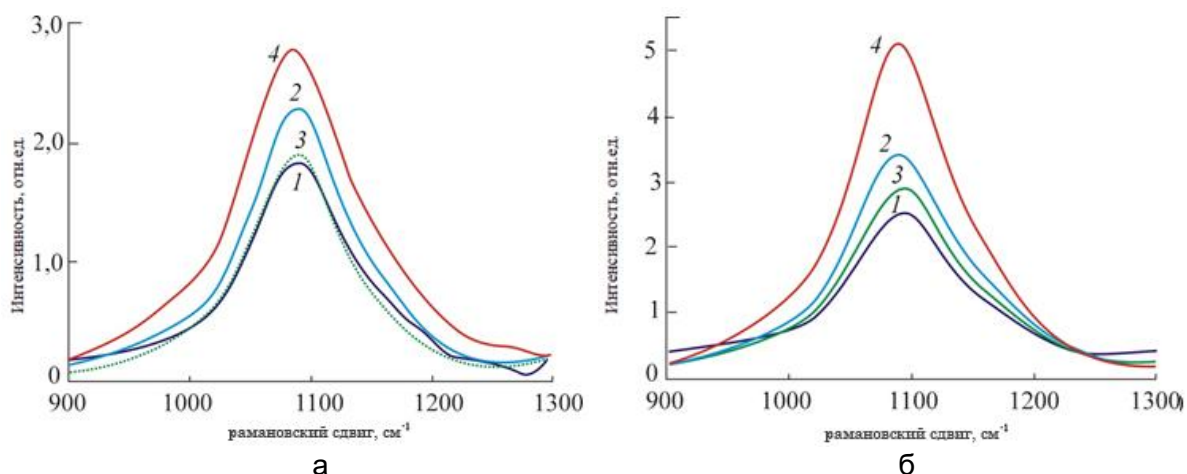


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния серебросодержащего силикатного стекла (а) и силикатного стекла без серебра (б): 1 – до облучения стекла; 2 – после УФ облучения; 3 – после УФ облучения и ТО при температуре ниже температуры стеклования; 4 – после УФ облучения и ТО при температуре выше температуры стеклования

Каждый пик состоит из нескольких полос, отвечающих за различные структурные группы. В частности, полоса около 1100 см^{-1} состоит из трех пиков, отвечающих за структурные группы кремния с мостиковым и немостиковым кислородом [3, 4]. Интенсивность полосы в спектре стекла без серебра в 1,5–1,8 раз выше, чем в спектре ФТР стекла с серебром, и изменения после облучения ультрафиолетом в нем более выражены. У обоих образцов наблюдается возрастание интенсивности после облучения ультрафиолетом и ее уменьшение после ТО при 360°C . ТО выше температуры стеклования в 510°C приводит к новому возрастанию интенсивности, у ФТР стекла в 1,5 раза, у стекла без серебра в 2,3 раза.

Заключение. В работе проведено спектроскопическое исследование ФТР стекол с серебром и без серебра. Основным интерес представляют спектры комбинационного рассеяния, где видно, что в полосу около 1100 см^{-1} значительный вклад вносит наличие структурных групп с серебром в составе стекла. Кроме того, увеличение интенсивности спектров комбинационного рассеяния после каждого этапа обработки может свидетельствовать о различных структурных модификациях стекла.

Литература

1. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // *Optical Materials*. – 2014. – V. 36. – № 4. – P. 753–759.
2. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 448 с.
3. Quaranta A. et al. Spectroscopic investigation of structural rearrangements in silver ion-exchanged silicate glasses // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – № 5. – P. 3757–3764.
4. Osipov A., Osipova L., Zainullina R. Raman spectroscopy and statistical analysis of the silicate species and group connectivity in cesium silicate glass forming system // *International Journal of Spectroscopy*. – 2015. – V. 2015. – P. 572840.

УДК 536.521

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПИРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ В КАМЕРАХ СГОРАНИЯ АВИАЦИОННЫХ
ДВИГАТЕЛЕЙ**Гурьев В.И.¹, Сухинец А.В.¹, Смирнов Д.С.¹, Мехреньгин М.В.¹Научный руководитель – к.т.н. Шарков И.А.¹¹Университет ИТМО

На сегодняшний день существует потребность в высокотемпературных измерениях процесса горения топлива в камере сгорания газотурбинных двигателей (ГТД). Применяющиеся в настоящее время термопары выгорают от высокой температуры по мере эксплуатации, меняют газодинамические свойства потока газов в ГТД, к тому же их инертные свойства не позволяют регистрировать значение температуры внутри ГТД с необходимым временным разрешением. В данной работе описывается устройство спектрального пирометрического датчика, с помощью которого производились измерения температуры внутри газосборника 40-03-4823 камеры сгорания стенда У-05 ГТД Д-30К П-2. Стендовые испытания показали, что применение спектральной пирометрии позволяет измерять температуру в диапазоне 810–1120°С с относительной погрешностью 1%.

Ключевые слова: спектральная пирометрия, оптическое излучение, абсолютно черное тело, камера сгорания, газотурбинный двигатель.

Введение. Контроль за температурой внутри камеры сгорания газотурбинных двигателей (ГТД) необходим, поскольку от температуры горения газа внутри двигателя зависят эксплуатационные характеристики двигателя, такие как долговечность и надежность. Кроме того, выход на оптимальный температурный режим позволит уменьшить количество вредных выбросов в выхлопе двигателя [1]. Наиболее перспективными способами регистрации температуры для применения в ГТД являются бесконтактные методы. Их преимуществом относительно других методов измерения температуры являются быстрый временной отклик, широкий температурный диапазон и высокая термостойкость [2]. Стоит также отметить, что бесконтактные методы измерения температуры потока газов не нарушают газодинамические свойства среды внутри камеры сгорания, что является дополнительным преимуществом [3]. Среди бесконтактных методов отдельно можно выделить спектральные пирометрические методы, которые могут быть перспективным решением проблемы измерения температуры потока газов в ГТД.

Спектральная пирометрия позволяет получать информацию о продуктах сгорания топлива. По спектральной информации можно получить не только температуру горения, но и отношение объемов топлива к воздуху (α -параметр), наблюдая, например, за полосами Свана (C_2^*) или за радикалами CH^* , OH^* [4–6]. Таким образом, данный метод в перспективе позволит решать не только задачу проведения высокотемпературных измерений, но и определять важные характеристики горения, такие как α -параметр.

Спектральная пирометрия. Описываемый в рамках данной работы принцип измерения температуры с помощью спектральной пирометрии основан на регистрации спектра излучения абсолютно черного тела (АЧТ) от не полностью окислившихся в процессе горения остатков топлива (сажи) в диапазоне 400–800 нм (видимое излучение).

Для температур потока газов, которых достигает процесс горения внутри камеры сгорания ГТД (600–200°С) справедлив закон Вина [7]:

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\varepsilon C_1) = -\frac{C_2}{\lambda T}. \quad (1)$$

Частицы сажи при данной температуре можно считать источниками чернотельного излучения в оптическом диапазоне длин волн, которое регистрируется методом спектральной пирометрии. Производя преобразование получаемых спектров в координаты Вина, где ось абсцисс: $x = C_2/\lambda$, ось ординат: $y = \ln(\lambda^5 I)$ ($C_2 = 14,388 \cdot 10^6$ нм · К), можно получить спектр излучения АЧТ в виде прямой линии [8, 9]. Угол наклона данной прямой обратно пропорционален температуре, что позволяет вычислять температуру внутри камеры сгорания ГТД. Таким образом, имея спектрометр видимого диапазона длин волн, можно регистрировать необходимое излучение и производить вычисление температуры по нему.

Результаты испытаний. Во время проведения исследовательских испытаний на стенде камеры сгорания ГТД измерялась температура потока газов внутри двигателя при девяти режимах работы. Каждому режиму работы соответствовало определенное отношение топлива к воздуху (α – параметр). Изменение α – параметра прямым образом влияет на температуру горения внутри камеры сгорания и позволяет регулировать режим работы ГТД. Контроль температуры в тракте камеры сгорания производился на выходе из зоны горения с помощью термопар. Система сбора оптического излучения из тракта камеры сгорания использовала сапфировый стержень, установленный в технологическое отверстие стенки камеры сгорания. Излучение, собираемое стержнем, передавалось по жаропрочному оптическому жгуту на спектрометр Avesta ASP-150T, которое затем анализировалось с помощью специализированного программного обеспечения (СПО).

Спектры излучения горения представляют собой часть кривой Планка в видимом диапазоне оптического излучения (рис. 1). Степень наклона данной кривой в координатах Вина будет характеризовать температуру горения, поскольку данные спектры являются чернотельным излучением сажи, образующейся во время горения керосина внутри ГТД.

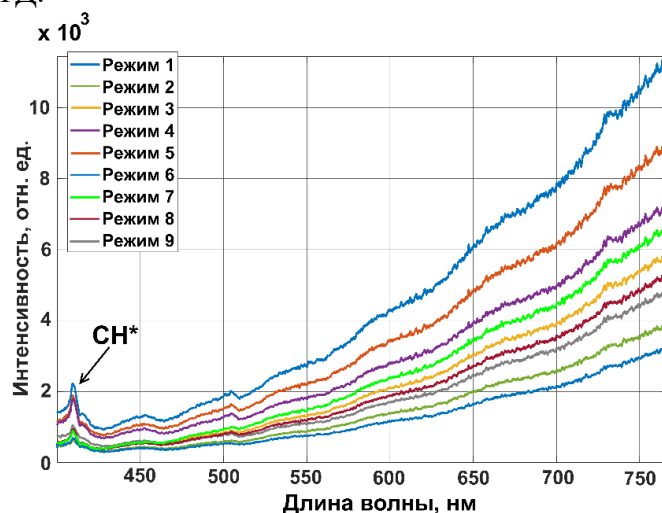


Рис. 1. Спектры излучения сажи в зависимости от режима работы ГТД

Как видно из приведенного выше графика (рис. 1) спектры излучения ГТД содержат информацию не только о температуре горения, но и о наличии спектра испускания радикала СН* на длине волны 425 нм. В текущей реализации системы разрешить все пики радикалов не представляется возможным, однако, усовершенствовав установку, можно будет оценивать, как наличие различных радикалов и температуру горения внутри двигателя, так и α – параметр.

После проведения соответствующих вычислений над полученными спектрами излучения внутри камеры сгорания ГТД был построен профиль изменения

температуры во времени (рис. 2). Для сравнения на рис. 2 также приведен профиль температуры, полученной с помощью термопар.

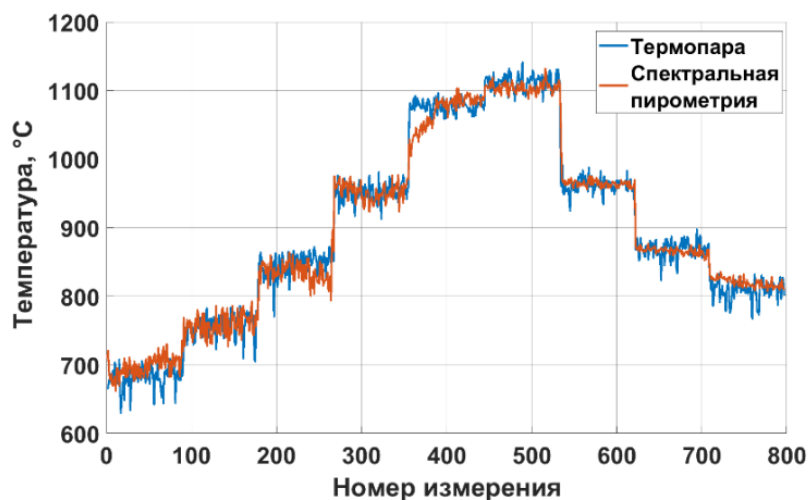


Рис. 2. Изменение температуры в камере сгорания ГТД в зависимости от режима работы

Далее, в соответствии с полученными данными была проведена оценка погрешности измерений созданного пирометра. За величину погрешности бралась оценка девиации линейной аппроксимации спектра в координатах Вина с помощью бутстрэппинга отдельно для каждого режима работы ГТД. Полученные значения приведены в таблице.

Таблица. Оценка погрешности измерений температуры в камере сгорания ГТД для каждого из девяти режимов работы

Режим работы, m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Отклонение, ΔT	20,5	23,0	21,9	22,7	37,4	9,6	10,8	9,1	10,7
$\Delta T/T_m$, %	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0

Заключение. Были проведены замеры температуры потока газов в газосборнике 40-03-4823 камеры сгорания стенда У-05 ГТД Д-30К П-2 при помощи созданного пирометра. Диапазон измерения температуры составил 810–1120°C. Относительная ошибка измерений составила 1%.

Потенциально, пирометр можно использовать для замера температуры в самой горячей части ГТД – первичной зоне горения. Более того, система может работать в малоэмиссионных ГТД, потому что при помощи созданного пирометра возможно детектирование радикалов OH^* , CH^* и C_2^* , которые находятся в видимом диапазоне.

Литература

1. Docquier N., Candel S. Combustion control and sensor: a review // Prog. Energy Combust. Sci. – 2002. – V. 28. – № 2. – P. 107–150.
2. Inozemtsev A.A., Sazhenkov A.N., Tsatiashvili V.V., Abramchuk T.V., Shipigusev V.A., Andreeva T.P., Gumerov A.R., Plyn A.N., Gubaidullin I.T. Delopment and application of noninvasive technology for study of combustion in a combustion chamber of gas turbine engine // Thermophys. Aeromech. – 2015. – V. 22. – № 3. – P. 359–369.
3. Moll A., Behbahani A., Fralick G.C., Wrbanek J.D., Hunter G. A Review of Exhaust Gas Temperature Sensing Techniques for Modern Turbine Engine Controls [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/266673900_A_Review_of_Exhaust_Gas_Temperature_Sensing_Techniques_for_Modern_Turbine_Engine_Controls, своб.

4. Mekhrengin M., Guryev V., Meshkovskii I., Smirnov D., Sukhinets A. Development of Sensor for Spectral Monitoring of Combustion Processes in Gas-Turbine Engines // IEEE East-West Design & Test Symposium. – 2018. – P. 876–879.
5. Kojima J., Ikeda Y., Nakajima T. Spatially resolved measurement of OH*, CH*, and C2* chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane/air premixed flames // P Combust. Inst. – 2000. – V. 28. – № 2. – P. 1757–1764.
6. Pellerin S., Musiol K., Motret O., Pokrzywka B., Chapelle J. Application of the (0, 0) Swan band spectrum for temperature measurements // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – V. 29. – P. 2850–2865.
7. Ballester J., Garcia-Armingol T. Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames // Prog. Energ. Combust. – 2010. – V. 36. – № 4. – P. 375–411.
8. Magunov A. Spectral pyrometry (Review) // Instr. Exp. Tech. – 2009. – V. 52. – № 4. – P. 451–472.
9. Yu Y.B., Chow W.K. Review on an Advanced High-Temperature Measurement Technology: The Optical Fiber Thermometry // Journal of Thermodynamics. – 2009. – P. 1–11.

УДК 621.373.826

ИМПУЛЬСНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ С УЗКОПОЛОСНЫМ ФИЛЬТРОМ

Дмитриев П.С.¹, Ковалев А.В.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н., профессор Викторов Е.А.¹¹Университет ИТМО

В работе предложен способ получения импульсной генерации в полупроводниковом лазере с фотонным кристаллом в качестве выходного зеркала. На основе системы дифференциальных уравнений с задержкой проведено моделирование динамических режимов работы полупроводникового лазера с узкополосным фильтром. По результатам моделирования были построены бифуркационные диаграммы, доказывающие существование и анализирующие стабильность периодических режимов генерации.

Ключевые слова: полупроводниковые лазеры, импульсный режим, системы с задержкой, бифуркационный анализ, лазерная динамика.

Введение. Лазеры, комбинирующие генерационные возможности полупроводниковых материалов и кремниевые элементы, широко используются для широкого круга прикладных задач, начиная от высокоскоростной передачи данных (в особенности в системах со спектральным уплотнением каналов), до мониторинга окружающей среды. Различные конфигурации подобных лазеров были предложены и продемонстрированы в работах [1–3]. В данной работе мы рассматриваем лазер с гибридной архитектурой, включающей усиливающий элемент на основе полупроводникового материала InP и резонансный отражатель на основе кремниевого фотонного кристалла. Уникальные свойства резонаторов с кремниевым фотонным кристаллом позволяют получение устойчивой генерации с мощностью излучения в несколько милливатт [4].

Для получения импульсной генерации наиболее часто используются режимы синхронизации мод и модуляции добротности резонатора (режим Q-switch). Обычно для осуществления режима Q-switch применяется активная или пассивная модуляция добротности. Пассивная модуляция добротности предполагает использование внутрирезонаторного насыщающегося поглотителя [5]. Нами анализируется возможность генерации импульсного режима излучения с перестройкой частоты следования импульсов, в полупроводниковом лазере с узкополосным фильтром без внутрирезонаторного поглотителя [4, 6, 7].

Особенности гибридного лазера с фотонным кристаллом. Описываемую экспериментальную установку можно упрощенно представить схемой, показанной на рис. 1.

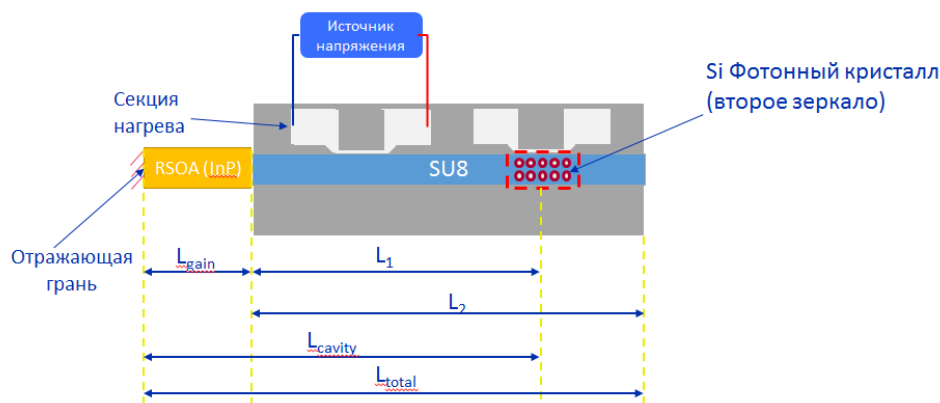


Рис. 1. Схема гибридного полупроводникового лазера [8]

Лазер состоит из полупроводникового (InP) оптического усилителя, SU8 волновода, отражающей грани (глухого зеркала) и Si фотонного кристалла в качестве второго зеркала. Для управления параметрами фотонного кристалла служит секция нагрева.

Особенностью данного полупроводникового лазера является наличие фотонного кристалла, обладающего узкими спектральными линиями отражения и пропускания (рис. 2), что позволяет осуществлять одномодовую генерацию [8].

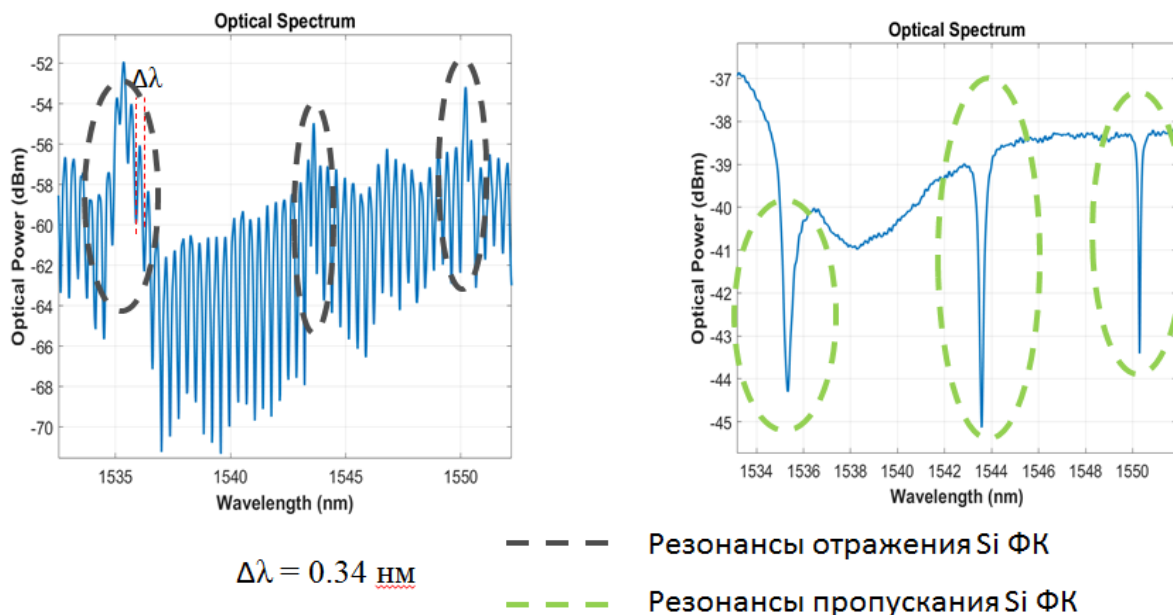


Рис. 2. Спектры отражения и пропускания Si фотонного кристалла

Система уравнений, используемая для описания полупроводникового лазера с узкополосным фильтром. Для описания динамических процессов в лазере с узкополосным фильтром, мы используем модель лазера на основе системы дифференциальных уравнений с задержкой. Данная модель учитывает амплитудно-фазовое взаимодействие, обратную связь и нестационарный, в общем случае, характер усиления.

Уравнения, описывающие эволюцию поля и усиления, могут быть написаны в безразмерной форме как

$$\gamma^{-1} \frac{dE(t)}{dt} + E(t) = \sqrt{\kappa} \exp((1 - i\alpha)G(t-1)/2 - i\phi) E(t-1), \quad (1)$$

$$\frac{dG(t)}{dt} = g_0 - \gamma_g G(t) - (e^{G(t)} - 1) |E(t)|^2, \quad (2)$$

где $E(t)$ – комплексная амплитуда поля; t – время нормированное на время обхода резонатора τ ; γ – безразмерная ширина узкополосного фильтра; $\kappa < 1$ – общий коэффициент обратной связи для внутреннего резонатора; $G(t)$ – усиление; α – параметр, ответственный за уширение спектральной линии в полупроводниковом лазере; фаза ϕ определяется расстройкой между максимумом линии усиления и ближайшей модой резонатора; g_0 – параметр накачки; γ_g – скорость рекомбинации носителей в полупроводниковом материале. Приближение узкополосного частотного фильтра, обеспечиваемое фотонным кристаллом, предполагает $\gamma < 1$ и определяет условие одномодовой генерации, наблюдаемой в эксперименте [8].

Бифуркационная диаграмма. Исходя из экспериментальных данных, были выбраны следующие значения параметров: $\alpha = 5$; $\kappa = 0,35$; $\gamma_g = 0,02$; $\gamma = 0,25$; $g_0 = 0,2$. Используя параметр ϕ в качестве контрольного параметра, и применяя численный метод продолжения стационарных решений, [9] получена бифуркационная диаграмма стационарных и периодических решений, представленная на рис. 3.

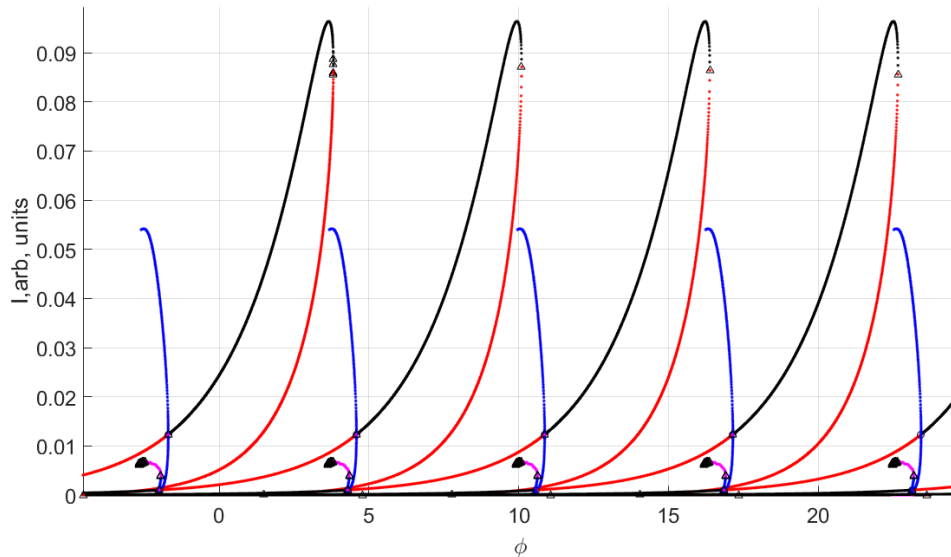


Рис. 3. Бифуркационная диаграмма эволюции стационарных и периодических решений для параметра расстройки ϕ

Устойчивые/неустойчивые стационарные состояния обозначены черным/красным цветом. Для устойчивых/неустойчивых циклов синим/пурпурным цветом отображены максимальные и минимальные значения интенсивности. Бифуркации Хопфа/седлоузловые бифуркации обозначены кругами/треугольниками. Очевидно, что диаграмма 2π периодична ввиду трансляционной симметрии системы относительно параметра ϕ .

На рис. 4 изображена часть рис. 3 в увеличенном масштабе. Периодическое решение появляется суперкритически (цикл малой амплитуды, см. рис. 5, а), переходит в импульсный режим (рис. 5, б) и исчезает через гомоклиническую бифуркацию.

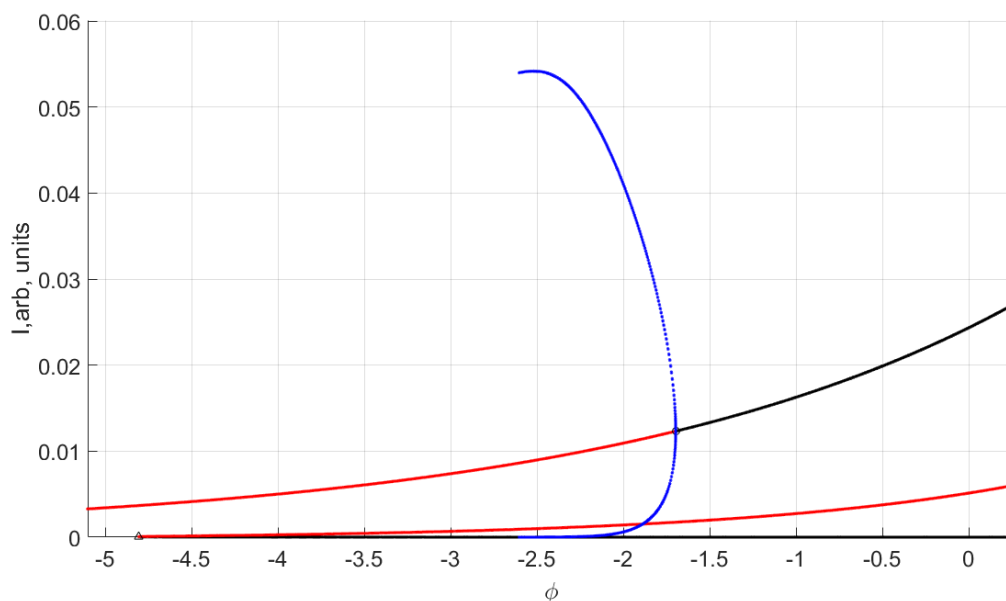


Рис. 4. Бифуркационная диаграмма, показывающая ветвь периодических решений, возникающих из бифуркации Хопфа

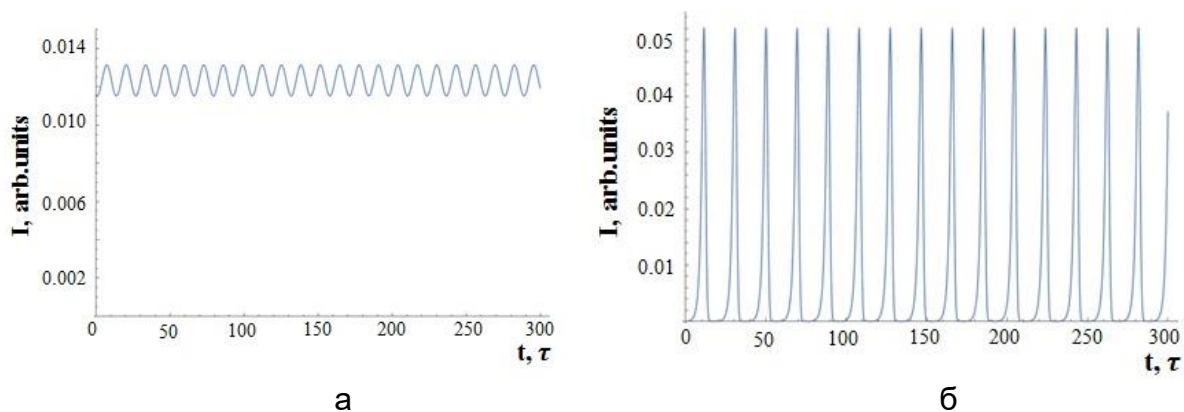


Рис. 5. Периодические решения малой амплитуды при $\varphi = -1,70$ (а) и импульсный режим при $\varphi = -2,30$ (б). Безразмерное время представлено в единицах времени обхода резонатора

Сви́пирование по контрольному параметру. Чтобы характеризовать динамические режимы генерации, было проведено сви́пирование по параметру фазовой расстройки φ , результаты которого представлены на рис. 6.

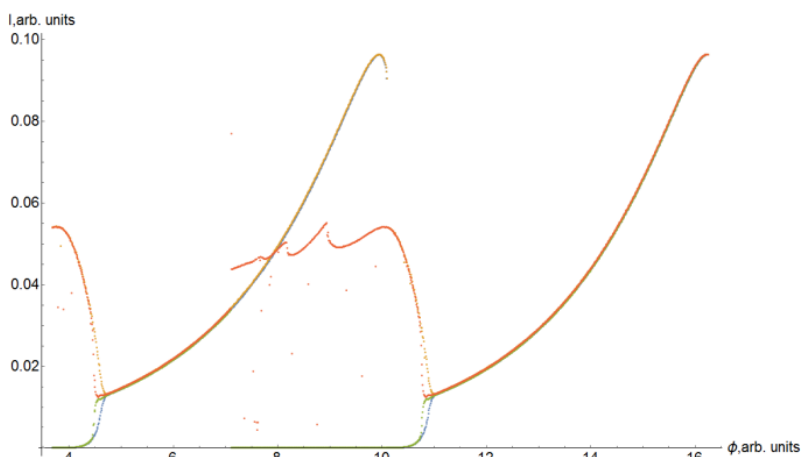


Рис. 6. Максимум и минимум амплитуды при сви́пировании вперед и назад по контрольному параметру расстройки φ

Желтым/синим обозначены максимумы/минимумы амплитуды при изменении параметра в сторону положительных значений. Оранжевым/зеленым обозначены максимумы/минимумы амплитуды флуктуаций интенсивности при изменении параметра фазовой расстройки φ в сторону отрицательных значений. Вновь можно заметить трансляционную симметрию системы и бистабильность между динамическими режимами. Также видна возможность получения импульсного режима путем изменения фазовой расстройки φ определяемой в эксперименте через контролируемую отстройку частоты узкополосного фильтра от частоты одномодовой генерации. Контроль за отстройкой может быть достигнут экспериментально, нагревом секции фотонного кристалла.

Заключение. В работе предложен способ получения импульсной генерации в полупроводниковом лазере с узкополосным фильтром на основе фотонного кристалла. Проведено моделирование полупроводникового гибридного лазера на основе системы дифференциальных уравнений с задержкой. Получены бифуркационные диаграммы, с помощью которых показано существования импульсного режима генерации (Q-Switch). Продемонстрирована возможность контроля импульсной генерации при перестройке фильтра.

Литература

1. Duan G.H. et al. Hybrid III-V on Silicon Lasers for Photonic Integrated Circuits on Silicon // *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*. – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 158–170.
2. Zhou Z., Yin B., Michel J. On-chip light sources for silicon photonics // *Light: Science & Applications*. – 2015. – V. 4. – № 11. – P. e358.
3. Liang D., Huang X., Kurczveil G., Fiorentino M. & Beausoleil R.G. Integrated finely tunable microring laser on silicon // *Nature Photonics*. – 2016. – V. 10. – № 11. – P. 719–722.
4. White I., Penty R., Webster M., Chai Y.J., Wonfor A. and Shahkooch S. Wavelength switching components for future photonic networks // *IEEE Communications Magazine*. – 2002. – V. 40. – № 9. – P. 74–81.
5. Erneux T., Glorieux P. *Laser Dynamics*. – New York: Cambridge University, 2010. – 376 p.
6. Kawaguchi H. *Bistabilities and Nonlinearities in Laser Diodes*. – Boston: ArtechHouse, 1994. – 379 p.
7. Adams M.J., Hurtado A., Labukhin D. and Henning I.D. Nonlinear semiconductor lasers and amplifiers for all-optical information processing // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. – 2010. – V. 20. – № 3. – P. 037102.
8. Bakoz A.P., Liles A.A., Gonzalez-Fernandez A.A., Habruseva T., Hu C., Viktorov E.A., Hegarty S.P., O’Faolain L. Wavelength stability in a hybrid photonic crystal laser through controlled nonlinear absorptive heating in the reflector // *Light, science & applications*. – 2018. – V. 7. – № 1. – P. 39.
9. Engelborghs K., Luzyanina T., Roose D. Numerical bifurcation analysis of delay differential equations using DDE-BIFTOOL // *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*. – 2002. – V. 28. – № 1. – P. 1–21.

УДК 535.016

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ТОНКОГО СЛОЯ РАЗРЕЖЕННОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Ермолаев А.В.¹

Научный руководитель – д.ф.-м.н., ст.н.с. Варгания Т.А.¹

¹Университет ИТМО

В работе теоретически исследовано отражение резонансного излучения от тонкого слоя разреженной газовой среды в приближении зеркальных граничных условий. Определена зависимость вида спектрального контура резонансной части коэффициента отражения от толщины газового слоя. Рассмотрена зависимость смещения резонансной частоты в спектре отражения от концентрации атомов.

Ключевые слова: субдоплеровская структура, зеркальные граничные условия, поверхностный адмиттанс, селективное отражение света, коэффициент отражения.

Введение. Явление селективного отражения света, возникающее при отражении резонансного излучения от границы раздела разреженный газ-диэлектрик, долгое время исследовалось теоретически и экспериментально. Спектральный ход резонансной части коэффициента отражения существенным образом определяется такими параметрами газовой среды, как ее толщина и концентрация атомов. Примененный в работе [1] метод Винера–Хопфа позволил оценить величину смещения максимума в спектре селективного отражения, а также дать теоретическую интерпретацию наблюдаемым на эксперименте узким субдоплеровским резонансам. В работе [2] при исследовании селективного отражения света было показано, что сдвиг резонансной частоты обусловлен такими факторами, как неэкспоненциальное затухание поля в среде, отличие локального поля от среднего и взаимодействие атомов среды с диэлектрической поверхностью. В данной работе теоретическое исследование отражения света от тонкого слоя разреженной газовой среды основывается на предположении, что для поляризации атомов газа справедливы зеркальные граничные условия.

Теоретическая модель. В работе рассматривается тонкий слой разреженной газовой среды толщиной l , расположенный между двумя диэлектрическими средами с показателями преломления n_1 и n_2 соответственно (рис. 1).

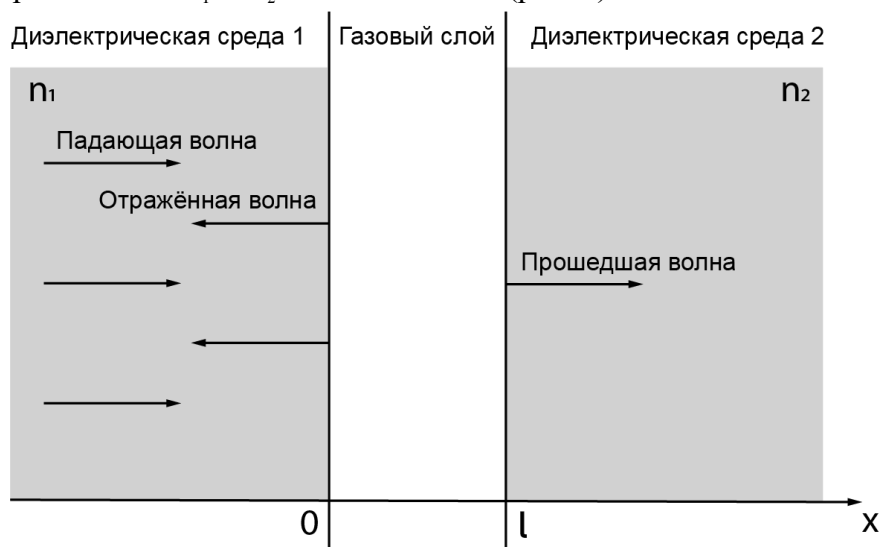


Рис. 1. Схематический рисунок отражения падающей волны (при нормальном падении) от тонкого газового слоя

На газовый слой со стороны первой диэлектрической среды нормально падает монохроматическая плоская электромагнитная волна с частотой близкой к частоте перехода между основным и первым возбужденным состоянием атомов газа. Ансамбль частиц внутри газового слоя рассматривается с позиции квантовой механики как двухуровневая система и описывается при помощи аппарата матрицы плотности (взаимодействие света учитывается только с выделенными уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$) [3]. Для атомов газа справедливо максвелловское распределение по скоростям.

В случае малых интенсивностей падающего электромагнитного излучения поле в рассматриваемой среде описывается самосогласованной системой уравнений [4]:

$$\begin{cases} \frac{d^2 E(\xi)}{d\xi^2} + E(\xi) = -2im \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\xi, \nu) \exp(-\nu^2) d\nu \\ \nu \frac{d\sigma(\xi, \nu)}{d\xi} + \eta\sigma(\xi, \nu) = E(\xi) \end{cases}, \quad (1)$$

где для удобства введены безразмерные переменные: $\xi = kx$ – координата (k – волновое число); $m = 2\sqrt{\pi}D^2N/\hbar k\nu_T$ – концентрация атомов газового слоя (D – дипольный момент перехода; ν_T – тепловая скорость атомов); $\sigma(\xi, \nu) = 2\hbar k\nu_T \rho(\xi, \nu)/iD$ – недиагональный элемент матрицы плотности; $\nu = \nu/\nu_T$ – скорость атомов; $\eta = \Gamma - i\Omega$; $\Gamma = \gamma/k\nu_T$ – однородная ширина спектральной линии, $\Omega = (\omega - \omega_0)/k\nu_T$ – отстройка от резонанса, нормированная на доплеровскую ширину линии поглощения (ω_0 – резонансная частота).

Энергетический коэффициент отражения может быть определен по формуле:

$$R = \left| \frac{M(0) - n_1}{M(0) + n_1} \right|^2, \quad (2)$$

где $M(0) = [dE(0)/d\xi]/iE(0)$ – поверхностный адмиттанс первой границы газового слоя.

Решение системы уравнений (1) можно найти, предполагая, что для рассматриваемого слоя справедливы зеркальные граничные условия [5] (рис. 2).

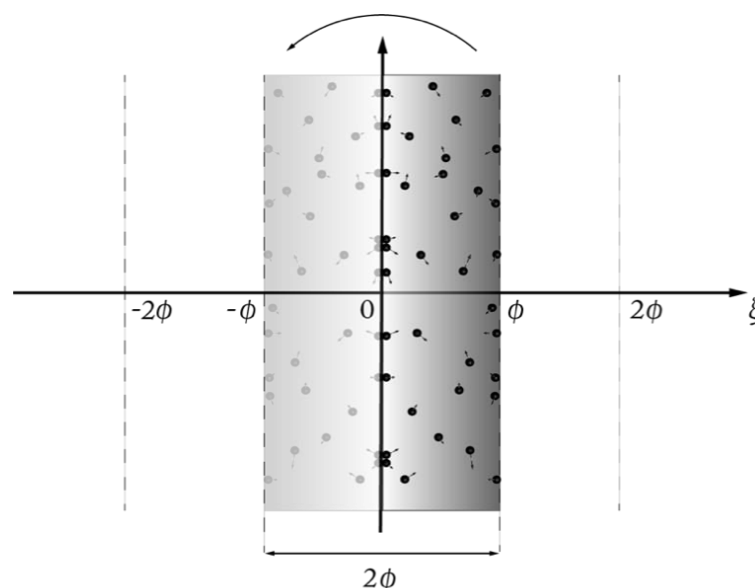


Рис. 2. Иллюстрация к методу разложения поля в ряд Фурье в приближении зеркальных граничных условий

Согласно данным граничным условиям, атом испытывает зеркальное отражение от границ среды с сохранением поляризации. Такое рассмотрение эквивалентно случаю, когда исходный слой (пространство $[0, \phi]$, $\phi = kl$ – безразмерная толщина кюветы) сначала зеркально отражается на область $[-\phi, 0]$, а затем полученный слой толщиной 2ϕ транслируется на все пространство, предполагая, что границы между слоями отсутствуют, так как любому атому, испытавшему зеркальное отражение в одном слое ставится в соответствие атом, отлетающий от соответствующей границы в соседнем слое (поляризация атома при этом сохраняется).

Таким образом, поле является непрерывной функцией с периодом 2ϕ и может быть представлено в виде суммы ряда Фурье. Выражение для коэффициента Фурье поля, полученное в результате преобразования системы уравнений (1), имеет вид:

$$E(n) = \frac{1}{\phi} \frac{(-1)^n E'(\phi) - E'(0)}{(n\pi/\phi)^2 - 1 - 2imI(n)}, \quad (3)$$

где введено обозначение $I(n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-v^2)}{\eta + i(n\pi/\phi)v} dv$.

С учетом связи производных поля на границах газового слоя, поверхностный адмиттанс первой границы можно представить в виде суммы ряда:

$$\frac{1}{M(0)} = \frac{i\phi}{\pi^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta - 1}{n^2 - (\phi/\pi)^2 [1 + 2imI(n)]}, \quad (4)$$

где β – коэффициент связи между производными на первой и второй границах газового слоя, определяемый из условия, что в среде 2 (рис. 1) присутствует только прошедшая волна.

Результаты. В работе был выполнен численный расчет коэффициента отражения по формулам (2), (4) при различных значениях параметров системы. Было установлено, что спектральный контур коэффициента отражения существенным образом зависит от толщины газового слоя (рис. 3). При толщинах газового слоя равных $l = (2n - 1)\lambda/2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ в спектре отражения наблюдается узкий пик вблизи линии резонанса (рис. 3, а). Если толщина слоя кратна длине волны падающего излучения, субдоплеровская структура в спектре не наблюдается (рис. 3, в). При толщинах слоя, отличающихся от целого кратного на четверть длины волны спектральный профиль коэффициента отражения вблизи резонанса имеет нечетную структуру (рис. 3, б, г). Спектральный профиль коэффициента отражения почти периодически повторяется при увеличении толщины слоя на величину длины волны излучения. Полученная зависимость спектрального контура от толщины газового слоя качественно согласуется с результатами, полученными в работе [6] в рамках теории возмущений по плотности газа и в условиях полного тушения атомов при ударе о стенку. Значительное снижение коэффициента отражения при толщинах слоя $l = n\lambda/2$ (рис. 3, а, в) связано с возникновением в системе резонансов Фабри-Перо. В случае равенства показателей преломления сред, окружающих газовый слой, условие $l = n\lambda/2$ соответствует случаю деструктивной интерференции волн, отраженных от передней и задней границ слоя (при отсутствии газа).

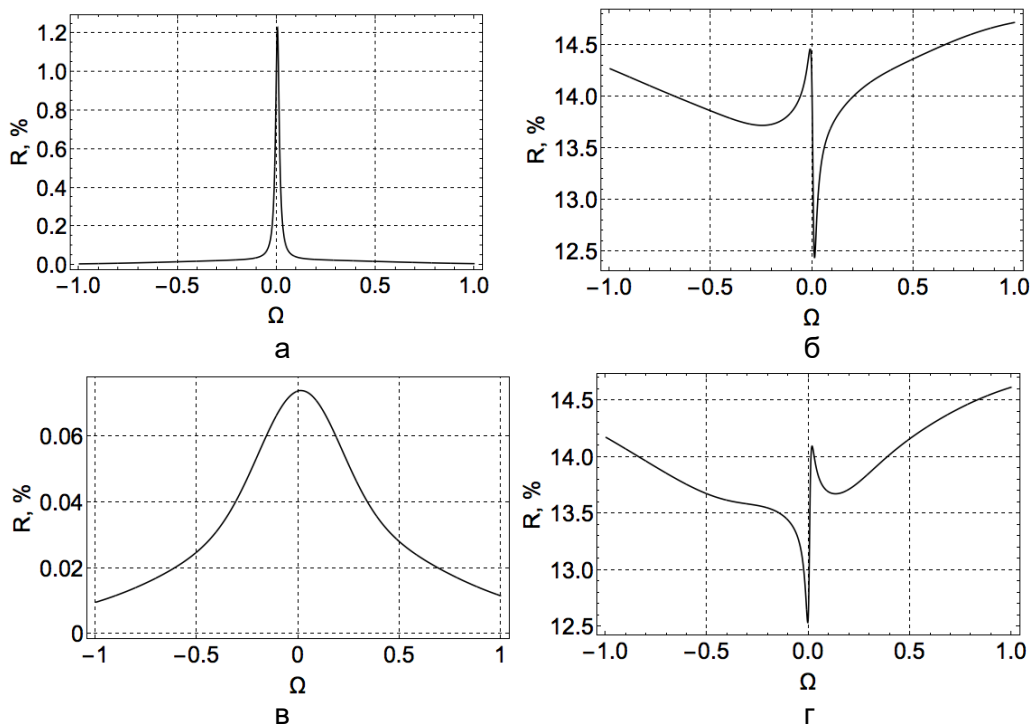


Рис. 3. Спектральный ход коэффициента отражения вблизи резонанса при четырех значениях толщины газового слоя: $l = 3\lambda/2$ (а); $l = 7\lambda/4$ (б); $l = 2\lambda$ (в); $l = 9\lambda/4$ (г). Спектры отражения получены при следующих параметрах системы: $\Gamma = 0,01$ (доплеровское уширение превосходит величину однородного уширения на два порядка), $m = 0,001$, $n_1 = n_2 = 1,5$

В отличие от [6], в данном расчете структура поля внутри газовой среды учтена точно. Это позволило определить смещение максимума узкого бездоплеровского контура в коротковолновую часть спектра при увеличении концентрации частиц газового слоя (рис. 4).

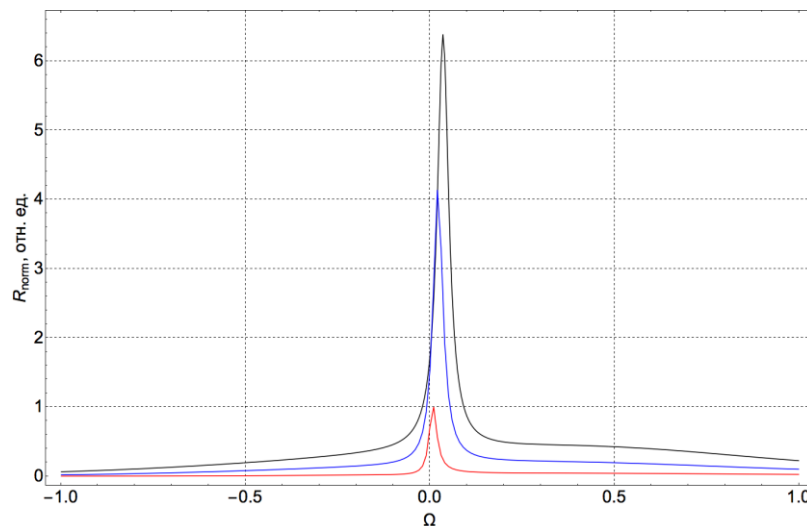


Рис. 4. Нормированный спектральный ход коэффициента отражения вблизи резонанса при трех значениях концентрации атомов газового слоя: $m = 0,002$ – красная кривая; $m = 0,006$ – синяя кривая; $m = 0,01$ – черная кривая (значения коэффициентов отражения нормированы на максимальное значение коэффициента отражения при $m = 0,002$). Спектры отражения получены при следующем выборе параметров системы: $\Gamma = 0,01$, $l = 3\lambda/2$, $n_1 = n_2 = 1,5$

В случае малых концентраций, сдвиг резонансной частоты линейно зависит от концентрации атомарных паров (рис. 5).

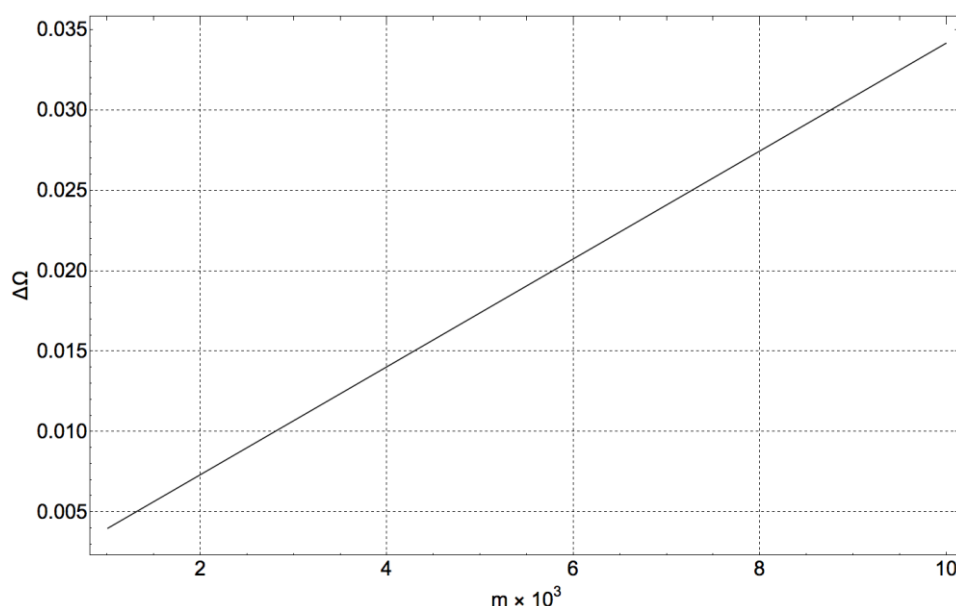


Рис. 5. Зависимость смещения (в единицах доплеровской ширины спектральной линии) максимума бездоплеровского контура от концентрации атомов газового слоя. Зависимость получена при следующем выборе параметров системы:

$$\Gamma = 0,01, \quad l = 3\lambda/2, \quad n_1 = n_2 = 1,5$$

Заключение. Впервые выполнен расчет спектральных контуров коэффициента отражения резонансного излучения от тонкого слоя разреженной газовой среды вне рамок теории возмущений по плотности атомарных паров. Установлено, что спектральный ход резонансной части коэффициента отражения существенно зависит от толщины газового слоя. При толщинах, кратных длине волны резонансного излучения, субдоплеровская структура в спектре отражения отсутствует, а при толщинах слоя, равных полуцелому числу длин волн падающего излучения, проявляется наиболее ярко в виде приблизительно четного контура, центр которого с ростом концентрации смещается в коротковолновую сторону. При толщинах слоя, отличающихся от целых кратных длин волн резонансного излучения на четверть длины волны, спектр отражения содержит бездоплеровскую структуру, имеющую нечетный характер относительно резонансного перехода в атоме.

Литература

1. Schuurmans M.F.H. Spectral Narrowing of Selective Reflection // Journal de Physique. – 1976. – V. 37. – № 5. – P. 469–485.
2. Guo J., Cooper J., Gallagher A., Lewenstein M. Theory of selective reflection spectroscopy // Opt. Commun. – 1994. – V. 110. – № 1-2. – P. 197–208.
3. Аллен С., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. – М.: Мир, 1987. – 225 с.
4. Vartanyan T.A., Weis A. Origin of the «blueshift» in selective reflection spectroscopy and its partial compensation by the local-field correction // Phys. Rev. A. – 2001. – V. 63. – P. 11–15.
5. Jones W.E., Kleiwer K.L. and Fuchs R. Nonlocal Theory of the Optical Properties of Thin Metallic Films // Physical Review. – 1969. – V. 178. – № 3. – P. 1201–1209.
6. Vartanyan T.A., Lin D.L. Enhanced selective reflection from a thin layer of a dilute gaseous medium // Phys. Rev. A. – 1995. – V. 51. – P. 1959–1964.

УДК 538.911; 538.958

**СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
AgInS И СПОСОБЫ ИХ ОБРАБОТКИ****Корсаков И.В.¹, Громова Ю.А.²****Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Маслов В.Г.¹**¹Университет ИТМО; ²Trinity College Dublin, School of Chemistry

В работе предложен метод обработки спектров магнитного кругового дихроизма, применимый для плохо разрешенных спектральных переходов. Проведены измерения спектров магнитного кругового дихроизма для образцов квантовых точек AgInS (AIS). С применением предложенного метода проведена обработка полученных спектров и выполнена оценка характеристического члена А.

Ключевые слова: тройные квантовые точки, магнитный круговой дихроизм, полупроводниковые нанокристаллы, расщепление Зеемана, оптическая спектроскопия.

Введение. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, в частности, квантовые точки (КТ), представляют большой интерес благодаря возможностям их применения в многочисленных областях, от светодиодов и фотовольтаики до биомедицинской инженерии. Кроме того, они широко известны благодаря таким свойствам, как высокий квантовый выход люминесценции, эффект размерного квантования энергии, большой стоксов сдвиг и высокая фотостабильность [1, 2]. КТ состава селенид кадмия (CdSe) и сульфид кадмия (CdS) являются одними из наиболее активно исследуемых в настоящий момент, в основном благодаря возможности управления их шириной запрещенной энергетической зоны в видимой области спектра. Для этих объектов удается добиться высокой степени кристаллизации при незначительной плотности дефектов [3]. К сожалению, из-за их токсичности, КТ CdS и CdSe вряд ли могут быть использованы в биомедицине [4].

Таким образом, возникает необходимость синтеза КТ, не включающих токсичные элементы и при этом сохраняющих свойства КТ II–VI и III–V групп. Хорошей альтернативой могут быть КТ тройного состава I–III–VI, например, AgInS₂ (AIS), поскольку они не содержат токсичных элементов, обладают высоким коэффициентом поглощения и длительным временем затухания [5, 6].

Исследование электронной структуры наночастиц обычно производится при помощи оптической спектроскопии, однако иногда традиционная абсорбционная спектроскопия не может предоставить полную информацию о высокоэнергетических электронных переходах в нанокристаллах, поскольку множество переходов накладываются друг на друга и становятся неразличимыми. Дополнительная информация об электронной структуре наночастиц может быть получена с помощью спектроскопии магнитного кругового дихроизма (МКД) [7]. Величина МКД определяется как разность коэффициентов поглощения для лево- и правополяризованного света, вызванная наличием внешнего магнитного поля, ориентированного параллельно направлению распространения света. Спектры МКД также содержат информацию о вырождении и симметрии электронных уровней и парамагнитных свойствах исследуемых систем [8].

Образцы, исследуемые в данной работе, отличаются плохим разрешением переходов как на спектрах МКД, так и спектрах поглощения, что не позволяет получить достаточно информации об энергетической структуре объекта. Для решения этой проблемы была предложена методика обработки, описанная в следующем разделе.

Целью настоящей работы являлась разработка методики обработки спектров магнитного кругового дихроизма КТ тройного состава AIS и получение рабочих

формул для определения характеристических членов A и B из измеренных спектров МКД и поглощения.

Используемое оборудование. В данной работе для регистрации спектров магнитного кругового дихроизма и поглощения был использован спектрометр кругового дихроизма Jasco J-1500 с дополнительно установленной приставкой MCD-581, способной генерировать постоянное магнитное поле ($-1,5\text{T}$ или $+1,5\text{T}$).

Синтез исследуемых образцов. Образцы гидрофильных образцов AgInS_2 были синтезированы с использованием пенициллина в качестве стабилизатора и затем сепарированы по размерам при помощи метанола и центрифугирования по методике, аналогичной описанной в работе Raevskaya A. и др. [9].

Методика обработки спектров МКД. Переходы, наблюдаемые в спектрах МКД, могут быть описаны членами A_1 и B_0 , где член A_1 описывает Зеемановское расщепление начального и/или конечного состояний, а член B_0 определяет смешивание начального и конечного состояний со всеми прочими состояниями нанокристалла посредством магнитного поля.

Вместо величин A_1 и B_0 удобно использовать относительные величины: A_1/D_0 и B_0/D_0 , которые могут быть получены из экспериментальных данных. D_0 – сила диполя перехода, выраженная в Дебаях².

Величины A_1/D_0 и B_0/D_0 могут быть рассчитаны из измеренных спектров по следующим формулам [10]:

$$\frac{A_1}{D_0} = \frac{e^{1/2}}{2 \times 2,35\beta_B} \frac{(Dif) \Gamma}{D_m H}, \quad (1)$$

$$\frac{B_0}{D_0} = \frac{1}{\beta_B} \frac{\Delta D_m}{D_m H}, \quad (2)$$

где Γ – ширина на половине амплитуды полосы поглощения в см^{-1} ; D_m – максимум пика поглощения в единицах оптической плотности; ΔD_m – значение минимума (максимума) МКД перехода в единицах оптической плотности; (Dif) – разность максимума (минимума) в длинноволновой области и минимума (максимума) в коротковолновой области МКД перехода, выраженная в единицах оптической плотности; H – напряженность магнитного поля в Тл; β_B – магнетон Бора: $\beta_B^{-1} = 2,141 \text{ Тл/см}^{-1}$.

В данной работе, при обработке спектров магнитного кругового дихроизма сопоставлялись вторые производные спектров МКД и поглощения. Благодаря чувствительности второй производной, этот метод позволяет определить местонахождение пиков поглощения и МКД даже на размытых, трудноразличимых исходных спектрах.

В предположении, что спектральная кривая поглощения описывается гауссовой функцией, было получено, что в случае, если спектр МКД содержит только член A или член B , соотношение величин, определяемых из исходных спектров и графиков второй производной, может быть выражено следующим образом:

$$\frac{\Delta D_m''}{D_m''} \approx \frac{2\Delta D_m}{D_m}, \quad (3)$$

в случае члена A и

$$\frac{\Delta D_m''}{D_m''} = \frac{\Delta D_m}{D_m}, \quad (4)$$

в случае члена B ,

где $\Delta D_m''$ – значение максимума (минимума) соответствующего МКД перехода на графике второй производной спектра МКД; D_m'' – значение минимума соответствующего пика поглощения на графике второй производной спектра поглощения.

Таким образом, в случае неразличимых спектров МКД и поглощения, допустимо вместо формул (1) и (2) использовать следующие:

$$\frac{A_1}{D_0} \approx \frac{e^{1/2}}{2 \times 2,35 \beta_B} \frac{1}{2} \frac{(Dif)'' \Gamma}{D_m'' H}, \quad (5)$$

$$\frac{B_0}{D_0} = \frac{1}{\beta_B} \frac{\Delta D_m''}{D_m'' H}. \quad (6)$$

Результаты. На рисунке представлены спектры магнитного кругового дихроизма и поглощения образцов AIS КТ, несколько различающихся размерами, на которых положения переходов неразличимы. Расположение экситонных переходов было определено путем сопоставления с минимумом второй производной спектра поглощения. Аналогичным образом вторая производная спектра МКД позволила определить положение полос МКД.

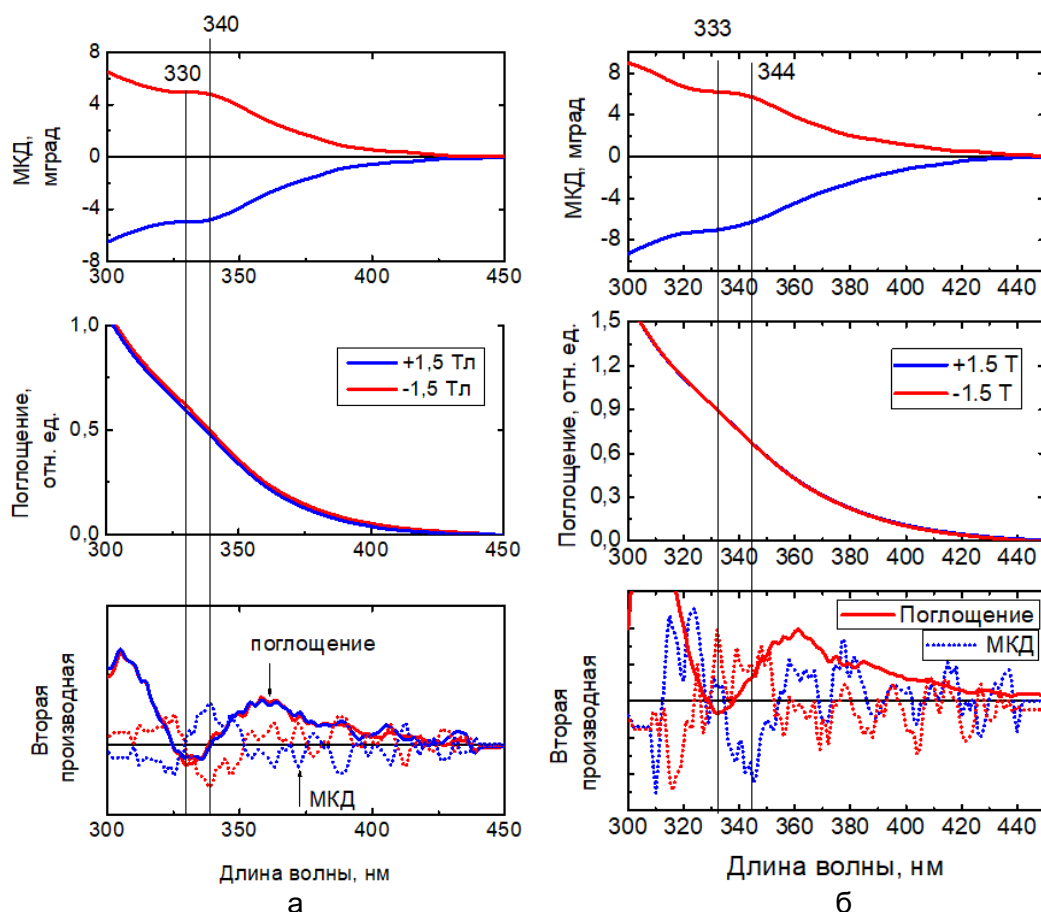


Рисунок. Спектры МКД и поглощения образцов КТ: JSF 14 (а) и JSF 13 (б) и их вторых производных

У обоих образцов вторые производные спектра МКД свидетельствуют о наличии вклада члена A_1 , поскольку положения максимума или минимума второй производной МКД не совпадают с положением пика поглощения соответствующего электронного перехода.

При помощи второй производной спектров и формул (5), (6) были получены значения величины A_1/D_0 для образцов JSF 14 и JSF 13, равные 0,59 и 0,78, соответственно. Ниже представлена сводная таблица, содержащая значения, используемые при расчете.

Таблица. Значения величин A_1/D_0

Образец КТ	$(Dif)''$	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	D_m''	$A_1/D_0, \text{см}^{-1}$
JSF 14	$4,78 \cdot 10^{-7}$	2000	0,0004076	0,59
JSF 13	$6,46 \cdot 10^{-7}$	2000	0,0004169	0,78

Заключение. В данной работе были зарегистрированы спектры магнитного кругового дихроизма для образцов КТ состава AgInS_2 и была предложена методика обработки спектров МКД и поглощения при помощи вторых производных, позволяющая разрешить электронные переходы, не различимые на исходных спектрах. Определены значения величины A_1/D_0 для тройных КТ состава AgInS_2 . Полученные значения по порядку величин сопоставимы с аналогичными величинами для коллоидных нанопластин CdSe/CdS , определенными в работе [10].

Литература

1. Yang Y. et al. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures // *Nature Photonics*. – 2015. – V. 9. – № 4. – P. 259.
2. Yuan M., Liu M., Sargent E.H. Colloidal quantum dot solids for solution-processed solar cells // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1. – № 3. – P. 16016.
3. Qu L., Peng X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – № 9. – P. 2049–2055.
4. Su Y. et al. The cytotoxicity of CdTe quantum dots and the relative contributions from released cadmium ions and nanoparticle properties // *Biomaterials*. – 2010. – V. 31. – № 18. – P. 4829–4834.
5. Zhong H., Bai Z., Zou B. Tuning the luminescence properties of colloidal I–III–VI semiconductor nanocrystals for optoelectronics and biotechnology applications // *The journal of physical chemistry letters*. – 2012. – V. 3. – № 21. – P. 3167–3175.
6. Regulacio M.D. et al. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS_2 -ZnS quantum dots and their biological applications // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – № 6. – P. 2322–2327.
7. Stephens P.J. Theory of magnetic circular dichroism // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – V. 52. – № 7. – P. 3489–3516.
8. Solomon E.I. et al. Magnetic circular dichroism spectroscopy as a probe of the geometric and electronic structure of non-heme ferrous enzymes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1995. – V. 144. – P. 369–460.
9. Raevskaya A. et al. A fine size selection of brightly luminescent water-soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS quantum dots // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – № 16. – P. 9032–9042.
10. Gromova Y.A. et al. Magnetic Circular Dichroism in 2D Colloidal Semiconductor Nanocrystals // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – V. 125. – № 5. – P. 698–702.

УДК 537.86

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА КРОВИ ЧЕЛОВЕКА НА ЕЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ ДЛЯ ЗАДАЧ ДИАГНОСТИКИ ДИАБЕТА

Кубланова И.Л.¹, Кононова Ю.А.^{1,2}Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Ходзицкий М.К.¹¹Университет ИТМО; ²Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова

В представленной работе приведена качественная оценка возможности применения терагерцового излучения в целях выявления концентрации компонентов крови человека при помощи анализа спектров амплитуды и фазы методом терагерцовой импульсной спектроскопии. Приведенный метод позволяет рассчитать показатель преломления и коэффициент поглощения крови человека. Различным значениям данных оптических параметров соответствует разная концентрация компонентов крови, которая в свою очередь может варьироваться в зависимости от конкретного человека. При сравнении показателей преломления и коэффициентов поглощения разных образцов крови можно качественно изучить их состав. С учетом растущего спроса в области медицинской диагностики, данный метод имеет многообещающие перспективы для создания нового метода быстрого анализа крови.

Ключевые слова: терагерцовая импульсная спектроскопия, оптические свойства, кровь, креатинин, мочевая кислота, триглицериды.

Введение. В диагностике большинства заболеваний (в том числе сахарного диабета) немаловажную роль играет анализ биохимических показателей. Также стоит отметить, что резонансные частоты определенных вращательных и колебательных мод биомолекул лежат в терагерцовом (ТГц) диапазоне, значит, ТГц излучение может быть применено для проведения оценки и определения состояния биологических молекулярных связей. Стоит также добавить, что ТГц излучение обладает достаточно высокой чувствительностью к разным типам конформации молекул H_2O с другими молекулами, имеющимися в биопробах. Исходя из вышесказанного, можно сказать, что ТГц диапазон частот занимает особое место в биомедицинских исследованиях в целом и, в частности, представляет особый интерес для возможности оптического анализа крови. В ходе работы была исследована зависимость спектров показателя преломления и коэффициента поглощения крови человека от частоты в ТГц диапазоне частот с учетом изменяющейся концентрации креатинина, триглицеридов и мочевой кислоты. Полученные результаты могут быть полезны для разработки нового метода анализа состава крови [1–5].

Предмет исследования. В данной работе продемонстрирован опыт по изучению влияния концентрации некоторых компонентов крови человека (креатинина, триглицеридов и мочевой кислоты) на ее оптические параметры (показатель преломления и коэффициент поглощения) в ТГц диапазоне частот (рис. 1).

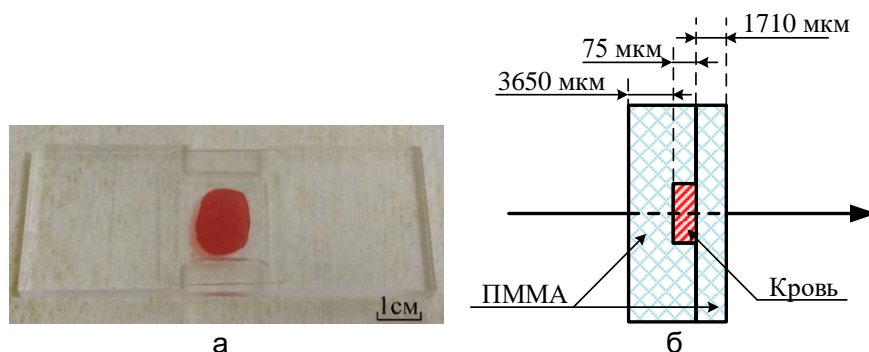


Рис. 1. Измерительная ячейка с образцом крови (а); схема измерительной ячейки (б)

В опыте были задействованы 13 пациентов с сахарным диабетом. Возраст пациентов находился в рамках от 18 до 58 лет. Все пациенты подписали информированное согласие на участие в исследовании, утвержденное этическим комитетом Национального медицинского исследовательского центра им. В.А. Алмазова (НМИЦ им. В.А. Алмазова).

Метод. Чтобы определить показатель преломления и коэффициент поглощения, с помощью метода терагерцевой временной импульсной спектроскопии была получена временная форма сигнала в режиме на пропускание для каждого образца. Уровень креатинина был измерен псевдокинетическим методом, а триглицеридов – ферментативным методом. Концентрация глюкозы в плазме крови была измерена с помощью ферментативного метода (рис. 2). Все анализы концентрации компонентов крови были произведены в НМИЦ им. В.А. Алмазова.

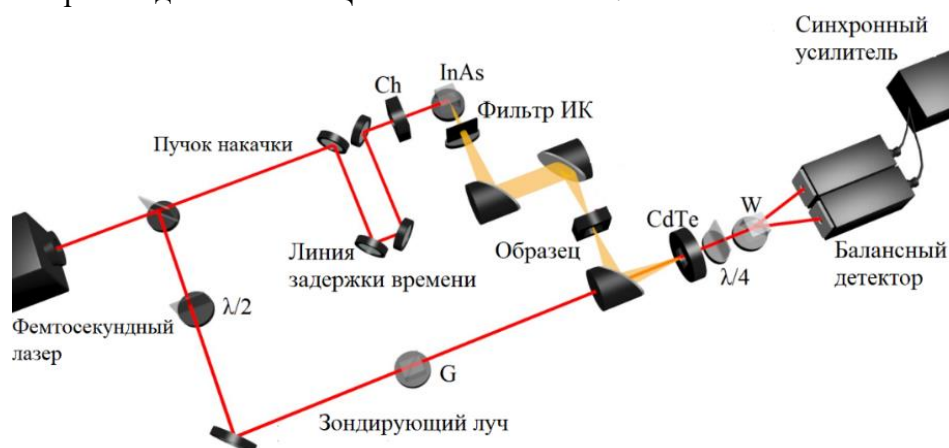


Рис. 2. Схема терагерцевого импульсного спектрометра: $\lambda/2$ – полуволновая пластина; G – призма Глана; Ch – прерыватель; $\lambda/4$ – четвертьволновая пластина; W – призма Волластона

Основные результаты. При помощи терагерцевой импульсной спектроскопии во временной области были получены спектры показателя преломления и коэффициента поглощения крови человека с разным биохимическим составом (рис. 3–5). Максимальная мощность достигалась при частоте 0,4 ТГц.

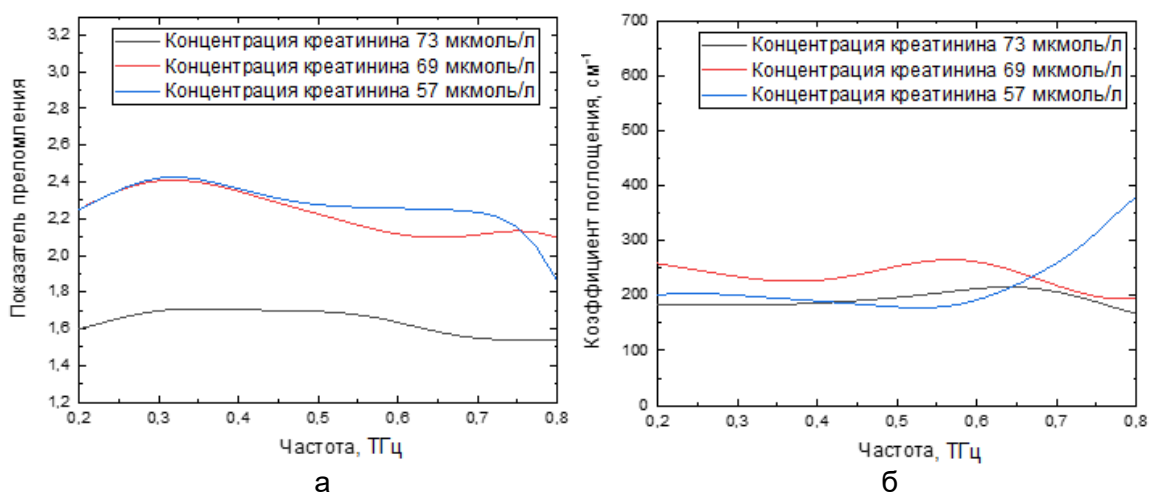


Рис. 3. Графики зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) от частоты излучения трех образцов с разной концентрацией креатинина

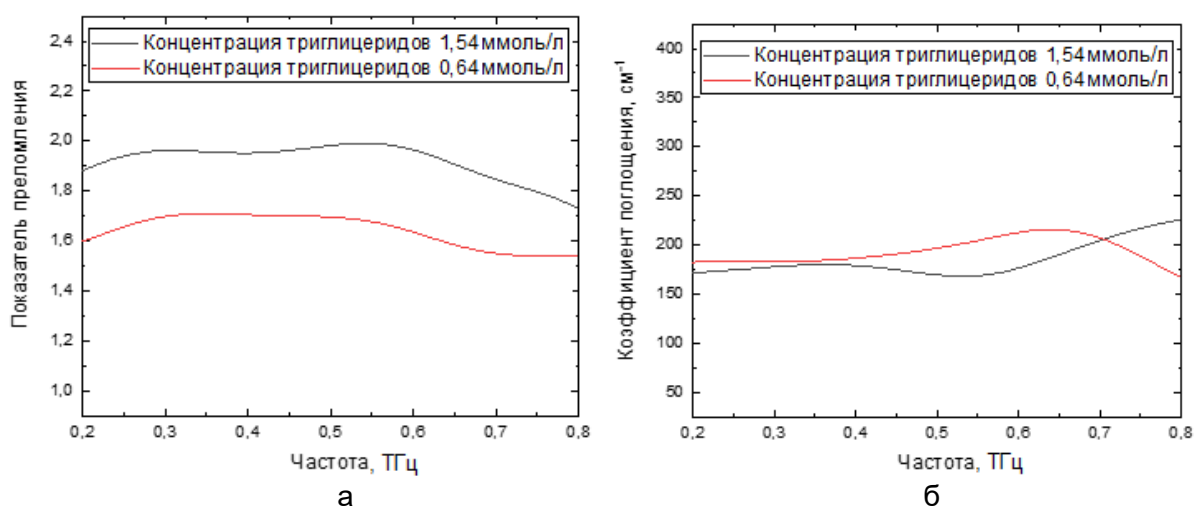


Рис. 4. Графики зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) от частоты излучения двух образцов с разной концентрацией триглицеридов

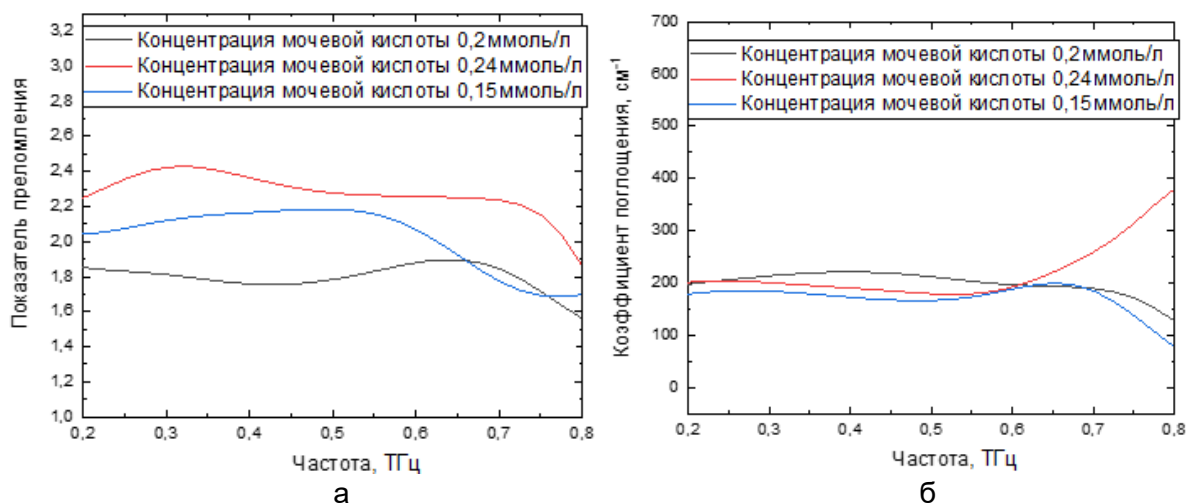


Рис. 5. Графики зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) от частоты излучения трех образцов с разной концентрацией мочевой кислоты

Практическая значимость. Полученная взаимосвязь между составом крови человека и ее оптическими свойствами может быть применена для создания нового способа анализа крови.

Заключение. Изучено влияние изменения состава крови на ее оптические свойства на частоте 0,4 ТГц методом импульсной ТГц спектроскопии. Обнаружено, что значения показателя преломления и коэффициента поглощения крови понижаются при увеличении уровня креатинина в связи с обезвоживанием и уменьшением концентрации полярных молекул воды в крови. Показано, что при увеличении уровня мочевой кислоты в крови наблюдается увеличение значения показателя преломления и коэффициента поглощения крови, связанное с повышением концентрации соли натрия в крови. Продемонстрировано уменьшение значения коэффициента поглощения крови при увеличении концентрации триглицеридов, вызванное увеличением концентрации молекул липидов в крови, которые слабо поглощают терагерцовое излучение. Данные результаты могут быть использованы при разработке нового оптического метода анализа биохимического состава крови на основе импульсной ТГц спектроскопии.

Литература

1. Fox L.A., Beck R.W., Xing D. Juvenile Diabetes Research Foundation Continuous Glucose Monitoring Study Group Variation of interstitial glucose measurements assessed by continuous glucose monitors in healthy, nondiabetic individuals // *Diabetes Care*. – 2010. – V. 33. – № 6. – P. 1297–1299.
2. Zhang X.C., Xu J. Introduction to THz wave photonics. – Springer, 2010. – 246 p.
3. Son J.H. Terahertz biomedical science and technology. – CRC Press, 2014. – 355 p.
4. Gusev S.I., Borovkova M.A., Strepitov M.A., Khodzitsky M.K. Blood optical properties at various glucose level values in THz frequency range // *European Conference on Biomedical Optics*. Munich, Germany. – 2015. – P. 95372A.
5. Gusev S.I., Demchenko C.S., Cherkasova O.C., Fedorov T.I., Khodzitsky M.K. Influence of glucose concentration on blood optical properties in THz frequency range // *Chinese Optics*. – 2018. – V. 11. – № 2. – P. 182–189.

УДК 535.372

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОгерманатных СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК, ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМКузьменко Н.К.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Асеев В.А.¹¹Университет ИТМО

В данной работе представлены результаты исследования влияния различных добавок на люминесцентные свойства щелочногерманатных составов, легированных эрбием. Проведено сравнение полученных спектров люминесценции в ближней ИК-области спектра для исходных стекол и стеклокерамик, полученных путем термообработки.

Ключевые слова: апконверсионная люминесценция, германатные стекла, эрбий, температурные датчики.

Введение. В настоящее время развитие медицины, космических технологий, военной промышленности, телекоммуникаций и пр. привели к необходимости поиска материалов с уникальными характеристиками, которые смогут найти свое применение в качестве активных сред волоконных лазеров, температурных датчиков, преобразователей излучения, без которых вышеперечисленные области науки и техники на сегодняшний день существовать уже не могут [1]. В последние десятилетия проводилось множество исследований, посвященных изучению свойств и характеристик различных стекол, легированных редкоземельными ионами (РЗИ). Особый интерес с практической точки зрения имеет эрбий. Стекла, активированные этим РЗИ имеют ряд преимуществ, таких как качество луча, высокая эффективность преобразования, хорошая теплоотдача, химическая инертность, наличие явления апконверсии [2]. Совместное легирование иттербия и эрбия приводит к эффекту переноса энергии, что значительно усиливает эффективность люминесценции.

Сильное влияние на РЗИ имеет матрица, окружающая ионы-активаторы. Были проведены исследования для различных стекол: фторидных, силикатных, фосфатных. Свойства эрбия в германатной матрице на сегодняшний день являются малоизученными, однако можно сказать, что для германатного стекла характерны высокая физико-химическая стабильность, возможность введения больших концентраций РЗИ, низкая энергия фононов, высокая чувствительность [3]. Все чаще стали проводиться исследования, связанные с добавлением различных примесей в легированные стекла, так как различные добавочные соединения приводят к изменению локального окружения иона-активатора, что ведет к изменению спектрально-люминесцентных свойств материала.

Таким образом, целью данной работы является исследование люминесцентных свойств эрбия в германатных системах различного состава. В работе были исследованы стекла общего состава $48,48\text{GeO}_2-13,52\text{Na}_2\text{O}-26,8\text{Yb}_2\text{O}_3-11,2\text{LaO}_3$, с добавлением различных соединений, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , PbO , BaO , TiO_2 , MgO , P_2O_5 . Все исследуемые стекла были подвержены термообработке для получения стеклокерамик. В работе было проведено сравнение люминесцентных свойств исходных стекол и полученных керамик. Для исследования были записаны спектры люминесценции образцов в ближней ИК области. Переход иона эрбия с максимумом около 1535 нм наиболее чувствителен к изменениям локального окружения. Данный переход происходит между энергетическими уровнями $^4\text{I}_{13/2}$ и $^4\text{I}_{15/2}$, на данных уровнях 7 и 8 штарковских подуровней, что приводит к заметным изменениям формы спектра.

Синтез образцов германатных стекол, активированных ионами эрбия и иттербия. Оксиды бария, магния, титана и свинца представляют собой модификаторы для германатной сетки, оксид фосфора и кремния это дополнительные стеклообразователи, а оксид алюминия и ниобия это псевдостеклообразователи (табл. 1). Внесение данных добавок будет по-разному модифицировать германатную сетку, что позволит исследовать влияние состава стекла на спектрально-люминесцентные свойства эрбия.

Таблица 1. Составы щелочно-германатных стекол (мол%)

	GeO ₂	Na ₂ O	Yb ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	BaO	PbO	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
Glass0	49	13	27	11	0,25								
BaO	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24	4,75							
PbO	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24		4,75						
Al ₂ O ₃	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24			4,75					
Nb ₂ O ₅	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24				4,75				
SiO ₂	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24					4,75			
MgO	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24						4,75		
P ₂ O ₅	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24							4,75	
TiO ₂	46,55	12,35	25,65	10,45	0,24								4,75

Синтез данных стекол был проведен методом высокотемпературного синтеза в корундовых тиглях при температуре 1350°C в течение 1 ч. Далее расплав отливался на стальную пластину и отжигался от температуры 480°C до комнатной со скоростью 0,15°C/мин.

Проведение вторичной термообработки и получение германатных стеклокерамик. Для того чтобы исследовать кристаллизационную способность стекол и определить характеристические температуры использовали дифференциально-термический анализ (ДТА). Анализ позволяет выявить и исследовать фазовые превращения и химические реакции, происходящие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти превращения (рис. 1).

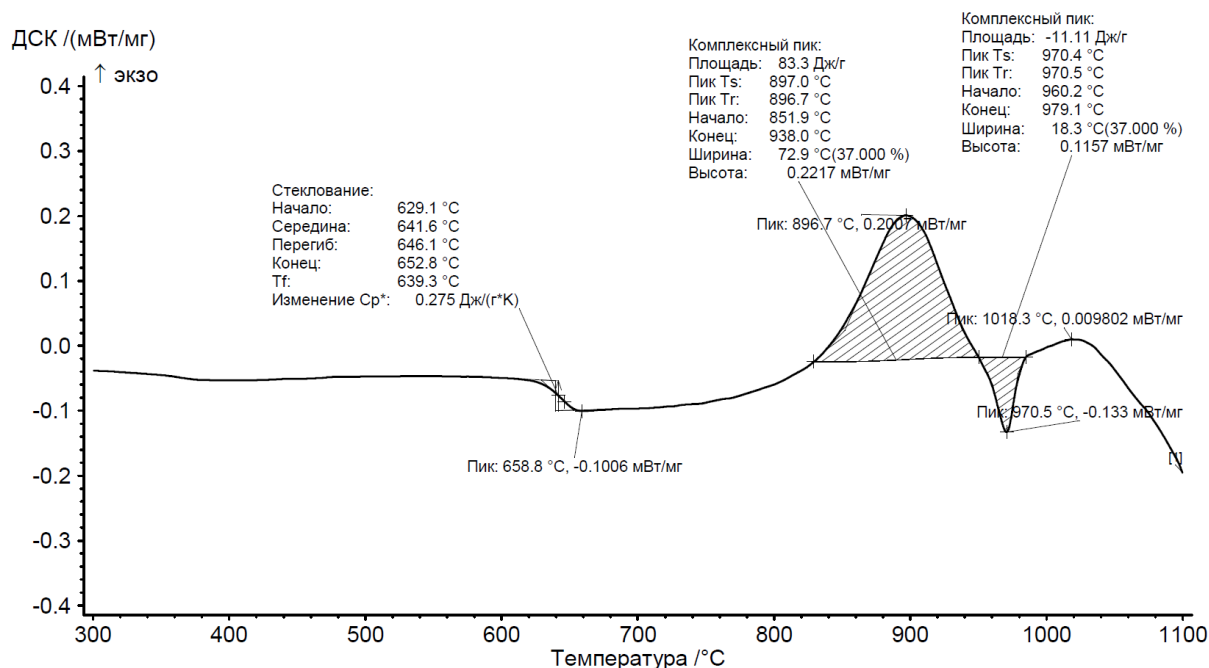
Рис. 1. Кривая ДСК. Образец Al₂O₃

Таблица 2. Температура стеклования и кристаллизации

№ состава	Tg(град. С)	T кристаллизации, С
Glass0	612,7	Первый пик 750 Второй пик 811,1
BaO	622,4	819,1
PbO	610,4	806,2
Al ₂ O ₃	646,1	896,7
Nb ₂ O ₅	660,2	911,3
SiO ₂	615,3	810,9
MgO	622,8	826,3
P ₂ O ₅	618,4	817,1
TiO ₂	613,4	804,1

На основании данных ДСК были выбраны следующие параметры термообработки: температура 800°C время 15 мин (табл. 2).

Исследование люминесцентных свойств в ближней ИК-области. Спектры люминесценции были измерены с помощью экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 2.

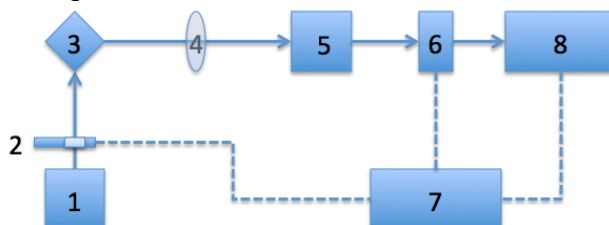


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер; 2 – модулятор; 3 – образец; 4 – линза; 5 – монохроматор; 6 – приемник; 7 – усилитель; 8 – компьютер

Флюоресценция возбуждалась излучением непрерывного диода $\lambda_{\text{pump}}=975$ нм мощностью 1 Вт. Свет накачки модулировался с частотой 12 Гц, его мощность измерялась пироэлектрическим приемником (Kimmon Electric Co). Спектры флюоресценции были записаны с использованием монохроматора (модель «Acton-300» фирмы «Acton Research Corporation») и InGaAs-приемника (модель ID-441 фирмы «Acton Research Corporation») для ИК-области и ФЭУ hamamatsu R928 для видимой области. Сигналы от приемника усиливались и обрабатывались при помощи цифрового синхронного усилителя (модель SR850 фирмы «Stanford Research Systems»).

На рис. 3, а представлены полученные спектры для стекол.

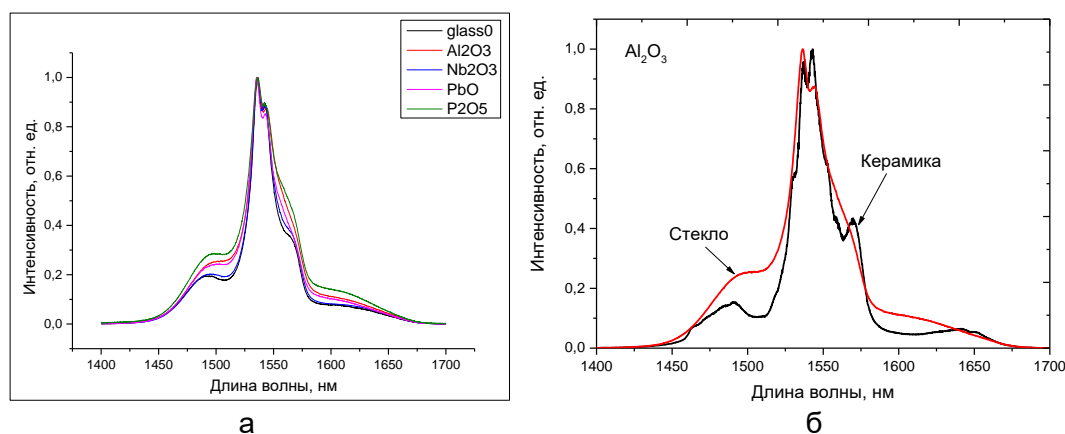


Рис. 3. Спектры люминесценции исходных стекол (а); ИК спектр люминесценции образца Al₂O₃ до и после термообработки (б)

Видно, что введение различных добавок приводит к небольшому перераспределению интенсивности по спектру. Введение оксида свинца и фосфора приводит к наиболее заметному изменению в спектре.

После термообработки спектры люминесценции значительно искажаются для всех составов (рис. 3, б).

Таким образом, на всех спектрах наблюдается искажение формы спектров, появляются дополнительные максимумы. Такие изменения свидетельствуют о вхождении иона активатора в кристаллическую фазу.

Рассмотрим влияние добавок на форму спектров после термообработки (рис. 4, 5).

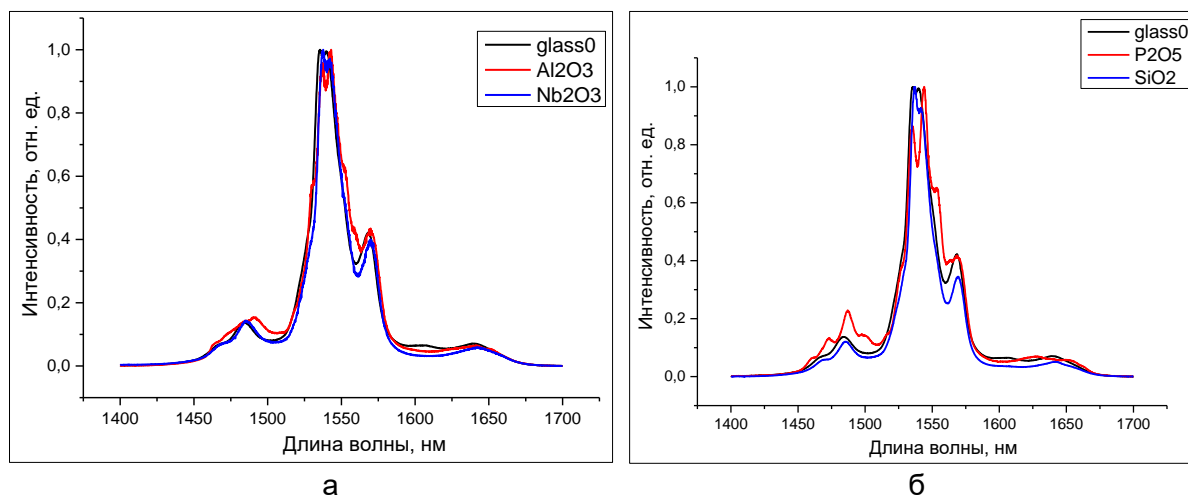


Рис. 4. Влияние добавок псевдостеклообразователей (а) и стеклообразователей (б) на форму спектра люминесценции эрбия

Введение оксида алюминия, как и в случае исходных стекол, наиболее сильно искажает форму спектра.

При введении оксида кремния форма спектра мало меняется, в отличие от оксида фосфора. Это связано с тем, что и кремний, и германий строят похожую стеклообразную сетку, и ее воздействие на эрбий не сильно изменяется.

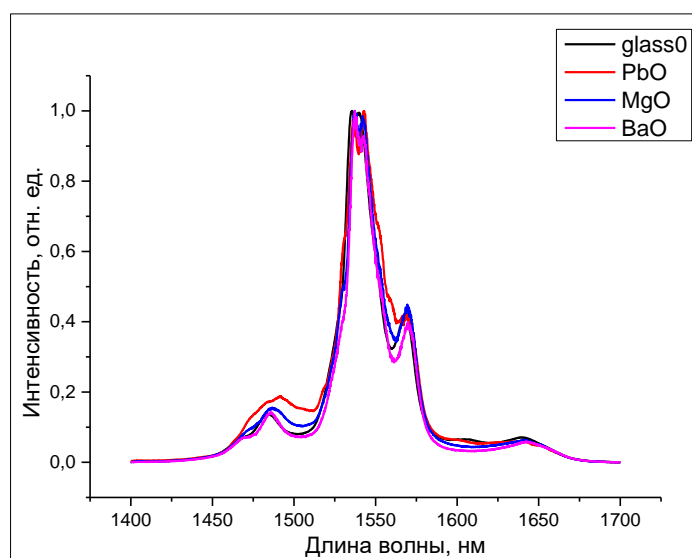


Рис. 5. Влияние добавок модификаторов на форму спектра люминесценции эрбия

В случае модификаторов наибольшее изменение вызывает введение свинца (как и в случае исходных стекол), данный ион самый тяжелый и если он попадает в ближайшее окружение эрбия, то его влияние максимально.

Заключение. Разработаны и синтезированы германатные стекла и стеклокерамики в системе $49\text{GeO}_2\text{-}13\text{Na}_2\text{O-}27\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}11\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0,25\text{Er}_2\text{O}_3$ мол%. Было проведено исследование добавок BaO , PbO , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 , MgO , P_2O_5 и TiO_2 , и кристаллического окружения ионов-активаторов на спектрально-люминесцентные и апконверсионные свойства германатных стекол и стеклокерамик.

Максимальные изменения в спектры, как стекол, так и керамик вносят оксиды свинца, фосфора и алюминия.

Литература

1. Li X. et al. Emission enhancement in $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped germanate glasses and their use as a 2.7-mm laser material // *Chinese Optics Letters*. – 2013. – V. 11. – № 12. – P. 121601–121603.
2. Jian-Feng L., Jackson S.D. Theoretical study and optimization of a high power mid-infrared erbium-doped ZBLAN fibre laser // *Chinese Physics B*. – 2011. – V. 20. – № 3. – P. 034205.
3. Jiang Z., Yang J., Dai S. Optical spectroscopy and gain properties of Nd^{3+} -doped oxide glasses // *JOSA B*. – 2004. – V. 21. – № 4. – P. 739–743.

УДК 004.27, 530.145

МУЛЬТИПЛЕКСИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ НЕСУЩИХ В СИСТЕМЕ КВАНТОВОЙ КОММУНИКАЦИИ НА БОКОВЫХ ЧАСТОТАХ

Кыльчик А.Л.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Егоров В.И.¹¹Университет ИТМО

В работе проводится анализ влияния рамановского рассеяния на квантовый сигнал, подбор параметров сигналов для минимизации коэффициента ошибок. Описана разработка системы квантового распределения ключа на боковых частотах с информационными сигналами, малочувствительной к комбинационному рассеянию.

Ключевые слова: квантовая криптография, поднесущие частоты, рамановское рассеяние.

Введение. Проблема использования криптографических протоколов с открытым ключом в связи с перспективой создания квантового компьютера стоит сегодня как нельзя остро, так как использование односторонних функций перестанет быть оправданным. Решением проблемы является квантовое распределение ключей – метод передачи ключа, при котором безопасность сеанса передачи информации обеспечивается посредством использования квантовых явлений. В настоящей работе рассматривается метод квантовой коммуникации, основанный на применении боковых частот модулированного излучения (КРКБЧ), эффективный для применения в протяженных волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС).

На сегодняшний день актуальной является задача передачи квантового канала по одному волокну с классическими информационными сигналами. Реализация подобных схем сопряжена с дополнительным зашумлением квантового канала из-за перекачки в его полосу частот оптической мощности из информационных каналов, возникающей под влиянием нелинейных эффектов.

Целью исследований является расчет зависимости характеристик и шума высокоскоростной дальнедействующей системы квантового распределения ключа на боковых частотах от расстояния. Передача квантового сигнала в системе происходит по одному волокну с информационными сигналами.

Разрабатываемая схема КРКБЧ должна быть малочувствительной к комбинационному рассеянию, поскольку, согласно литературным данным [1, 2], именно этот эффект оказывает наибольшее влияние на процесс совместной передачи.

Базовые положения исследования. В данной работе проводится подбор параметров классических и квантовых сигналов для минимизации квантового коэффициента ошибок под влиянием комбинационного рассеяния.

В данной работе рассматривалась система квантовой криптографии, описанная в [3]. На рис. 1 представлена ее принципиальная схема.

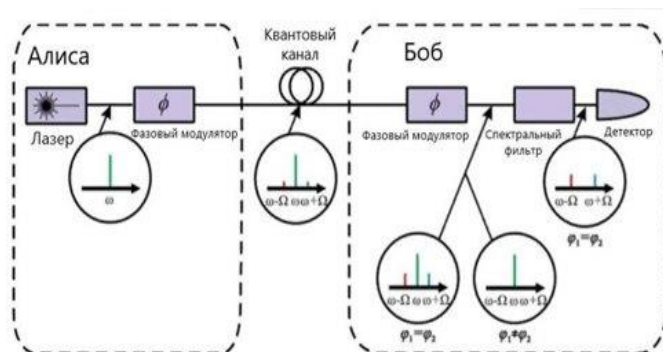


Рис. 1. Принципиальная схема квантовой криптографии

В процессе распространения в волноводе и других пассивных компонентах на оптический сигнал воздействуют такие ухудшающие соотношения сигнал/помеха параметры: дисперсия, четырехволновое смещение, бриллюэновское рассеяние, рамановское и рэлеевское рассеяние. Наиболее деструктивно на распространение квантового сигнала в волокне влияет рамановское рассеяние, рассматриваемое в настоящей работе. В отсутствие вышеуказанных факторов рассматриваемая система КРКБЧ имеет следующие показатели (табл. 1).

Таблица 1. Параметры системы квантовой криптографии

Параметр	Значение
η – квантовая эффективность детектирования одиночных фотонов	0,2
μ – среднее число фотонов на импульс	1
f – тактовая частота, МГц	100
λ – длина волны, нм	1550

Интенсивность рамановских фотонов, рассеянных в волокне и поступающих на квантовый приемник, определяется следующими соотношениями:

$$I_{backward} = \beta(\lambda_d, \lambda_q, \delta) I (1 - e^{-(\alpha_d - \alpha_q)l}), \quad (1)$$

$$I_{forward} = \beta(\lambda_d, \lambda_q, \delta) I e^{-\alpha_q L} \int_0^L e^{(\alpha_q - \alpha_d)l} dl, \quad (2)$$

где $I_{forward}$ – интенсивность прямой компоненты рамановского рассеяния; $I_{backward}$ – интенсивность обратной компоненты рамановского рассеяния.

В рассматриваемой конфигурации системы параметры уравнений (1) и (2) имели следующие значения (табл. 2).

Таблица 2. Параметры системы квантовой криптографии

Параметр	Значение
I – интенсивность, кВт	200
b_{BB84} – коэффициент, зависящий от протокола КРК	1
λ_d – длина волны сигнала данных, нм	1550
λ_q – длина волны квантового сигнала, нм	1540
α_q – коэффициент затухания на длине волны, дБ/км	0,195
α_d – коэффициент затухания на длине волны, дБ/км	0,185
η – квантовая эффективность детектирования одиночных фотонов	2
μ – среднее число фотонов на импульс	1
f – тактовая частота, МГц	100
Ω – частота модулирующего излучения, ГГц	4,2

В отсутствие влияния рамановского рассеяния квантовый сигнал обладает следующими показателями (рис. 2).

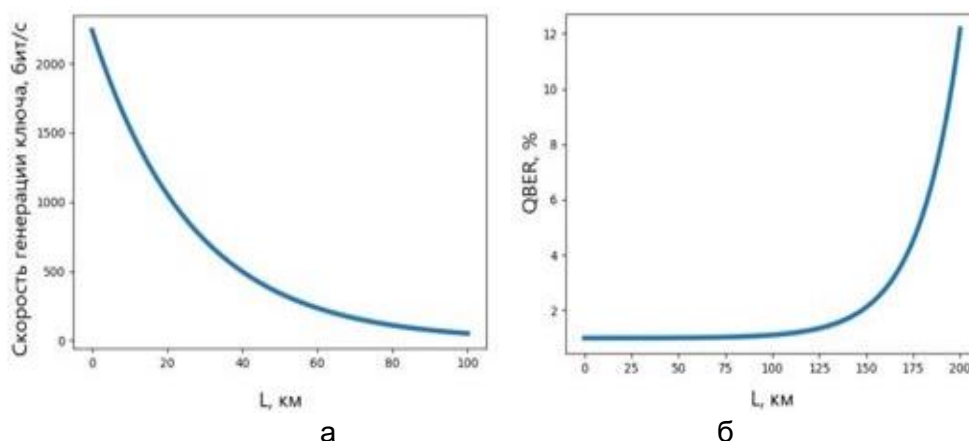


Рис. 2. Распространение квантового сигнала в отсутствие рамановского: зависимость скорости генерации просеянного квантового ключа от расстояния (а); коэффициент квантовых ошибок в зависимости от расстояния (б)

Если принять во внимание рамановское рассеяние, то можно заметить, что квантовый сигнал не подвергается его влиянию, оставаясь ниже критического порога (рис. 3).

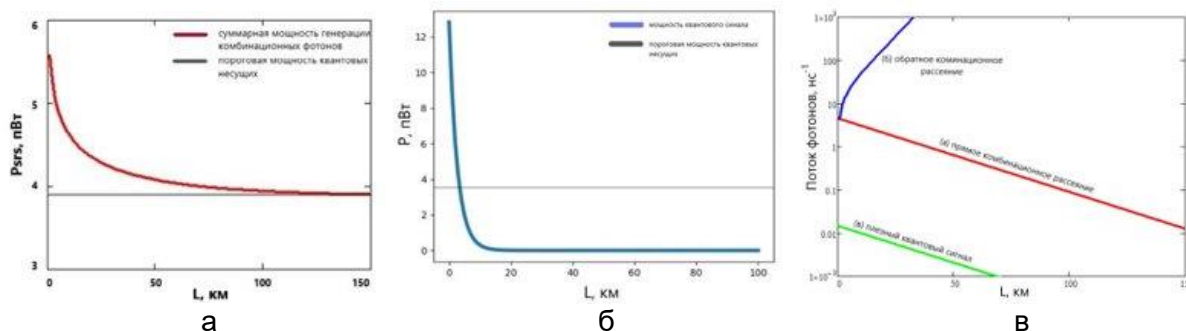


Рис. 3. Зависимость суммарной мощности комбинационного рассеяния от расстояния (а); зависимость мощности квантового сигнала от расстояния (б); комбинационный шум в канале (в): синяя и красная кривые – шумовой сигнал (прямая и обратная компоненты комбинационного рассеяния) и зеленая кривая – полезный квантовый сигнал

Одним из возможных вариантов компенсации рамановского шума является применение узкополосного фильтра (рис. 4), который позволяет уменьшить шум рамановских фотонов в квантовом приемнике на величину порядка 20 дБ. Однако, это на данный момент является недостаточным для эффективной генерации квантового ключа.

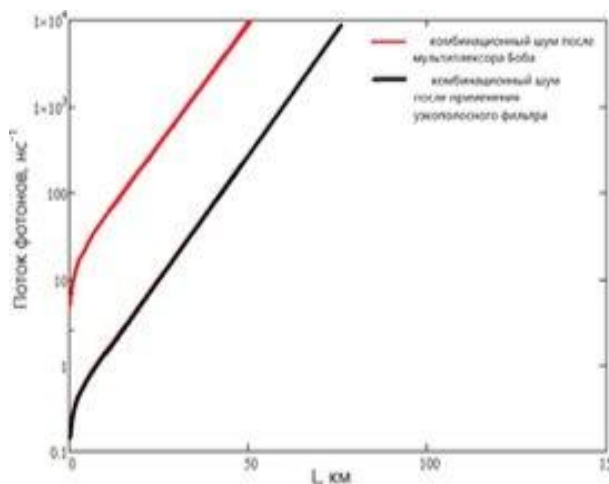


Рис. 4. Комбинационный шум в квантовом приемнике: красная кривая – после мультиплексора Боба; черная кривая – после прохождения узкополосного фильтра

Заключение. Проведенный в данной работе анализ влияния рамановского шума на классический и квантовый сигналы показал, что спектральной фильтрации для обеспечения сеанса связи недостаточно, поэтому представляется необходимым применить в дальнейшем иные методы оптимизации, такие как временная фильтрация и понижение мощности сигнала, которые позволят усовершенствовать существующую систему КРКБЧ. В дальнейшем предполагается провести подбор параметров классических и квантовых сигналов для минимизации коэффициента ошибок, осуществить моделирование спектрального уплотнения каналов (WDM) нескольких классических несущих, рассчитать скорости генерации секретного ключа при мультиплексировании с классическими несущими.

Литература

1. Patel K.A. et al. Coexistence of high-bit-rate quantum key distribution and data on optical fiber // *Physical Review X*. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 041010.
2. Mora J. et al. Experimental demonstration of subcarrier multiplexed quantum key distribution system // *Optics letters*. – 2012. – V. 37. – № 11. – P. 2031–2033.
3. Gleim A.V. et al. Secure polarization-independent subcarrier quantum key distribution in optical fiber channel using BB84 protocol with a strong reference // *Optics express*. – 2016. – V. 24. – № 3. – P. 2619–2633.

УДК 678.743.22

**АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПВХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННЫХ НАНОВОЛОКОН
МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ****Ле Куок Фам¹****Научный руководитель – д.т.н., профессор Успенская М.В.¹**¹Университет ИТМО

Одной из важнейших характеристик, исследуемых при получении полимерных нановолокон, является средний диаметр частиц, которая зависит от технологических параметров процесса электроформования. Поливинилхлорид (ПВХ) нановолокна были получены на установке NANON-01 при концентрации полимера 15 мас.% и смеси растворителей тетрагидрофуран – диметилформамид при различной скорости подачи полимерного раствора. В ходе настоящей работы морфологию ПВХ нановолокон изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа и полученные изображения обрабатывали в программе ImageJ. Использование программы ImageJ позволило определить средний диаметр полимерных частиц и их распределение по размерам. Показано влияние скорости подачи раствора ПВХ на средний диаметр электроформованных нановолокон.

Ключевые слова: поливинилхлорид, электроформование, ImageJ, диаметр нановолокон, обработка изображений, параметры процесса электроформования.

Введение. Электроформование является процессом, приводящим к формированию нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную, струю полимерного раствора или расплава [1]. На процесс создания полимерных нановолокон влияют различные параметры. Эти параметры можно разделить на три части: концентрационные параметры, технологические и параметры окружающей среды. Каждый из этих параметров может влиять на морфологию волокон. При правильном контроле этих параметров можно изготавливать электроформованные полимерные нановолокна с заданными характеристиками, например, размером частиц и ориентацией волокон. Одним из важных технологических параметров процесса электроформования поливинилхлорида (ПВХ) нановолокон является скорость подачи раствора полимера. Как правило, для получения волокна рекомендуется более низкая скорость подачи. При очень большой скорости подачи раствора образуется волокно с относительно большим диаметром [2–5].

Для исследования наноструктурированных полимерных материалов часто используют оптические или сканирующие электронные микроскопы. Однако при анализе и оценке изображений полимерных нановолокон возникает ряд вопросов. Чаще всего, для обработки изображений используют MathCAD, Matlab, Adobe Photoshop, Gimp и т.п., но при использовании математических пакетов могут возникнуть сложности с конвертированием форматов представления данных, что может привести к значительным искажениям результатов. Таким образом, обработка изображений полимерных нановолокон часто занимает достаточно длительное время. Использование программы ImageJ позволяет отображать, редактировать, анализировать, обрабатывать, сохранять и печатать 8-битные, 16-битные и 32-битные изображения [6–10]. В настоящей работе были исследованы синтезированные ПВХ нановолокна с использованием программы ImageJ, что дало получение быстрой и точной обработки изображений и сокращение времени обработки.

Экспериментальный материал для анализа. В представленной работе были получены нановолокна на основе ПВХ методом электроформования на установке NANON-01, Япония. Технологические параметры для формирования нановолокон были использованы следующие параметры: приложенное напряжение 15 кВ, скорость подачи раствора варьируется в диапазоне 0,3–1 мл/ч, расстояние между иглой и коллектором 15 см. В ходе работы был использован 15%-ный раствор ПВХ в смеси растворителей ТГФ:

ДМФ (1:1 по объему). Для определения размера волокон были получены микрофотографии с использованием оптического микроскопа Olympus STM6.

Метод анализа изображения с помощью программы ImageJ. Процесс анализа изображений проходит через следующие этапы: калибровка размера изображения, копирование изображений, измерение размера волокон, экспорт результатов. Сначала проводилась калибровка программы. На рис. 1 приведены фотографии ПВХ нановолокон и программы их обработки. Полученные результаты можно использовать для дальнейшего анализа.

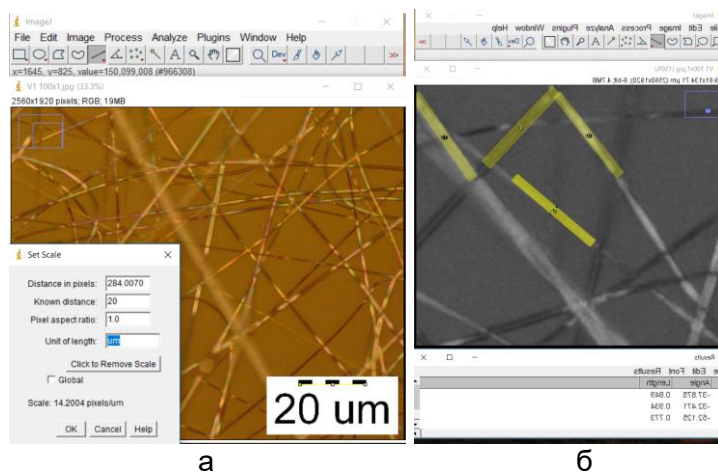


Рис. 1. Калибровка размера изображения (а) и измерения диаметров нановолокон

Обсуждение результатов. На основе полученных результатов были определены средние диаметры ПВХ нановолокон и построены гистограммы распределения ПВХ электроформованных волокон по размерам (рис. 2–8).

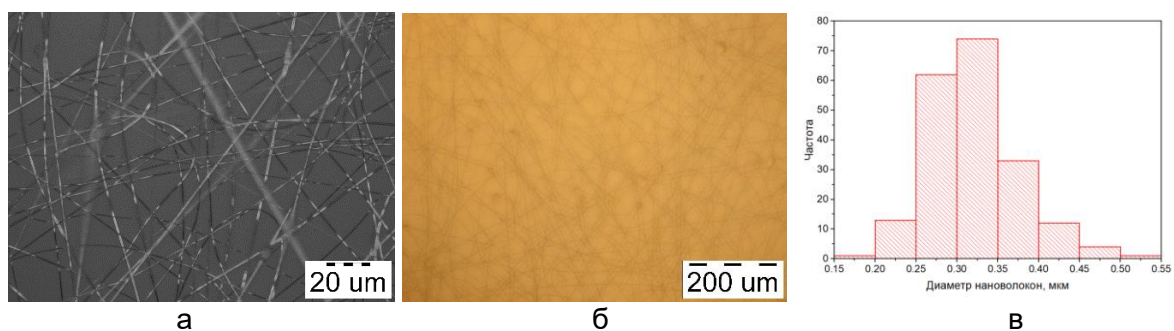


Рис. 2. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: скорость подачи раствора 0,3 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,32 мкм

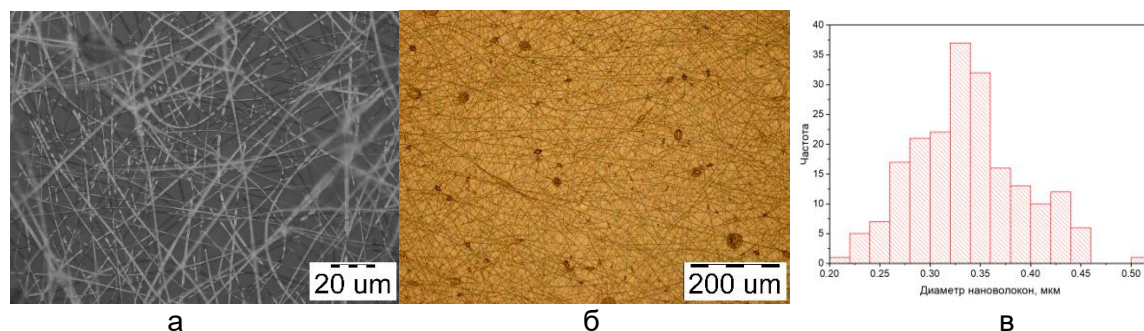


Рис. 3. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: скорость подачи раствора 0,4 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,337 мкм

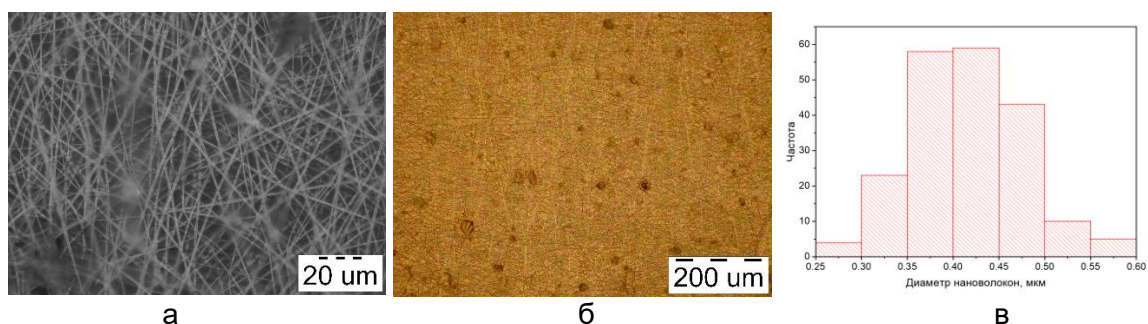


Рис. 4. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: Скорость подачи растворов 0,5 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,416 мкм

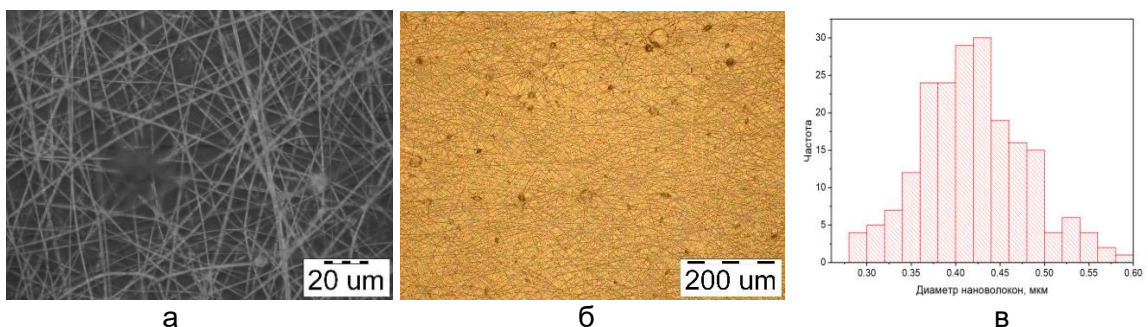


Рис. 5. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: Скорость подачи растворов 0,6 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,419 мкм

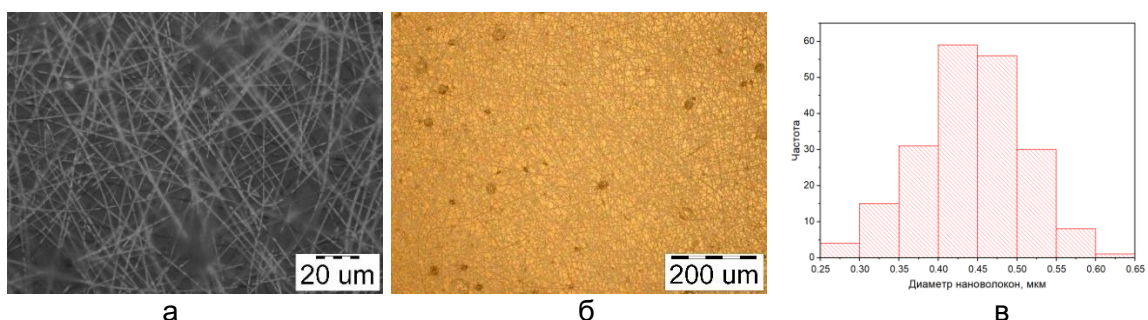


Рис. 6. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: Скорость подачи растворов 0,7 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,441 мкм

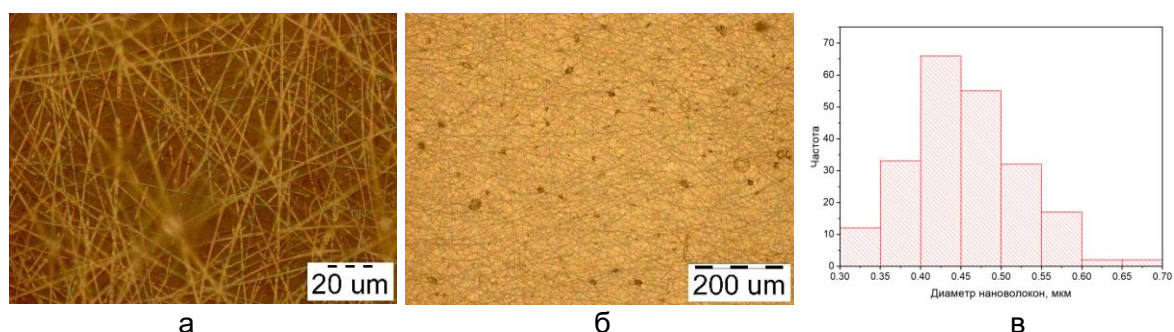


Рис. 7. Морфология и гистограмма нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: Скорость подачи растворов 0,8 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,454 мкм

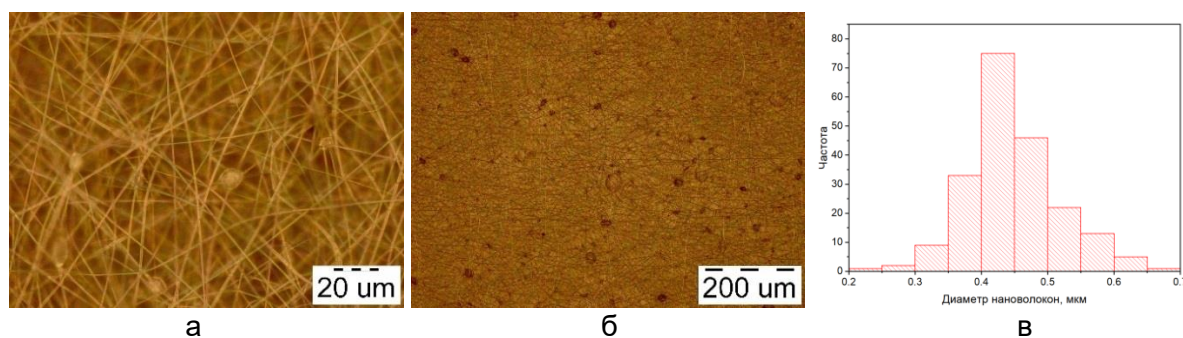


Рис. 8. Морфология, и гистограмм нановолокон на основе ПВХ, полученных при условии: Скорость подачи растворов 1,0 мл/ч; напряжение 15 кВ; расстояние между иглой и коллектором 15 см. Средний диаметр: 0,446 мкм

При скорости подачи растворов полимера меньше 0,3 мл/ч раствор полимера образует каплю под иглой, затем падает на коллектор. С увеличением скорости подачи растворов от 0,3 до 1,0 мл/ч диаметр нановолокон увеличивается (рис. 9) и процесс становится более интенсивным и стабильным. Однако при дальнейшем повышении скорости подачи растворов происходит одновременное образование полимерного нановолокна и капель.

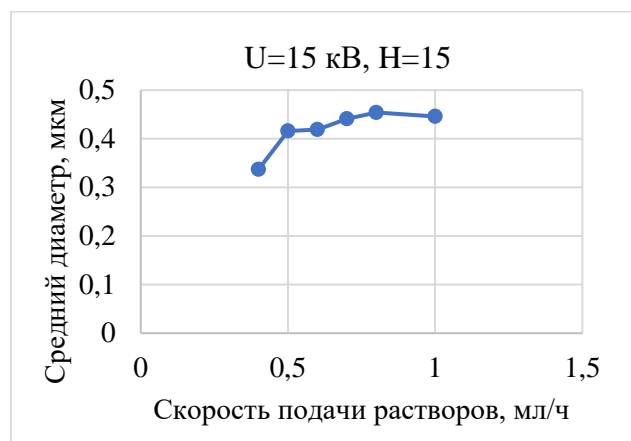


Рис. 9. График зависимости среднего диаметра нановолокон от скорости подачи растворов

Вывод. Для анализа изображений можно использовать программное обеспечение ImageJ для обеспечения высокой эффективности и сокращения времени обработки. При увеличении скорости подачи полимерных ПВХ растворов приводит к увеличению диаметров, получаемых нановолокон.

Литература

1. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон. методом электроформования. Учебное пособие. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 83 с.
2. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo C.Y., Lim E.C., Zuwei M. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. – 382 p.
3. Ding B., Wang X., Yu J. Electrospinning: Nanofabrication and Applications. – William Andrew, 2018. – 832 p.
4. Li Z. & Wang C. Effects of Working Parameters on Electrospinning // One-Dimensional Nanostructures. – 2013. – P. 15–28.

5. Yördem O.S., Papila M. & Menciloğlu Y.Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter // An investigation by response surface methodology. *Materials & Design*. – 2008. – V. 29(1). – P. 34–44.
6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/ImageJ> (дата обращения: 01.03.2019).
7. Конюхов А.Л. Руководство к использованию программного комплекса. ImageJ для обработки изображений: учебно-методическое пособие. – Томск: ТУСУР, 2012. – 105 с.
8. Зильберглейт М.А., Темрук В.И. Применение пакета imagej для обработки изображений, полученных электронной сканирующей микроскопией (на примере анализа бумаги) // *Полимерные материалы и технологии*. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 71–74.
9. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений. – М.: Техносфера, 2005. – 1072 с.
10. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.imagej.ru> (дата обращения: 01.03.2019).

УДК 544.032.65

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВЛутошина Д.С.¹, Сергеев М.М.¹, Щедрина Н.Н.¹Научный руководитель – к.т.н. Одинцова Г.В.¹¹Университет ИТМО

В данной работе предложено использование явления поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах Ag для окрашивания поверхности серебряного сплава 925 пробы. Формирование наночастиц размерами от 5 до 50 нм происходит с помощью воздействия лазерных импульсов наносекундной длительности. Данный подход позволяет контролировать спектры отражения, создавая тем самым цветное изображение на поверхности драгоценных металлов с высоким разрешением без использования красителей и опасных химических веществ. В зависимости от параметров лазерного излучения, сформированные наночастицы, имеют разные радиусы, и итоговый цвет поверхности наблюдается за счет эффекта плазмонного резонанса в наночастицах. В результате работы была получена цветовая палитра на поверхности серебра, а также были измерены спектры отражения полученных структур, на их основе рассчитаны цветовые координаты. Было проведено моделирование, с помощью которого удалось подтвердить зависимость цвета от размера образованных наночастиц.

Ключевые слова: моделирование, наночастицы, плазмонный резонанс, спектр отражения, лазерная обработка, драгоценные металлы.

Введение. В настоящее время лазерные методы изменения оптических свойств поверхности драгоценных металлов вызывают большой интерес, так как существующие методы окрашивания, такие как оксидирование [1], нанесение гальванических покрытий [2], покрытие горячими и холодными эмалями [3], создания цветных патины [4, 5] и т.д., имеют ряд известных недостатков, например, недолговечность получаемых покрытий, невозможность нанесения сложного высококачественного изображения, неэкологичность производства, а также использование большого количества расходных материалов. В то время как лазерные методы таких недостатков лишены.

В качестве лазерных методов окрашивания металлов обычно используется два основных механизма: интерференция света в тонком оксидном слое, образованном с помощью лазерного нагрева, и дифракция света на периодических поверхностных структурах. Однако вышеперечисленные лазерные методы не удобны при окрашивании поверхности драгоценных металлов. Для осуществления первого метода на обрабатываемую поверхность необходимо переносить пленку окисляющегося металла, это увеличивает количество технологических этапов производства, а создание поверхностных периодических структур не дает возможности получения цвета, не зависящего от угла обзора.

Поэтому был предложена высокопроизводительная технология окрашивания драгоценных металлов за счет эффекта плазмонного резонанса с использованием волоконного лазера с наносекундной длительностью импульсов, который широко используется в промышленности, в том числе ювелирной.

В результате работы была найдена технологическая зона на поверхности серебра, где возможно образование наночастиц с параметрами, необходимыми для эффекта плазмонного резонанса. Чтобы их охарактеризовать, были измерены спектры отражения в видимом диапазоне, а также проведен ряд дополнительных экспериментов, в результате которых была выдвинута гипотеза о зависимости цвета от размера и распределения наночастиц. Таким образом, было замечено, что с увеличением размера наночастиц минимумы спектров отражения смещаются в ИК область. Для подтверждения данной гипотезы было произведено моделирование.

Модель. Для описания спектрального отражения серебряной мишени с наночастицами серебра на поверхности проводилось моделирование с использованием теории Ми в решении уравнения Бургеммана, которое показало наиболее точное совпадение с экспериментальными данными [6, 7]. Процесс лазерного синтеза наночастиц Ag осуществлялся в воздушной среде, что повышало вероятность их окисления до состояния Ag_2O с последующим осаждением на облучаемую поверхность. Поэтому в виде эффективной среды рассматривался пористый тонкий слой толщиной $h=300$ нм, состоящий из композита Ag– Ag_2O . При моделировании оптических свойств такого слоя в качестве среды использовался воздух с диэлектрической функцией $\epsilon_{air}=1,01$. Наночастицы композита Ag– Ag_2O равномерно располагались по всему объему слоя. Было учтено процентное соотношение серебра к его оксиду $\mu=V_{Ag}/V_{Film}$, где V_{Film} – объем слоя, а также объемная доля среды или пористость слоя $\nu=V_{air}/V_{Film}$, где V_{air} – объем пор. Эффективная диэлектрическая функция такого композита определялась по выражению:

$$\epsilon_{eff}(\omega, \nu) = \epsilon_{Air} \left[1 - \nu \int_0^1 \frac{g(u, \nu)}{\epsilon_{Air}/(\epsilon_{Air} - \epsilon_{Me}(\omega)) - u} du \right], \quad (1)$$

где ϵ_{Me} – диэлектрическая проницаемость Ag– Ag_2O фазы. Функция спектральной плотности $g(u, \nu)$ выражалась, как [8]:

$$g(u, \nu) = \frac{3\nu - 1}{2\nu} \Phi(3\nu - 1) \cdot \delta_+(u) + \frac{3}{4\pi\nu u} \sqrt{[u - u_L(\nu)] \cdot [u_R(\nu) - u]} \cdot \Phi[u - u_L(\nu)] \cdot \Phi[u_R(\nu) - u], \quad (2)$$

$$u_{R/L} = \left(1 + \nu \pm 2\sqrt{2\nu - 2\nu^2} \right) / 3$$

где $\Phi(u)$ – функция Хевисайда, $\delta_+(u)$ – положительная дельта-функция. Радиус наночастиц R определялся, как среднестатистическое значение по ансамблю всех частиц с дисперсионным отклонением, экспериментально определенным с помощью SEM. Для расчета функции ϵ_{Me} применялось выражение, учитывающее размер наночастиц и их плазмонный резонанс

$$\epsilon_{Me}(\omega) = \mu\epsilon_{Ag}(\omega) + (1 - \mu)\epsilon_{Ag_2O}(\omega) + \Psi(\omega, R) + \Omega(\omega_p, \omega), \quad (3)$$

$$\Psi(\omega, R) = \frac{\mu/\nu_{FAg} + (1 - \mu)/\nu_{FAg_2O}}{\omega^2\tau + i\omega} \cdot \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \cdot R, \quad (4)$$

$$\Omega(\omega_p, \omega) = \frac{[\mu\omega_{pAg} + (1 - \mu)\omega_{pAg_2O}]^2}{\omega} \cdot \left[\frac{1}{\omega + i(\pi\tau)^{-1}} - \frac{1}{\omega + i\Gamma} \right], \quad (5)$$

$$\Gamma = \mu \left(\frac{1}{\pi\tau} + \frac{4}{3} \frac{\nu_{FAg}}{R} \right) + (1 - \mu) \left(\frac{1}{\pi\tau} + \frac{4}{3} \frac{\nu_{FAg_2O}}{R} \right), \quad (6)$$

где ϵ_{Ag} и ϵ_{Ag_2O} – диэлектрические функции чистого серебра и его оксида, $\tau=9,2$ фс – время электронной релаксации в наночастице с радиусом R и скоростью вблизи уровня Ферми $\nu_{FAg} = 1,4 \cdot 10^6$ м/с и $\nu_{FAg_2O} = 2,59 \cdot 10^6$ м/с, $\nu_{FAg_2O} = 2,59 \cdot 10^6$ м/с; $\omega_{pAg} = 1,642 \cdot 10^{16}$ Гц и $\omega_{pAg_2O} = 6,266 \cdot 10^{15}$ Гц – плазменная частота свободного электронного газа в частице для Ag и Ag_2O , $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная, $n_e = 5,86 \cdot 10^{28}$, $m_e = 4,56 \cdot 10^{-31}$ кг и $e = 1,6 \cdot 10^{19}$ Кл – концентрация, эффективная масса и заряд электрона в наночастице, соответственно [9].

Было принято, что такой слой располагался на серебряной подложке, а электроны с наночастиц не имели возможности перехода в нее. Это справедливо, поскольку формирование наночастиц серебра осуществлялось из парогазовой фазы в воздушной среде с последующим осаждением на серебряную поверхность. В этом случае внешняя часть наночастиц, как и облученная поверхность серебра, подвергалась окислению. Оксид серебра представлял барьер для стока электронов из наночастиц в подложку. Поскольку композитный слой располагался на серебряной подложке, то было учтено отражение Френеля той части падающего света, которая достигала ее поверхности. Отражение RNP_s от слоя с наночастицами, его пропускание TNP_s, а также общее отражение R_{All} с учетом подложки определялись следующими выражениями [10]:

$$R_{NP_s} = \frac{\left(\operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon_{MG}} - 1\right)^2 + \left(\operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_{MG}}\right)^2}{\left(\operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon_{MG}} + 1\right)^2 + \left(\operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_{MG}}\right)^2}, \quad (7)$$

$$T_{NP_s} = \frac{\left(1 - R_{NP_s}\right)^2 \cdot \exp\left(-2 \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_{MG}} h\right)}{1 - R_{NP_s}^2 \cdot \exp\left(-4 \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_{MG}} h\right)}, \quad (8)$$

$$R_{All} = R_{NP_s} + (1 - R_{NP_s})(1 - \nu) \left[\mu R_{Ag} + (1 - \mu) R_{Ag_2O} \right] T_{NP_s}, \quad (9)$$

где c – скорость света в вакууме; R_{Ag} и R_{Ag_2O} – спектры отражения серебряной мишени и ее оксида.

Результаты. В результате были смоделированы спектры отражения от поверхности серебра после лазерной обработки в четырех режимах (рисунок). Пористость слоя во всех случаях оказалась крайне низкой: $\nu(S1)=0,10$, $\nu(S2)=0,127$, $\nu(S3)=0,15$, $\nu(S4)=0,13$. Таким образом, предполагаемый слой практически полностью представлял собой конгломерацию наночастиц серебра с незначительным и редкими воздушными порами между ними. Эти выводы подтверждают данные СЭМ. Соотношение серебра к его оксиду в слое по результатам моделирования составляло $\mu(S1)=0,83$, $\mu(S2)=0,65$, $\mu(S3)=0,28$, $\mu(S4)=0,02$.

На спектральных кривых отражения, полученных экспериментально и с помощью моделирования, отчетливо заметен провал в области 330 нм, характерный для пика поглощения чистого серебра. Этот пик пропадает только в 4-ом режиме лазерного облучения, когда весь слой начинал представлять собой Ag_2O . Несмотря на то, что большая часть падающего света отражалась от наночастиц, в спектрах отражения присутствуют свойства, характерные для металла подложки. С другой стороны, широкий провал в спектральном диапазоне 400–550 нм характерен для наночастиц серебра. Ширина провала определялась размером наночастиц и большим дисперсионным разбросом. Наличие большого числа наночастиц с различными радиусами приводит к усреднению спектральных характеристик и уширению пика поглощения вблизи плазмонного резонанса. По этой же причине происходит падение отражения в данном спектральном диапазоне.

Заключение. В работе проведено моделирование спектрального отражения серебряной мишени (рисунок) с наночастицами серебра с использованием теории Ми в решении уравнения Бургеммана, которое показало наиболее точное совпадение с экспериментальными данными. Данное моделирование позволяет определить химический состав получаемых наночастиц, конечный размер, а также их спектральные характеристики. Кроме того, модель позволяет определить взаимодействие параметров,

таких как размер наночастиц, их концентрация и химический состав, и их влияние на спектр отражения и пропускания пленки, а также дает возможность предсказать экспериментальные результаты.

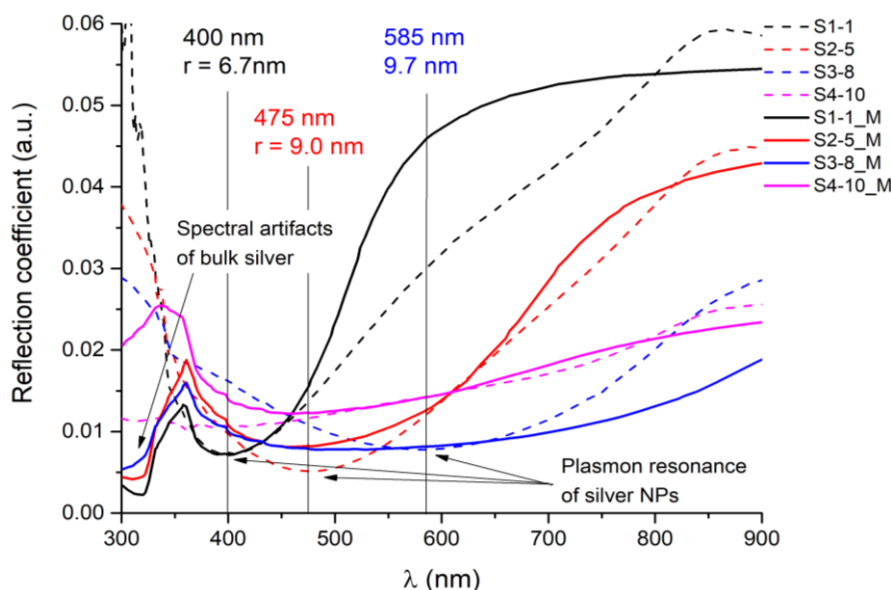


Рисунок. Спектральное отражение от серебряной поверхности с наночастицами, промоделированное для 4 режимов лазерной обработки: R1=6,5 nm, R2=9 nm, R3=10 nm; R4=21,5 nm

Литература

1. Duprez D., Cavani F. Handbook of Advanced Methods and processes in oxidation catalysis: from laboratory to industry. – World Scientific, 2014. – 1036 p.
2. Murray H. Insoluble anodes for precious metal plating // Met. Finish. – 1995. – V. 93. – № 9.
3. Werge-Hartley J. Enamelling on precious metals. – Crowood Press, 2010. – 176 p.
4. Untracht O. Jewelry Concepts & Technology. – Doubleday, 2011. – 2235 p.
5. Hughes R., Rowe M. The coloring, bronzing and patination of metals. – Watson-Guptill, 2000. – 372 p.
6. Sancho-Parramon J. Surface plasmon resonance broadening of metallic particles in the quasi-static approximation: a numerical study of size confinement and interparticle interaction effects // Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – № 23. – P. 235706.
7. Theiß W. The use of effective medium theories in optical spectroscopy // Advances in Solid State Physics 33. – 1994. – P. 149–176.
8. Sancho-Parramon J. et al. Effective medium models for metal-dielectric composites: an analysis based on the spectral density theory // Advances in Optical Thin Films II. – 2005. – V. 5963. – P. 596320.
9. Zhang X. et al. Plasmonic photocatalysis // Reports on Progress in Physics. – 2013. – V. 76. – № 4. – P. 046401.
10. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters Springer series in materials science. – New York: Springer, 1995. – 552 p.

УДК 535.314

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА СВОБОДНОЙ ФОРМЫ
ДЛЯ СИГНАЛЬНОГО ОСВЕЩЕНИЯ, МЕТОДОМ ОТОБРАЖЕНИЯ ЛУЧЕЙ****Мазур Я.В.¹****Научный руководитель – к.т.н., доцент Вознесенская А.О.¹**¹Университет ИТМО

В данной работе было выполнено моделирование оптических поверхностей свободной формы методом отображения лучей. В качестве примера разработан элемент для сигнального освещения, который содержит такую поверхность.

Ключевые слова: неизображающая оптика, поверхности свободной формы, метод отображения лучей, сигнальное освещение

Введение. На современном рынке компонентой базы оплотехники особый статус получили оптические системы, которые используют «freeform» поверхности или поверхности свободной формы. Они имеют широкий спектр использования во множестве сфер промышленности.

Например, поверхности свободной формы применяются:

- в изображающих оптических системах: монофокальные и прогрессивные очковые линзы, гибридные объективы, в системах виртуальной реальности;
- в неизображающих оптических системах: фонари, светофоры, светодиоды, оптические приборы в медицинской технике, фотогальванические концентраторы и др.

Прогресс развития световых приборов не стоит на месте. Появляются все новые и новые разновидности источников света и оптических систем. Во многом этому поспособствовало появление источников света нового типа – светодиодов. В отличие от привычных источников света, которые неэффективно преобразовывают электричество в свет, светодиоды используют свой потенциал значительно лучше. Благодаря своим преимуществам в отношении свободы проектирования и управления световым излучением по сравнению с традиционными световыми системами поверхности свободной формы широко используются в проектировании светодиодной вторичной оптики.

Поверхности «freeform» были впервые использованы в задачах проектирования неизображающей оптики, цель которых состоит не в формировании изображения, а в максимизации эффективности передачи энергии. Поскольку системы без изображения не так чувствительны к ошибкам изготовления, как, многие оптические системы свободной формы стали коммерческими продуктами. Таким образом, стало ясно, что потенциал этих поверхностей в обеспечении очень компактных решений.

Метод отображения лучей. Метод геометрического отображения лучей является еще одним эффективным методом проектирования оптики свободной формы для светодиодного освещения [1]. На рис. 1, а показан пример отображения коллимированного излучения на экран с использованием одной поверхности свободной формы [2]. Каждый источник излучения однозначно связан с точкой в 2D-плоскости Ω_0 , перпендикулярной оптической оси, через подходящую проекцию, создавая плотность потока μ_0 в этой плоскости. Полученное излучение равномерно проецируется согласованным образом на плоскость экрана Ω_1 с плотностью μ_1 . Задача метода геометрического отображения лучей – найти диффеоморфизм («лучевое отображение»), чтобы преобразованное распределение излучения соответствовало необходимому распределению:

$$u : \Omega_0 \rightarrow \Omega_0(x, y) \rightarrow (t_x, t_y), \quad (1)$$

где $\mu_0 = |Du| \mu_1 \cdot u$.

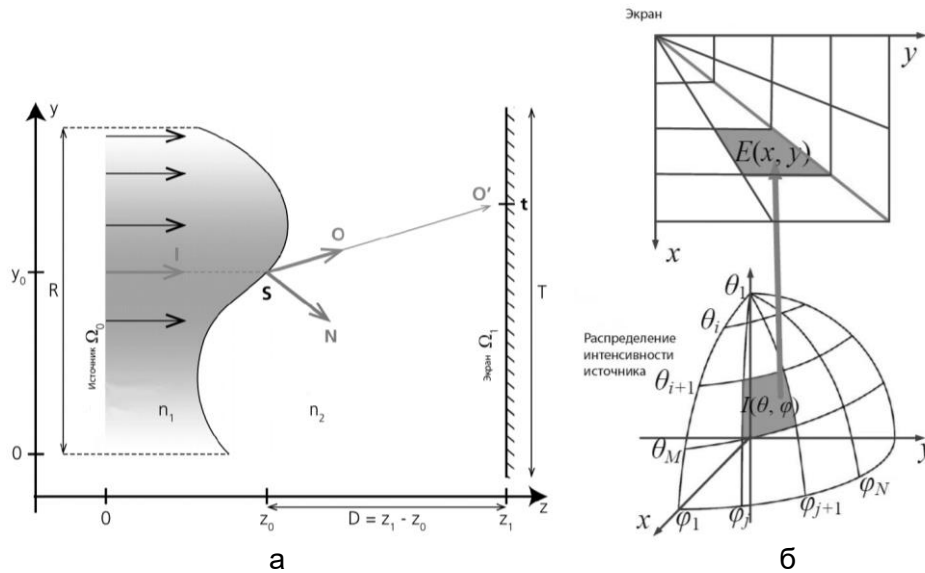


Рис. 1. Моделирование поверхности свободной формы (а); метод отображения лучей (θ, φ) (б)

В целях упрощения процедуры проектирования поверхности свободной формы, во-первых, определим путь луча между источником и мишенью [3]. Метод отображения лучей строит связь между направлением излучения луча от источника и положением луча на поверхности экрана, используя закон сохранения энергии. Тогда можно найти наклон поверхности, используя закон Снелла. Имея наклон в каждой точке поверхности свободной формы, мы можем построить поверхность, интегрируя их вместе. Из-за сферически-симметричного распределения интенсивности точечного источника традиционная сферическая система координат (θ, φ) часто используется для указания направления излучения луча, а затем для установления отношений между источником и распределением излучения [4].

Механизм отображения для (θ, φ) метода отображения лучей для прямоугольного освещения показан на рис. 1, б, где представлен только один квадрант отображения. Если $I(\theta, \varphi)$ обозначить интенсивность источника в направлении (θ, φ) , а $E(x_t, y_t)$ – освещенность в точке (x_t, y_t) на поверхности экрана, то, таким образом, используя закон сохранения энергии без потерь систем, можно вывести следующее выражение:

$$\iint_{\Omega} I(x_s, y_s) |J(x_s, y_s)| dx_s dy_s = \iint_D E(x, y) |J(x, y)| dx dy, \quad (2)$$

где Ω – общий телесный угол излучения источника; D – общая освещенная площадь на поверхности мишени, а J – соответствующая матрица Якоби. В частности, Ω и D могут быть математически выражены следующим образом:

$$\begin{cases} \Omega : 0 \leq \varphi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \theta_{\max}, \\ D : -X \leq x_t \leq X, -Y \leq y_t \leq Y, \end{cases} \quad (3)$$

где θ_{\max} – максимальный полярный угол, который может охватывать излучение источника; $2X$ и $2Y$ – размер прямоугольной цели. Путем интегрирования уравнения (2) при условии, выраженном в формуле (3) и разделяя переменные с обеих сторон, мы можем вывести соотношения отображения в первом квадранте между направлением луча (θ, φ) и его целевым положением (x_t, y_t) следующим образом:

$$\begin{cases} \theta = f(x_t, y_t, X, Y) \\ \varphi = g(x_t, y_t, X, Y), \end{cases} \quad (4)$$

где f, g не может быть выражено явно, так как распределение интенсивности источника не указано. Для источника Ламберта и однородного освещения на поверхности мишени уравнение (4) может быть получено как:

$$\begin{cases} \varphi = \frac{y_t}{Y} \times \frac{\pi}{4}; x_t = X \frac{\sin \theta}{\sin \theta_{\max}}; 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{4} \\ \varphi = \frac{X - x_t}{X} \times \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{4}; y_t = Y \frac{\sin \theta}{\sin \theta_{\max}}; \frac{\pi}{4} \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}, \end{cases} \quad (5)$$

где θ_{\max} – максимальный половинный угол расходимости излучения источника. Выражение в формуле (5), очевидно, отражает разрывное отображение вдоль диагональной области.

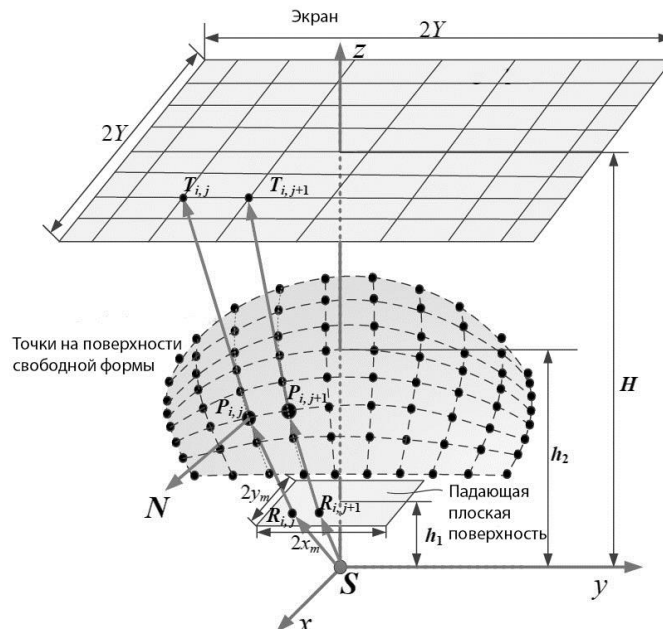


Рис. 2. Метод отображения лучей (θ , φ)

На рис. 2 показана геометрическая схема конструкции объектива свободной формы, где мы имеем реальную плоскость для выборки интенсивности источника. Поверхность выборки также может представлять собой виртуальную плоскость со сферической поверхностью в качестве поверхности сбора, в которой отсутствует преломление. Предположим, что луч пересекается с плоской поверхностью в точке $R_{i,j}$ и с поверхностью свободной формы в точке $P_{i,j}$, и, наконец, достигает цели в точке $T_{i,j}$. Тогда закон Снелла может применяться к преломлению луча на падающей плоской поверхности и поверхности свободной формы отдельно. Для преломления на поверхности свободной формы вектор единичного падения и вектор выхода могут быть выражены как:

$$\begin{cases} In = R_{i,j}P_{i,j} / |R_{i,j}P_{i,j}| \\ Out = P_{i,j}T_{i,j} / |P_{i,j}T_{i,j}| \end{cases} \quad (6)$$

Подставляя приведенные выше уравнения в закон Снелла, мы можем получить вектор нормали в каждой точке на поверхности свободной формы. Затем мы можем восстановить всю поверхность свободной формы, как показано на рис. 3.

Пример моделирования поверхности свободной формы. В результате было выполнено моделирование поверхности свободной формы (рис. 3) в программе Matlab для сигнального освещения [5]. Преломляющая линза свободной формы предназначена для перераспределения интенсивности света в квадратную форму. Входные данные – расстояние от источника до экрана 100 мм, показатель преломления $n=1,49358$, длина волны $\lambda=550$ нм, телесный угол $\Omega=45^\circ$.

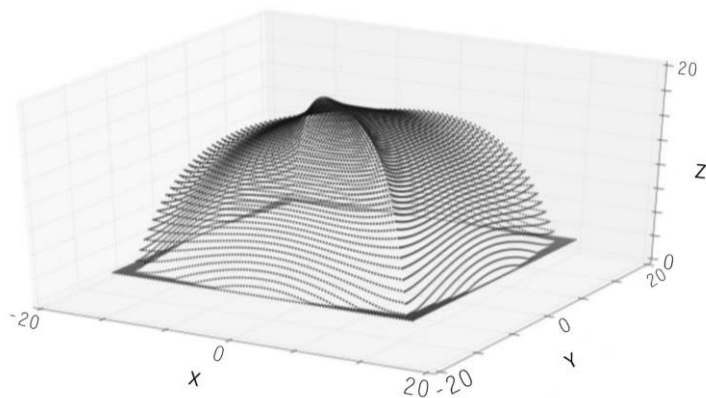


Рис. 3. Freeform-поверхность, спроектированная в Matlab

Заключение. В ходе работы был проанализирован метод отображения лучей для моделирования оптических систем, включающих поверхности свободной формы и произведено моделирование оптической системы с использованием «freeform» поверхности данным методом.

В дальнейшем планируется выполнить моделирование изображающей оптики, включающей поверхности свободной формы данным методом.

Литература

1. Bäuerle A. et al. Algorithm for irradiance tailoring using multiple freeform optical surfaces // Optics express. – 2012. – V. 20. – № 13. – P. 14477–14485.
2. Bruneton A. et al. Limitations of the ray mapping approach in freeform optics design // Optics letters. – 2013. – V. 38. – № 11. – P. 1945–1947.
3. Mao X. et al. Polar-grids based source-target mapping construction method for designing freeform illumination system for a lighting target with arbitrary shape // Optics Express. – 2015. – V. 23. – № 4. – P. 4313–4328.
4. Ding Y. et al. Freeform LED lens for uniform illumination // Optics Express. – 2008. – V. 16. – № 17. – P. 12958–12966.
5. Essameldin M. et al. Design and evaluation of a freeform lens by using a method of luminous intensity mapping and a differential equation // Photonic Instrumentation Engineering IV. – 2017. – V. 10110. – P. 1011006.

УДК 535-243

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА И CdSe КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**Маковецкая А.В.¹, Колесова Е.П.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Орлова А.О.¹**¹Университет ИТМО

В работе методом Ленгмюра-Блоджетт сформированы многослойные гибридные структуры на основе наночастиц диоксида титана и квантовых точек CdSe. Сформированные структуры охарактеризованы методами стационарной и временно-разрешенной люминесцентной микроскопии. Показано, что под действием света видимого диапазона гибридные структуры TiO₂/КТ способны генерировать активные формы кислорода, что свидетельствует о фотоиндуцированном переносе электрона от КТ к НЧ TiO₂, эффективность которого составляет более 50%.

Ключевые слова: наночастицы TiO₂, квантовые точки CdSe, фотоиндуцированный перенос электрона, гибридные структуры, фотокаталитическая активность, антибактериальные системы.

Введение. Наночастицы TiO₂ обладают высокой фотокаталитической активностью [1]. При поглощении кванта света они способны генерировать активные формы кислорода (АФК), вызывающие деструкцию бактериальных клеток [2]. Диоксид титана относится к широкозонным полупроводниковым материалам (ширина его запрещенной зоны составляет 3,2 эВ) [1]. Поэтому TiO₂ проявляет свои фотокаталитические свойства только в УФ диапазоне, а в видимой области его фотокаталитической активности не наблюдается. Этот факт накладывает ограничение на применение TiO₂ в медицине из-за вредности УФ излучения для живых клеток и тканей [3].

В настоящее время ведется активный поиск решений, которые позволяют увеличить чувствительность TiO₂ к видимому излучению [1, 4]. Наиболее простой и эффективный способ – создание гибридных структур на основе наночастиц (НЧ) TiO₂ и полупроводника, характеризующегося более узкой запрещенной зоной. В качестве второго компонента гибридных структур могут рассматриваться полупроводниковые квантовые точки (КТ), которые благодаря их фотохимической стабильности, высокому коэффициенту экстинкции в широком спектральном диапазоне способны эффективно поглощать свет видимого диапазона и в результате фотоиндуцированного переноса электрона активировать фотокаталитические свойства НЧ диоксида титана [4]. Эффективность переноса электрона в таких структурах зависит от взаимного расположения зон проводимости КТ и НЧ TiO₂ и расстояния между компонентами [1, 5]. В данной работе показано, что оптимизация параметров гибридных структур за счет выбора определенного типа и размера КТ и метода формирования структур позволяет реализовать фотоиндуцированный перенос электрона от КТ к НЧ TiO₂ с эффективностью более 50% и получить синергетический эффект от соединения двух типов наночастиц в одной структуре.

Материалы и методы. В данной работе использовались наночастицы TiO₂ со средним диаметром 2 нм и квантовые точки CdSe со средним диаметром 2,6 нм, синтезированные согласно [6, 7]. Экситонный пик поглощения КТ приходится на 520 нм, люминесценции – на 540 нм.

Гибридные структуры TiO₂/КТ были сформированы на диэлектрической подложке и состояли из монослоя КТ CdSe и нанесенного сверху монослоя НЧ TiO₂. Каждый слой был сформирован по технологии Ленгмюра–Блоджетт [8],

обеспечивающей наиболее плотную упаковку частиц в монослое, что должно способствовать повышению эффективности переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 в гибридных структурах.

Для оценки эффективности переноса электрона по генерации АФК использовался химический сенсор *p*-Nitrosodimethylaniline (RNO), часто применяемый для детектирования АФК. Этот химический сенсор взаимодействует с активными формами кислорода и в результате обесцвечивается в полосе поглощения на 440 нм [9]. Также в данной работе использовались светодиод с длиной волны излучения 460 нм, мощностью 6,5 мВт и ртутная лампа с длиной волны излучения 365 нм, мощностью 2 мВт.

Результаты. Фотоиндуцированный перенос электрона от КТ к наночастицам диоксида титана является новым каналом безызлучательной релаксации фотовозбуждения в КТ [10]. Поэтому эффективность этого процесса может быть оценена по тушению люминесценции КТ. Из-за невозможности с достаточной точностью зарегистрировать спектр оптической плотности монослоя КТ, квантовый выход люминесценции рассчитывался по данным кинетики затухания люминесценции КТ. Кривые затухания люминесценции КТ приведены на рис. 1.

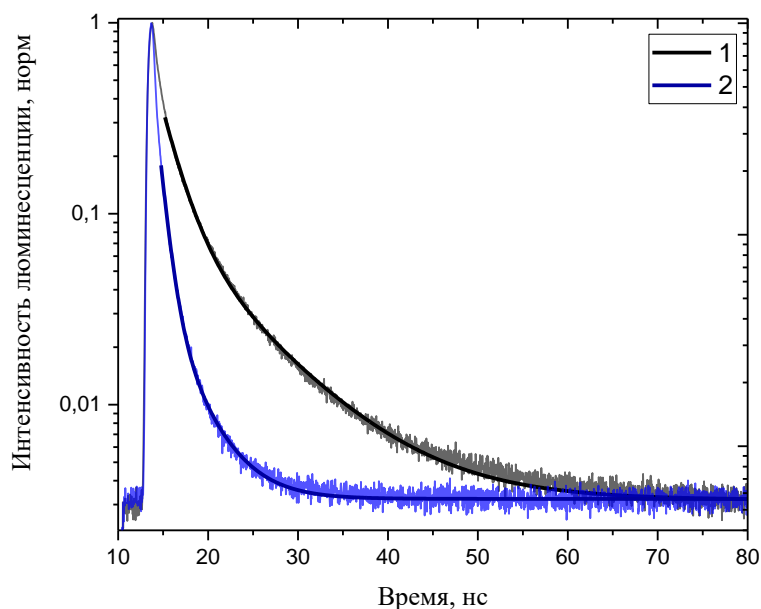


Рис. 1. Затухание люминесценции КТ CdSe в монослое (1) и в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ (2). Длина волны возбуждающего излучения 405 нм. Кривые

аппроксимированы биэкспоненциальными функциями вида $y = y_0 + A_1 e^{-\frac{(x-x_0)}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{(x-x_0)}{t_2}}$

По данным аппроксимации кривых затухания люминесценции КТ были рассчитаны средневзвешенные значения времен затухания люминесценции КТ, которые составили 5,6 нс в монослое КТ и 2,2 нс в гибридных структурах, соответственно. Далее был рассчитан квантовый выход люминесценции КТ в монослое и в гибридных структурах по формуле:

$$\varphi = k_r \tau, \quad (1)$$

где φ — квантовый выход люминесценции КТ; $k_r = 4 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ — излучательная константа КТ CdSe [11], а τ — средневзвешенные значения времен затухания люминесценции КТ в монослое или в гибридных структурах. Квантовый выход люминесценции КТ в монослое составил $\varphi_{\text{QDs}} = 22,3 \%$, а в гибридных структурах — $\varphi_{\text{TiO}_2/\text{QDs}} = 8,9 \%$.

Значения квантового выхода люминесценции КТ и сравнение кривых затухания люминесценции могут говорить о появлении нового канала безызлучательной релаксации в КТ, который может быть связан с переносом электрона от КТ к наночастице TiO₂.

Считая, что излучательная (k_r) и безызлучательная константы (k_{nr}) в КТ не меняются при переходе от монослоя КТ к гибридным структурам TiO₂/КТ, и уменьшение квантового выхода люминесценции напрямую связано с переносом электрона, можно рассчитать эффективность переноса электрона, по формуле:

$$E_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}}, \quad (2)$$

где k_{nr} – константа скорости безызлучательных процессов; k_{ET} – константа скорости переноса электрона от КТ CdSe к НЧ TiO₂, которые рассчитываются по формулам:

$$k_{nr} = \frac{k_r}{\Phi_{QDs}} - k_r, \quad (3)$$

$$k_{ET} = \frac{k_r}{\Phi_{TiO_2/QDs}} - k_r - k_{nr}. \quad (4)$$

Согласно формуле (2) эффективность переноса электрона в гибридных структурах от КТ CdSe к НЧ TiO₂ составила 60%.

Однако эти данные не могут точно говорить о функциональности гибридных структур, поскольку не позволяют оценить, какая именно часть тушения люминесценции КТ обусловлена переносом электрона, и с какой эффективностью НЧ диоксида титана способны использовать данный электрон для генерации АФК. Очевидно, что в качестве экспериментального подтверждения переноса электрона в гибридных структурах может рассматриваться генерация АФК гибридными структурами TiO₂/КТ под действием видимого излучения, которое лежит в области прозрачности TiO₂, но которое эффективно поглощают КТ.

Гибридные структуры были нанесены на стенки собирающейся кюветы, которая наполнялась раствором химического сенсора RNO. Кювета с гибридными структурами облучалась видимым излучением, и с выбранной периодичностью регистрировались спектры поглощения сенсора. В процессе облучения наблюдалось фотообесцвечивание сенсора в его полосе поглощения. С учетом того, что при облучении КТ и НЧ TiO₂ по отдельности заметных изменений спектра поглощения сенсора не происходит [12], полученные результаты свидетельствуют о переносе электрона от КТ к НЧ TiO₂. Для оценки эффективности переноса электрона был проведен аналогичный эксперимент и с референтным образцом – монослоем наночастиц TiO₂, который облучался ультрафиолетовым излучением.

Изменение концентрации сенсора и эффективность переноса электрона связаны следующей формулой:

$$\Delta C_{RNO} \sim E^{ex} \varepsilon_{QDs} C_{QDs} E_{ET} E_{ROS}^{TiO_2}, \quad (5)$$

где ΔC_{RNO} – изменение концентрации сенсора; E^{ex} – доза внешнего излучения; ε_{QDs} – коэффициент экстинкции КТ на длине волны внешнего излучения; C_{QDs} – концентрация КТ; E_{ET} – эффективность переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂; $E_{ROS}^{TiO_2}$ – эффективность генерации АФК НЧ TiO₂. Эффективность переноса электрона в гибридных структурах в данном случае составила 54%.

Изменение концентрации сенсора при облучении НЧ TiO₂ и гибридных структур представлено на рис. 2.

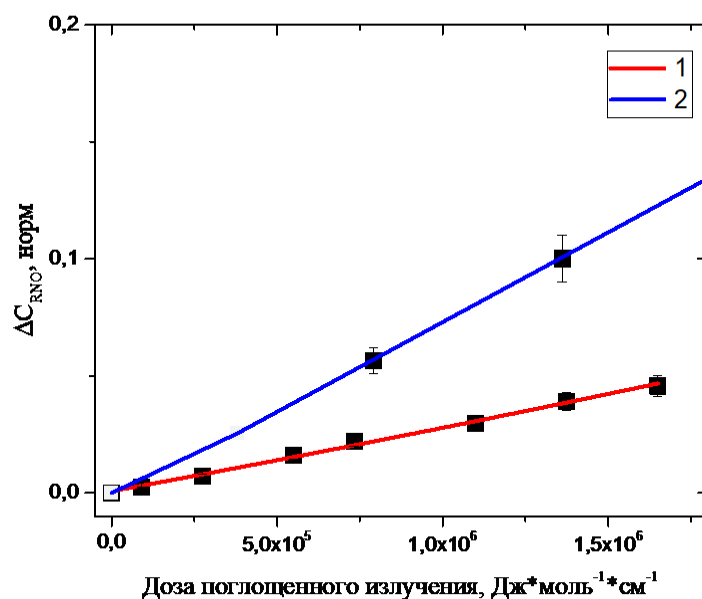


Рис. 2. Зависимость нормированной концентрации химического сенсора от дозы поглощенного внешнего излучения для гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ при облучении излучением с длиной волны 460 нм (1) и наночастиц TiO_2 при облучении излучением с длиной волны 365 нм (2)

На рис. 2 заметно различие эффективностей генерации АФК НЧ TiO_2 и гибридными структурами по разным углам наклона прямых. Однако, повысив эффективность переноса электрона до 100%, можно сравнить эффективности генерации АФК НЧ TiO_2 и гибридными структурами.

Заключение. В работе были сформированы гибридные структуры на основе наночастиц TiO_2 и квантовых точек CdSe. Анализ кинетики затухания люминесценции КТ в монослое и гибридных структурах показал, что присутствие НЧ диоксида титана в ближайшем окружении КТ приводит к сокращению характерного времени затухания люминесценции КТ, что свидетельствует о взаимодействии компонентов структур. Показано, что сформированные гибридные структуры способны генерировать АФК под действием света видимого диапазона, что указывает на наличие эффективного переноса электрона. На основании анализа фотокаталитической активности структур была рассчитана эффективность переноса электрона, которая составила более 50%, что хорошо согласуется с тушением люминесценции КТ в составе данных структур, которое составило порядка 60%. Полученные результаты говорят о перспективности использования гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ в медицине без вреда для живых клеток и тканей человека. В развитии работы предполагается выполнить оптимизацию количества слоев в составе гибридных структур, а также химического состава и типа КТ для увеличения эффективности переноса электрона и, как результат, увеличения фотокаталитической активности данных структур под действием света видимого диапазона.

Литература

1. Pelaez M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 125. – P. 331–349.
2. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // International journal of nanomedicine. – 2017. – V. 12. – P. 1227.

3. Allahverdiyev A.M. et al. Antimicrobial effects of TiO₂ and Ag₂O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites // *Future microbiology*. – 2011. – V. 6. – № 8. – P. 933–940.
4. Sang L., Zhao Y., Burda C. TiO₂ nanoparticles as functional building blocks // *Chemical reviews*. – 2014. – V. 114. – № 19. – P. 9283–9318.
5. Talgorn E. et al. Supercrystals of CdSe quantum dots with high charge mobility and efficient electron transfer to TiO₂ // *ACS nano*. – 2010. – V. 4. – № 3. – P. 1723–1731.
6. Tang J. et al. An organometallic synthesis of TiO₂ nanoparticles // *Nano letters*. – 2005. – V. 5. – № 3. – P. 543–548.
7. Sukhanova A. et al. Engineering of ultra-small diagnostic nanoprobe through oriented conjugation of single-domain antibodies and quantum dots // *Nature Protocols/Protocols Exchange DOI*. – 2012. – V. 10.
8. Gole A. et al. Langmuir – Blodgett Thin Films of Quantum Dots: Synthesis, Surface Modification, and Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Studies // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – № 15. – P. 8181–8186.
9. Tanaka F. et al. p-nitrosodimethylaniline (RNO)-based evaluation of enhanced oxidative potential during electrochemical treatment of high-salinity wastewater // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2004. – V. 39. – № 3. – P. 773–786.
10. Tvrđy K., Frantsuzov P.A., Kamat P.V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – V. 108. – № 1. – P. 29–34.
11. Rea N., Campana S., Oosterbroek T., Perna R., Mereghetti S., Covino S., Mignani R. – 2004. – № cond-mat/0408087
12. Колесова Е.П. и др. Фотокаталитические свойства гибридных наноструктур на основе наночастиц TiO₂ и полупроводниковых квантовых точек // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125. – № 1. – С. 96–100.

УДК 535.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОЗНАЧНОГО РАЗЛИЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ С НЕРАВНЫМИ АПРИОРНЫМИ ВЕРОЯТНОСТЯМИ ПОСЫЛКИ

Медведева С.С.¹Научный руководитель – аспирант Гайдаш А.А.¹¹Университет ИТМО

В работе рассмотрена атака однозначного различения состояний для квантового распределения ключа в случае протокола, использующего два неортогональных состояния, информация в которых закодирована с помощью фазы. Найденное в ходе данного исследования выражение, наглядно демонстрирует характер зависимости максимизированной вероятности того, что Ева будет способна однозначно различить эти состояния, от отклонения от равных априорных вероятностей посылки.

Ключевые слова: квантовое распределение ключа, однозначное различение квантовых состояний, B92, неортогональные состояния, положительная операторнозначная мера.

Введение. Исследование различных протоколов шифрования, внедрение их в экспериментальные установки, анализ возможных видов атак и поиск защиты от них обеспечивают стремительное развитие сферы квантовой криптографии. В данной работе мы хотим сосредоточиться на не вносящей ошибки атаке однозначного различения квантовых состояний, так как эта атака является значительной угрозой для протоколов типа B92. В ходе данной атаки злоумышленник Ева прослушивает квантовый канал между легитимными пользователями (Алисой и Бобом), безошибочно измеряет состояния [1, 2] и пересылает Бобу измененные для того, чтобы поддерживать статистику детектирования неизменной. Мы рассматриваем протокол, где используется кодирование информации в квантовых состояниях с помощью фазы с неравными априорными вероятностями посылки. Несовершенство генерирующих состояний устройств, например, генератора случайных чисел, способное приводить к изменению вероятности посылки состояний является неотъемлемой частью любого реального устройства шифрования. Поэтому целью работы является определение влияния отклонения от равной вероятности посылки состояний на вероятность однозначного различения.

Описание метода. Для того чтобы произвести однозначное различение Ева конструирует измерение, являющееся положительной операторнозначной мерой. Ее составляют операторы \hat{A}_1 и \hat{A}_2 , которые связаны с вероятностями P_1, P_2 различения состояний, и оператор \hat{A}_0 , связанный с получением неопределенного результата измерений ввиду неортогональности состояний. В общем случае, данный оператор вводится из условий разложения единицы \hat{I} .

$$\sum_{i=0}^2 \hat{A}_i = \hat{I}, \quad (1)$$

Оператор \hat{A}_0 подчиняется следующему условию [2]:

$$\det[\hat{A}_0] = \det[\hat{I} - \hat{A}_1 - \hat{A}_2] = 0, \quad (2)$$

Далее операторы \hat{A}_1 и \hat{A}_2 представим операторы в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{A}_1 &= P_1 |v_1\rangle\langle v_1| \\ \hat{A}_2 &= P_2 |v_2\rangle\langle v_2| \end{aligned} \quad (3)$$

где $|v_1\rangle, |v_2\rangle$ составляют с сигнальными состояниями $|f_1\rangle$ и $|f_2\rangle$ биортогональный базис, т.е. $\langle v_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$, где δ_{ij} – дельта функция Кронекера.

Для того чтобы вывести выражения, описывающие состояния $|v_1\rangle, |v_2\rangle$, используем следующий алгоритм. Известно, что когерентные состояния $|f_1\rangle$ и $|f_2\rangle$ имеют перекрытия $\langle f_1 | f_2 \rangle = \langle f_2 | f_1 \rangle$. Обозначим перекрытие символом B (рассматривать в данной работе мы будем только случай $B \in \mathbb{R}$):

$$B = \langle f_1 | f_2 \rangle = e^{-\frac{1}{2}(|f_1|^2 + |f_2|^2) + f_1^* f_2}. \quad (4)$$

Далее, используя процесс Грама–Шмидта, составим ортонормированный базис:

$$|u_i\rangle = \sum_j C_{ij} |f_j\rangle$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{B}{\sqrt{1-B^2}} & \frac{1}{\sqrt{1-B^2}} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

где C – матрица содержащая коэффициенты разложения.

После этого сигнальные состояния $|f_i\rangle$ могут быть выражены через элементы найденного выше ортонормированного базиса (представлены строками матрицы C^{-1}):

$$|f_i\rangle = \sum_j C_{ij}^{-1} |u_j\rangle$$

$$C^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ B & \sqrt{1-B^2} \end{bmatrix}, \quad (6)$$

$$|f_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} |f_2\rangle = \begin{pmatrix} B \\ \sqrt{1-B^2} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Далее выразим векторы $|v_i\rangle$, образующие ПОМ, в этом же ортонормированном базисе:

$$|v_i\rangle = \sum_j R_{ij} |u_j\rangle. \quad (8)$$

Векторы $|f_i\rangle$ и $|v_i\rangle$ связаны аналогично векторам прямой и обратной кристаллических решеток. Поэтому для нахождения матрицы, описывающей обратную решетку, может быть использована известная в кристаллографии формула (10). В данной формуле столбцами матрицы прямой решетки являются векторы $|f_i\rangle$ ($K = (C^{-1})^T$):

$$R^T = K(K^T K)^{-1} = (C^{-1})^T \left[\left((C^{-1})^T \right)^T (C^{-1})^T \right]^{-1}. \quad (9)$$

Математические преобразования выражения (10) приводят к равенству $R^T = C$. Таким образом, получаем необходимое значение векторов $|v_i\rangle$:

$$|v_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{B}{\sqrt{1-B^2}} \end{pmatrix} |v_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{1-B^2}} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Далее, составляем систему на основе выражений (2) и (3):

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \max \left(\frac{1+\delta}{2} P_1 + \frac{1-\delta}{2} P_2 \right) \\ f(P_1, P_2) = \det [\hat{A}_0] = 0, \\ 0 \leq P_1 \leq 1 \\ 0 \leq P_2 \leq 1 \end{array} \right. , \quad (11)$$

где P – оптимальная вероятность однозначного различения состояний; δ – отклонение от равной априорной вероятности посылки.

Рассмотрим второе выражение системы:

$$\det [\hat{I} - |v_1\rangle\langle v_1| P_1 - |v_2\rangle\langle v_2| P_2] = 0. \quad (12)$$

Подставляя в (13) значения, полученные в выражении (11), получаем:

$$\det \begin{bmatrix} 1 - P_1 & \frac{BP_1}{\sqrt{1-B^2}} \\ \frac{BP_1}{\sqrt{1-B^2}} & \frac{-1+B^2(1+P_1)+P_2}{-1+B^2} \end{bmatrix} = 0. \quad (13)$$

Таким образом, находим зависимость вероятности P_2 от вероятности P_1 и перекрытия состояний B :

$$P_2 = \frac{1-B^2-P_1}{1-P_1}. \quad (14)$$

Далее, для соблюдения условия максимальности значения P выполняем дифференцирование по P_1 . Экстремум P позволяет найти максимальное значение $P_{1\max}$:

$$\frac{\partial P}{\partial P_1} = \frac{1}{2} \left(1 + \delta + \frac{B^2(-1+\delta)}{(-1+P_1)^2} \right) = 0, \quad (15)$$

$$P_{1\max} = \frac{1 \pm \delta - B\sqrt{1-\delta^2}}{1 \pm \delta}. \quad (16)$$

Аналогичную задачу (16) рассматриваем для P_2 :

$$P_{2\max} = \frac{1 \mp \delta - B\sqrt{1-\delta^2}}{1 \mp \delta}. \quad (17)$$

В результате, получаем выражение для вероятности оптимального однозначного различения в зависимости от отклонения априорных вероятностей посылки:

$$P = 1 - B\sqrt{1-\delta^2}. \quad (18)$$

В первом порядке приближения по малому параметру δ выражения (19) получена квадратичная зависимость:

$$P \approx 1 - B + \frac{B\delta^2}{2}. \quad (19)$$

Заключение. В результате исследования была получена зависимость вероятности однозначного различения двух неортогональных когерентных состояний P от отклонения δ от равных априорных вероятностей посылки, представленной в выражении (19). На рисунке схематично изображена данная зависимость. При малых отклонениях δ зависимость в первом порядке можно считать квадратичной.

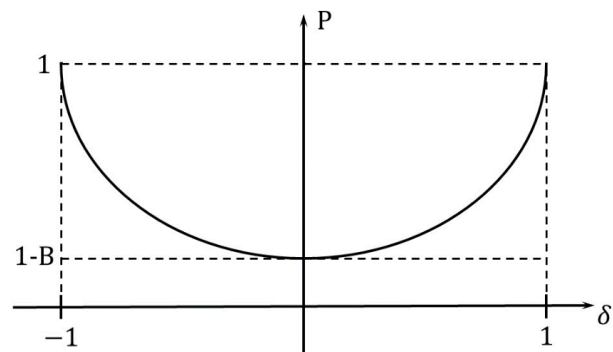


Рисунок. Зависимость вероятности оптимального однозначного различения P от отклонения δ от равных априорных вероятностей посылки при произвольном значении перекрытия между состояниями B

Литература

1. Chefles A. Unambiguous discrimination between linearly independent quantum states // *Physics Letters A*. – 1998. – V. 239. – № 6. – P. 339–347.
2. Peres A., Terno D.R. Optimal distinction between non-orthogonal quantum states // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 1998. – V. 31. – № 34. – P. 7105.

УДК 535.417, 535.421

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ В ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНОМ СТЕКЛЕ НА ТОЛЩИНУ ОБЪЕМНЫХ БРЭГГОВСКИХ РЕШЕТОКМусихина Е.С.¹, Булыга Д.В.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Иванов С.А.¹¹Университет ИТМО

В работе проведено исследование влияния концентрации церия в фото-термо-рефрактивном стекле (ФТР) на толщину объемных брэгговских решеток, записанных в этом материале. В ходе работы получены зависимости эффективной толщины голограмм в зависимости от концентрации церия в ФТР стекле для различных значений экспозиции и проведено сравнение полученных значений.

Ключевые слова: ФТР стекло, фото-термо-рефрактивное стекло, объемная брэгговская решетка, церий, ФТИ кристаллизация.

Введение. Фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло – один из перспективных светочувствительных оптических материалов, представляющий собой натрий-цинк-алюмосиликатное стекло, легированное ионами-акцепторами электронов (Ag^+ , Sb^{5+}) и ионами церия (Ce^{3+}), которые играют роль доноров электронов. Также в состав ФТР стекла входят ионы галогенов (F^- и Br^-), которые участвуют в образовании кристаллической фазы [1].

Некоторые разновидности ФТР стекла могут быть использованы для записи волноводных структур [2]. Но чаще всего ФТР стекло используется для записи высокоселективных объемных брэгговских решеток, такого рода решетки широко используются в лазерной технике в качестве узкополосных фильтров для лазерных диодов и твердотельных лазеров [1]. Однако существует ряд задач, для которых требуется запись голографических решеток, обладающих меньшей селективностью, но записанных в объемном материале. Также подобного рода решетки находят применение при разработке технологий дополненной реальности.

ФТР стекло является светочувствительным материалом, что позволяет записывать в нем голографические дифракционные элементы. Решетка в таком материале представляет собой периодическую модуляцию показателя преломления и/или коэффициента поглощения. Стоит отметить, что ее толщина во много раз превышает ее период.

Механизм записи объемных брэгговских решеток в ФТР стекле основан на двухступенчатом процессе фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла (рис. 1). На первом этапе в результате облучения стекла УФ излучением с длиной волны 325 нм в полосу поглощения церия происходит фотоионизация ионов церия. Большая часть освободившихся электронов захватываются ионами сурьмы, незначительная часть электронов захватывается ионами серебра (рис. 1, а). На втором этапе стекло подвергается термической обработке, в ходе которой электроны переходят от ионов сурьмы к ионам серебра, что приводит к образованию молекулярных кластеров серебра (рис. 1, б). При дальнейшем нагреве до температуры близкой к температуре стеклования (T_g) молекулярные кластеры формируют наночастицы серебра (рис. 1, с). Последующее увеличение температуры приводит сначала к росту на серебряных наночастицах оболочки, состоящей из AgBr и NaBr (рис. 1, d), а затем к росту кристаллической фазы NaF (рис. 1, e).

В результате процесса фото-термо-индуцированной кристаллизации в облученной области происходит изменение показателя преломления. Значение амплитуды модуляции показателя преломления при записи объемных голограмм на ФТР стекле может достигать значения $3 \cdot 10^{-3}$, достаточного для получения дифракционной эффективности близкой к 100% [3].

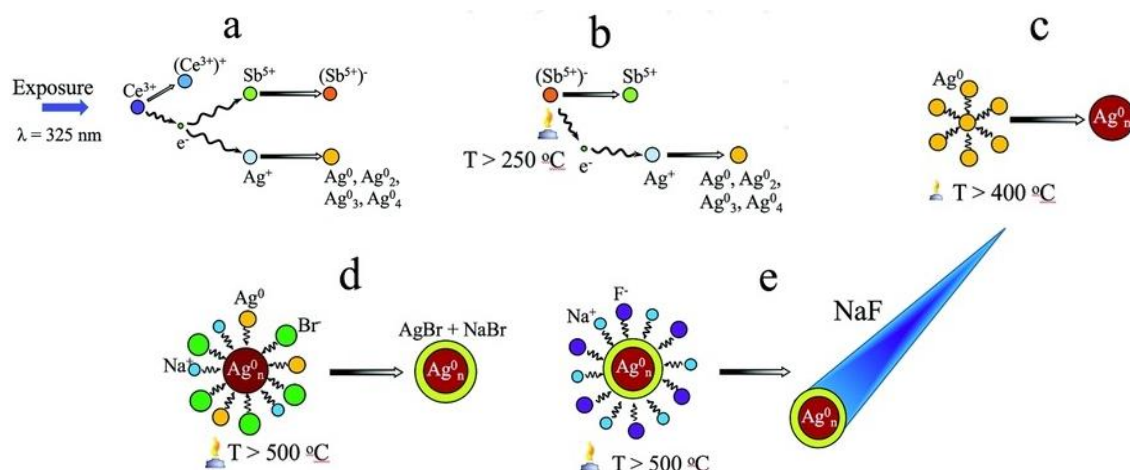


Рис. 1. Фото-термо-индуцированная кристаллизация стекла [1]

Исходя из механизма фото-термо-индуцированной кристаллизации можно предположить, что при увеличении концентрации церия в ФТР стекле эффективная толщина записанных голографических решеток уменьшается, потому что при возрастании концентрации церия увеличивается полоса поглощения ионов церия, другими словами увеличивается коэффициент поглощения в УФ области спектра.

В соответствии с законом Бугера–Ламберта, интенсивность излучения при прохождении через объем материала будет уменьшаться сильнее при более высоких концентрациях церия. Это приведет к уменьшению отклика регистрирующей среды, который прямо пропорционален интенсивности излучения. Таким образом, амплитуда показателя преломления в объеме решетки будет уменьшаться при удалении от поверхности образца, через которую производилась запись голограммы. Данная зависимость, предположительно, носит экспоненциальный характер. Исходя из этого, можно сделать вывод, что эффективная толщина записываемых голографических решеток уменьшится. В настоящей работе проводится экспериментальное исследование зависимости эффективной толщины объемных голографических решеток от концентрации ионов церия в синтезированном ФТР стекле.

Эксперимент. Для проведения эксперимента на базе научно-исследовательского центра оптического материаловедения было синтезировано несколько составов ФТР стекла с различными концентрациями церия. Для построения исследуемой зависимости было выбрано несколько контрольных точек, а именно стекла с концентрациями, превосходящими исходную в 10 и 100 раз. Из синтезированного стекла были подготовлены образцы: плоскопараллельные пластины размером 10×30 мм и толщиной 2 мм. Рабочие поверхности всех образцов были отшлифованы и отполированы.

В данной работе запись голографических решеток производилась по схеме, представленной на рис. 2. Коллимированное излучение He-Cd лазера было разделено по апертуре на два пучка при помощи зеркала Ллойда. Первая часть пучка, которая отразилась от поверхности зеркала, представляла собой предметную волну, а вторая часть пучка, которая не попала на зеркало, представляла собой опорную волну. Оба пучка интерферировали в области, где располагалась плоскопараллельная пластина из ФТР стекла, ориентированная перпендикулярно зеркалу. Интерференционная картина этих двух волн регистрировалась в объеме материала, после чего была проведена термообработка образца при температуре 505°C в течение 10 ч.

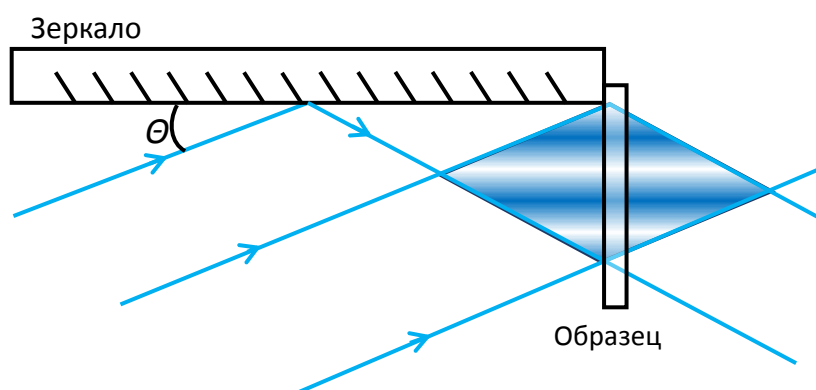


Рис. 2. Схема записи голограмм: Θ – угол падения света на зеркало

Для проведения исследования для каждой концентрации церия был записан ряд решеток с различными дозами облучения. Был выбран диапазон доз облучения 0,5–10 Дж/см². Определение эффективной толщины решеток для каждой дозы облучения проводилось при помощи анализа контуров угловой селективности первого порядка дифракции.

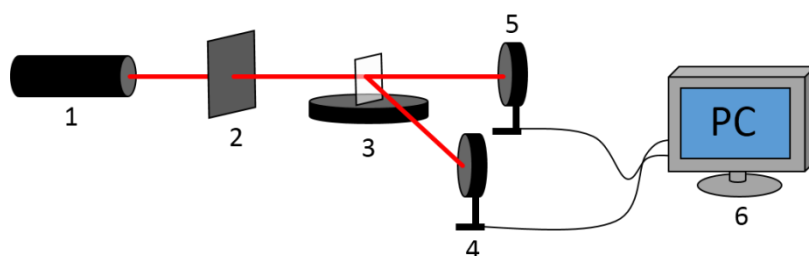


Рис. 3. Установка для измерения контура угловой селективности:
1 – He-Ne лазер; 2 – диафрагма; 3 – образец, закрепленный на поворотном столике; 4, 5 – фотоприемники; 6 – ПК

Схема измерения угловой селективности представлена на рис. 3. Излучение He-Ne лазера 1 при прохождении через диафрагму 2 падало на образец с записанной голографической решеткой 3, установленный на поворотном столике, под углом Брэгга ($\theta_{бр}$). Управление поворотным столиком осуществлялось при помощи программного обеспечения. Прошедший и дифрагированный лучи регистрировались фотоприемниками 4, 5, подключенными к компьютеру 6. При помощи программного обеспечения было задано отклонение от угла Брэгга (δ) и было проведено измерение зависимости интенсивностей прошедшего и дифрагированного пучков от угла падения излучения в диапазоне от $(\theta_{бр}-\delta)$ до $(\theta_{бр}+\delta)$. Оценка эффективной толщины записанных голографических решеток производилась путем анализа полученных контуров угловой селективности при помощи теории связанных волн [4].

Заключение. В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование зависимости эффективной толщины объемных голографических решеток от концентрации ионов церия в ФТР стекле. Были синтезированы несколько составов ФТР стекла с различными концентрациями церия, для каждого значения концентрации был записан ряд голографических решеток с дозами облучения от 0,5 до 10 Дж/см². Для каждой решетки были получены и проанализированы экспериментальные контуры угловой селективности для первого порядка дифракции. Анализ контуров был произведен при помощи теории связанных волн. В результате тщательного анализа были получены значения дифракционной эффективности и эффективной толщины голографических решеток. Было проведено сравнение полученных значений для составов ФТР стекла с различной концентрацией ионов церия [5].

В ходе работы было установлена связь между изменением концентрации церия и эффективной толщиной объемных голографических решеток в ФТР стекле. Увеличение концентрации церия приводит к уменьшению эффективной толщины объемных голографических решеток.

Литература

1. Nikolay N. et al. New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: properties and applications // *Holographic Materials and Optical Systems*. – 2017. – P. 435.
2. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Chloride photo-thermo-refractive glasses // *Optical Materials Express*. – 2016. – V. 6. – № 5. – P. 1701–1713.
3. Glebov L.B. Volume hologram recording in inorganic glasses // *Glass Science and Technology*. – 2002. – V. 75. – P. 73–90.
4. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings // *Landmark Papers On Photorefractive Nonlinear Optics*. – 1995. – P. 133–171.
5. Glebov A.L. et al. Volume Bragg gratings as ultra-narrow and multiband optical filters // *Micro-Optics*. – 2012. – V. 8428. – P. 84280C.

УДК 535.361.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРФУЗИИ КРОВИ
В КРОВЕНОСНЫХ СОСУДАХ НА ОСНОВЕ ОЦЕНИВАНИЯ КОНТРАСТА
СПЕКЛОВ****Мясникова М.А.¹****Научный руководитель – д.т.н., профессор Гуров И.П.¹**¹Университет ИТМО

Представлены результаты исследования статистических характеристик спекл-полей при определении показателя перфузии крови путем моделирования картины динамических спеклов. Картина спеклов моделировалась при различных значениях скоростей эритроцитов на разных участках капилляра. Проведено сравнение и показано соответствие полученных зависимостей изменения контраста спеклов от времени экспонирования с теоретическими данными.

Ключевые слова: рассеяние света, перфузия, контраст спеклов.

Введение. Определение показателя перфузии крови, т.е. кровенаполнения биоткани [1], является важной процедурой при медицинской диагностике состояния сердечно сосудистой и кровеносной системы [1, 2]. Один из продуктивных методов бесконтактной диагностики основан на освещении участка биоткани когерентным излучением, регистрации отраженного излучения в виде картины спеклов и определении контраста спеклов, который зависит от скорости и концентрации рассеивателей (эритроцитов) в кровеносных сосудах [1–3].

Согласно известным свойствам спекл-полей [4], контраст спеклов определяется выражением

$$C = \frac{\sigma}{\langle I \rangle}, \quad (1)$$

где σ – среднее квадратичное отклонение (СКО) интенсивности спеклов; $\langle I \rangle$ – среднее значение интенсивности. При движении рассеивающих излучение частиц картина спеклов соответственно изменяется ввиду случайных флуктуаций амплитуд и фаз волн, формирующих спекл-поле. При этом СКО регистрируемого сигнала зависит от времени экспозиции видеокамеры: чем выше время экспозиции, тем сильнее снижается показатель контраста (1). С другой стороны, при фиксированном времени экспозиции контраст снижается сильнее в областях с большей скоростью движения частиц. Поэтому на основе показателя контраста (1) возможно выделять области кровеносных сосудов по признаку пониженного контраста и определять показатель перфузии крови.

Однако метод контраста спеклов имеет ряд ограничений [3]. Во-первых, однозначное определение СКО в (1) возможно только при априорно известной статистике флуктуаций скорости рассеивателей. Однако непосредственное измерение скорости независимо от контраста спеклов весьма затруднительно и требует применения других методов (например, лазерной Доплеровской флоуметрии [1, 2]). Во-вторых, изменение контраста спеклов зависит от количественного соотношения движущихся частиц и неподвижных (или сравнительно медленно движущихся) частиц, как и от распределения скоростей по сечению больших кровеносных сосудов. В-третьих, при взаимодействии излучения с биотканью происходит многократное рассеяние внутри биоткани. Даже если излучение рассеивается внутри кровеносного сосуда однократно, существует высокая вероятность детектирования фотонов, рассеянных не несколькими эритроцитами внутри нескольких кровеносных сосудов. По этим причинам метод контраста спеклов нуждается в дополнительной калибровке. Для этого необходимо детальное изучение статистических характеристик спеклов.

Цель данной работы состоит в моделировании картины спеклов, определении статистических свойств неподвижных и движущихся спекл-полей для последующей выработки рекомендаций по калибровке метода контраста спеклов.

Моделирование спекл-полей. Согласно известному принципу Гюйгенса-Френеля, комплексная амплитуда поля A в точке P_0 на расстоянии $r \gg \lambda$ от объекта, где λ – длина волны света, является суперпозицией «элементарных» сферических волн.

При освещении негладкой поверхности монохроматическим излучением комплексная амплитуда в точке наблюдения P_0 с координатами (x, y, z) может быть представлена в форме суммы амплитуд $a_n(x, y, z)$ «элементарных» колебаний, полученных при отражении от различных точек поверхности, а именно [4]

$$A(x, y, z) = \sum_{n=1}^N \frac{1}{\sqrt{N}} a_n(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |a_n| \exp(j\varphi_n) \quad C = \frac{\sigma}{\langle I \rangle}, \quad (2)$$

где N – количество точек на поверхности (которое для реальных поверхностей конечно, поскольку «точка» не может быть меньше длины волны света).

При суммировании комплексных амплитуд в (2) результат зависит от значений модуля $|a_n|$ и фазы φ_n элементарных колебаний. Значения амплитуд a_n и фаз φ_n статистически независимы [4], причем для сильно шероховатых поверхностей значения фазы φ_n распределены равномерно на интервале $(-\pi, \pi]$. Статистическая независимость имеет место виду того, что амплитуды определяются коэффициентом отражения, а фазы – оптической длиной пути, т.е. зависят от физически не связанных между собой факторов.

Интенсивность спекл-поля в точках с дискретными координатами (i, j) определяется как

$$I(i, j) = A(i, j)A^*(i, j) \quad C = \frac{\sigma}{\langle I \rangle}, \quad (3)$$

где символ * обозначает комплексно сопряженную величину.

Можно показать [4], что дисперсия интенсивности равна

$$\sigma_I^2 = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 = \langle I \rangle^2, \quad (4)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю значений интенсивности спеклов.

При моделировании значения амплитуды представляли собой значения случайной величины с Гауссовской плотностью вероятности и параметром $\sigma=1$. Значения фазы были заданы как случайные величины, распределенные равномерно на интервале $(-\pi, \pi]$. Полученные значения в матрицах действительных частей и мнимых частей были нормированы на максимальное значение и затем отображены в виде полутоновых карт. На рис. 1 показан пример сформированной мнимой и действительной частей спекл-поля.

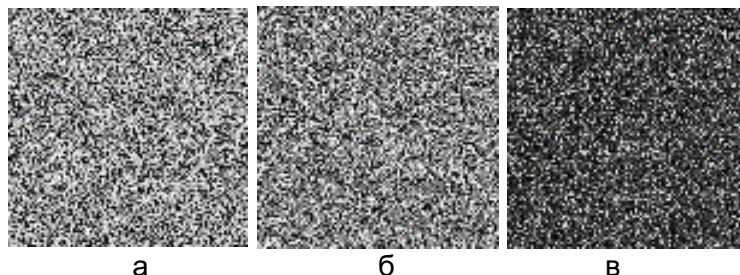


Рис. 1. Мнимая (а) и действительная (б) части амплитуды спекл-поля и распределение интенсивности (в) в виде полутоновых карт

Значения интенсивности (рис. 1, в) вычислены в ячейках (i, j) матрицы по формуле

$$I(i, j) = [\operatorname{Re} A(i, j)]^2 + [\operatorname{Im} A(i, j)]^2. \quad (5)$$

На рис. 2 показана гистограмма значений интенсивности в картине спеклов (рис. 1, в).

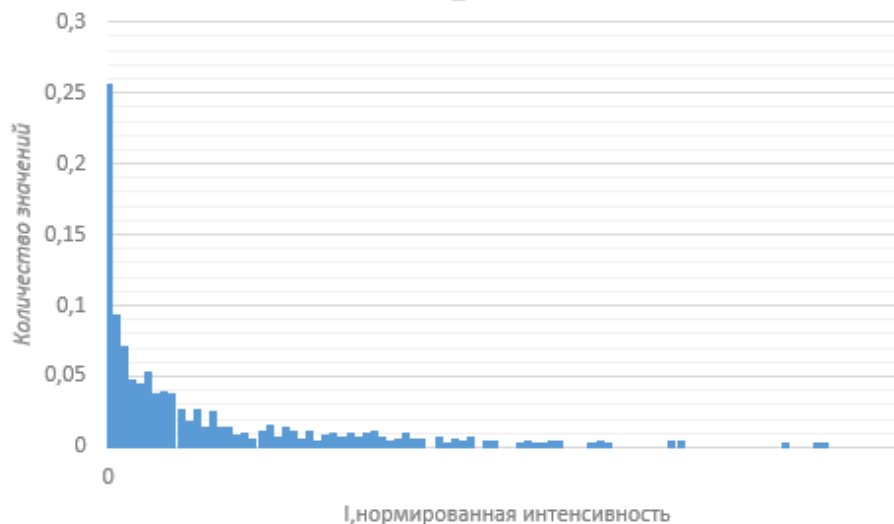


Рис. 2. Гистограмма значений интенсивности спекл-поля

Как видно из рисунка, наиболее вероятное значение интенсивности спеклов – нулевое, что соответствует черным спеклам и совпадает с теоретическими оценками [4].

Моделирование спекл-поля от движущихся рассеивателей. Формирование динамических спеклов производилось в виде последовательного набора из 100 ячеек, взятых из матрицы на рис. 1, в и смещаемых на заданное количество шагов. Столбец интенсивностей спекл-картины таким образом соответствовал модели вытянутого кровеносного сосуда с движущимися в нем эритроцитами. Сдвиг ячейки прямо пропорционален скорости движения эритроцитов. Каждое новое значение интенсивности представляет собой сумму интенсивностей в текущий момент времени за счет движения рассеивающих частиц. На рис. 3 приведена модельная гистограмма, полученная при сдвиге картины спеклов на 10 шагов.



Рис. 3. Гистограмма значений интенсивности спекл-поля для динамических спеклов

Из рис. 3 видно, что при равномерном смещении кровотока (одинаковой скорости и сдвиге), значения интенсивности распределяются в пределах некоторого диапазона, большего, чем в гистограмме на рис. 2.

На рис. 4, а показано изменение контраста спеклов, вычисленного по формуле (1) в зависимости от сдвига динамических спеклов.

В случае неравномерного движения спекл поля, когда различные области капилляра движутся с разной скоростью, независимо друг от друга, статистика будет другой (рис. 4, б).

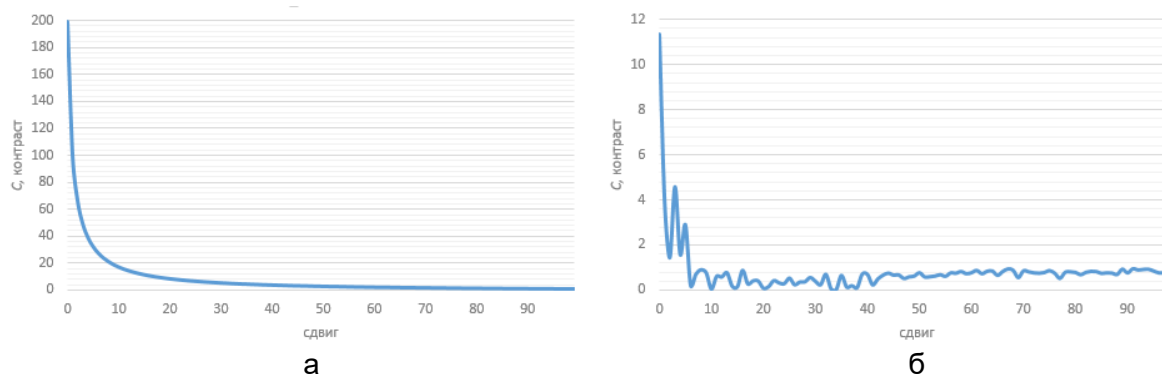


Рис. 4. График изменения контраста в зависимости от сдвига (а) и от неравномерных сдвигов участков капилляра (б)

В результате контраст спеклов отличается от исходного (рис. 4, а) вследствие изменения экспозиции (скорости) для отдельно взятых участков кровеносного сосуда. На рис. 4, б, видно, что оценки контраста содержат локальные отклонения в отличие от кривой на рис. 4, а для неизменной скорости динамических спеклов.

Заключение. Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что сформированное поле интенсивности спекл-картины подчиняется отрицательно-экспоненциальному статистическому закону, что соответствует теории спеклов. Статистика смоделированных спекл-полей при сдвиге рассеивающих частиц говорит об уменьшении интенсивности и появлении эффекта «размытия».

Предложенный в работе модельный подход контрастирования спеклов был применен для оценивания локальной скорости кровотока. При движении рассеивающих частиц контраст картины снижается с увеличением времени экспозиции кадра, аналогично СКО. На основе этого были выбраны небольшие области кровеносного сосуда. Статистика отклонений явно показывает наличие случайных флуктуаций, что говорит о необходимости изучения данных отклонений и калибровки результатов при дальнейших исследованиях.

Литература

1. Allen J., Howell K. Microvascular imaging: techniques and opportunities for clinical physiological measurements // *Physiological measurement*. – 2014. – V. 35. – № 7. – P. R91.
2. Daly S.M., Leahy M.J. ‘Go with the flow’: a review of methods and advancements in blood flow imaging // *Journal of biophotonics*. – 2013. – V. 6. – № 3. – P. 217–255.
3. Briers D. et al. Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations // *Journal of biomedical optics*. – 2013. – V. 18. – № 6. – P. 066018.
4. Goodman J.W. Statistical properties of laser speckle patterns // *Laser speckle and related phenomena*. – 1975. – P. 9–75.

УДК 535.34+539.53

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА**Набуллина Р.Д.¹, Старовойтов А.А.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Старовойтов А.А.¹¹Университет ИТМО

В работе изучены абсорбционные свойства молекулярных слоев цианиновых красителей на островковых пленках, сформированные неоднородными ансамблями плазмонных наночастиц из серебра или золота. Было показано влияние эквивалентной толщины пленки и взаимного расположения плазмонного резонанса и максимума поглощения красителя на получаемые оптические свойства гибридных пленок. Показано что в отличие от золота, поглощение гибридных пленок на основе серебра является не простой суммой неоднородного плазмонного резонанса и поглощения красителя. За счет влияния ближних полей плазмонных наночастиц наблюдается увеличение поглощение молекулярных форм красителя.

Ключевые слова: плазмон, экситон, островковая пленка, краситель, J-агрегат.

Введение. Среди множества исследований особое место занимает изучение гибридных наносистем, состоящих из металлических наночастиц и молекул красителей, что вызвано особыми, легконастраиваемыми оптическими свойствами наноструктур благородных металлов, обусловленными их локализованными поверхностными плазмонными резонансами [1]. Понимание механизма взаимодействия металлических частиц с органическими молекулами не только способствует улучшению нашего знания о различных фундаментальных явлениях, таких как когерентный перенос энергии, но также находит отражение в практической реализации широкого спектра приложений, в частности, химических датчиков, искусственных источников света, наноразмерных оптических устройств и других объектов нанопотоники [2, 3]. Помимо этого, в таких структурах могут возникать новые гибридизированные энергетические состояния, которые приводит ко многим экзотическим оптическим явлениям, таким как индуцированная прозрачность, расщепление Раби, усиленное поглощение [4]. Для практического применения необходимы сухие образцы, поэтому тонкопленочные гибридные структуры являются наиболее подходящими для исследования оптических свойств композитов. В работе было исследовано влияние эквивалентной толщины пленки и взаимного расположения плазмонного резонанса и максимума поглощения красителя на получаемые оптические свойства гибридных пленок.

Методика получения образцов. Островковые пленки золота и серебра разной эквивалентной толщины от 3,5 до 8 нм были получены методом термического вакуумного напыления с последующим отжигом при 200°C. Спектр плазмонных резонансов уширен, что связано с разбросом наночастиц по размерам. Из рис. 1, а видно, что плазмонный резонанс серебряной пленки интенсивнее и находится в коротковолновой области по сравнению с золотой пленкой.

В качестве красителей были выбраны цианиновые (полиметиновые) молекулы, отличающиеся длиной цепи сопряжения (псевдо-, моно- и дикарбоцианины) и, соответственно, положением максимума поглощения раствора (рис. 1, б).

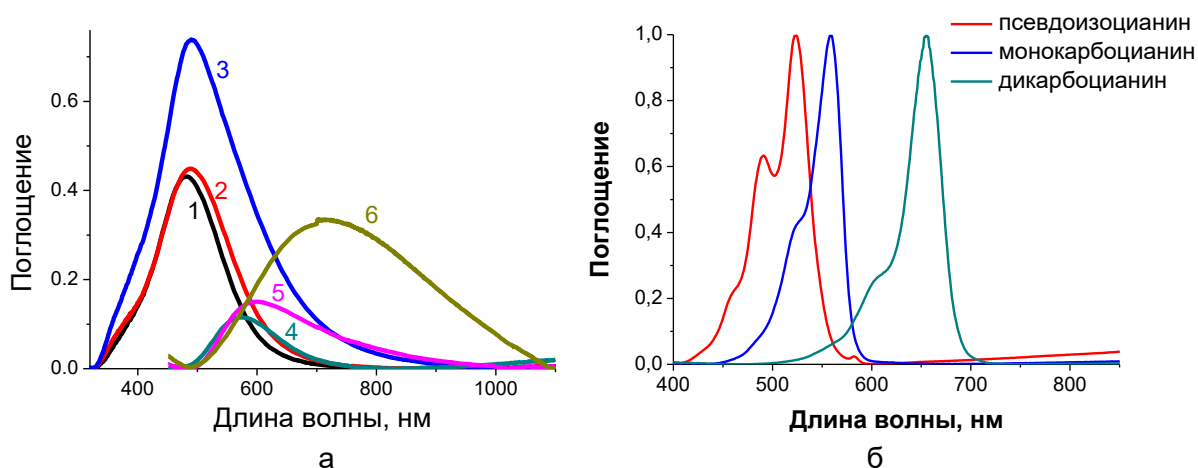


Рис. 1. Спектры поглощения: островковых пленок серебра эквивалентной толщиной 3,5 нм (1); 5 нм (2) и 8 нм (3) и пленок золота эквивалентной толщиной 3,5 нм (4); 5 нм (5) и 8 нм (6) (а) и этанольных растворов красителей (б)

Слои красителя наносились на вращающуюся подложку методом центрифугирования из этанольного раствора для получения молекулярного слоя толщиной 30–50 нм. Спектр поглощения раствора красителя в этаноле преимущественно определяется мономером, а концентрация агрегатов незначительна. Спектры поглощения красителей, нанесенных на подложку, уширяются за счет присутствия различных молекулярных форм [5], таких как *all-trans*- и *cis*-изомеры, димеры и J-агрегат (рис. 2).

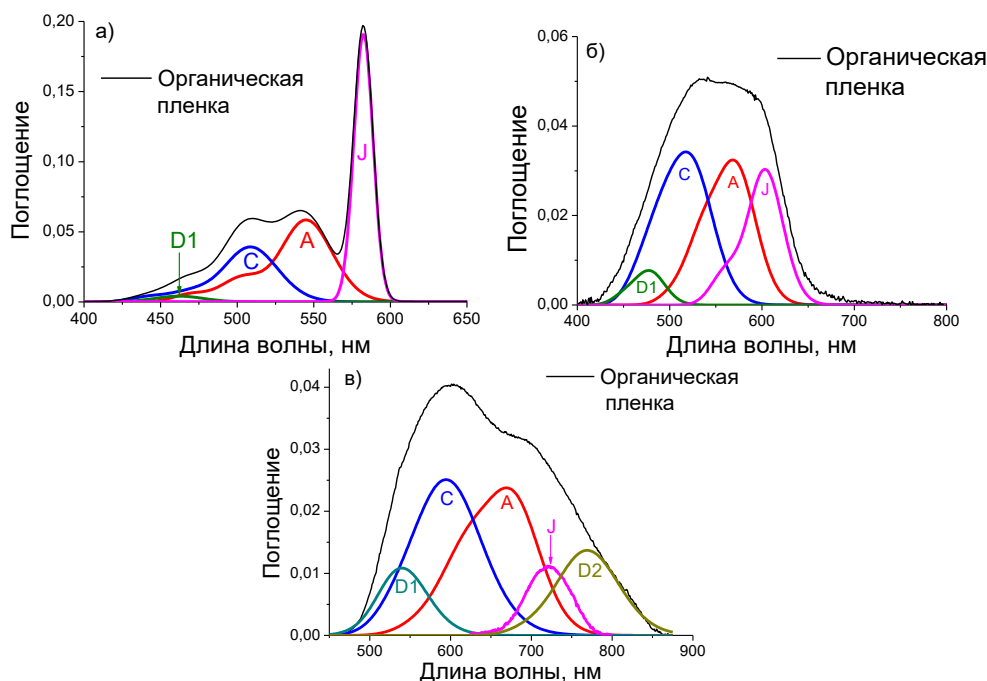


Рис. 2. Спектры поглощения молекулярных слоев псевдо- (а); моно- (б) и дикарбоцианина (в) и их разделение на спектры отдельных молекулярных форм: *all-trans*- (А) и *cis*-изомеры (С), димеры (D1, D2) и J-агрегаты (J)

Результаты. Поглощение гибридной пленки представляет собой не просто сумму поглощения слоя цианинового красителя и неоднородного плазмонного резонанса ансамбля наночастиц. Для гибридных пленок с дикарбоцианином наблюдается увеличение всех молекулярных форм, как в случае серебра, так и в случае золота (рис. 3). Такое увеличение вызвано влиянием ближних полей плазмонных наночастиц на оптические свойства органических молекул [6].

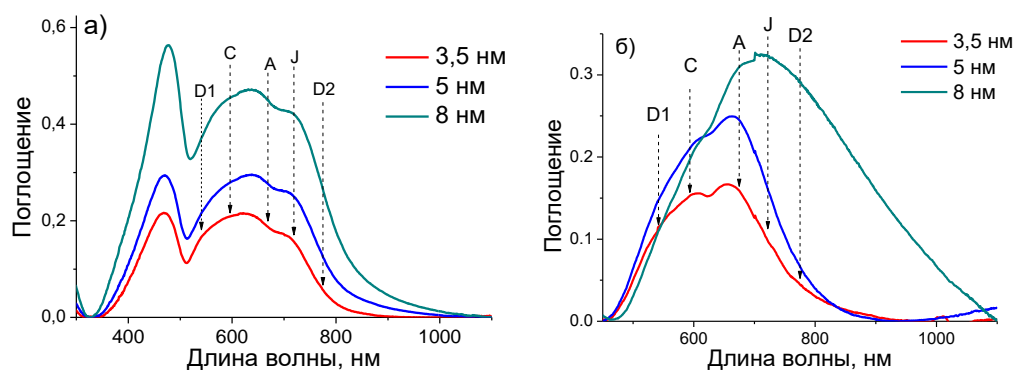


Рис. 3. Спектры поглощения дикарбоцианинового красителя, нанесенные на островковые пленки серебра (а) и золота (б) разной эквивалентной толщины от 3,5 до 8 нм

В гибридных структурах с монокарбоцианином с наночастицами серебра [7] в отличие от наночастиц золота наблюдается увеличение поглощения всех молекулярных форм (рис. 4).

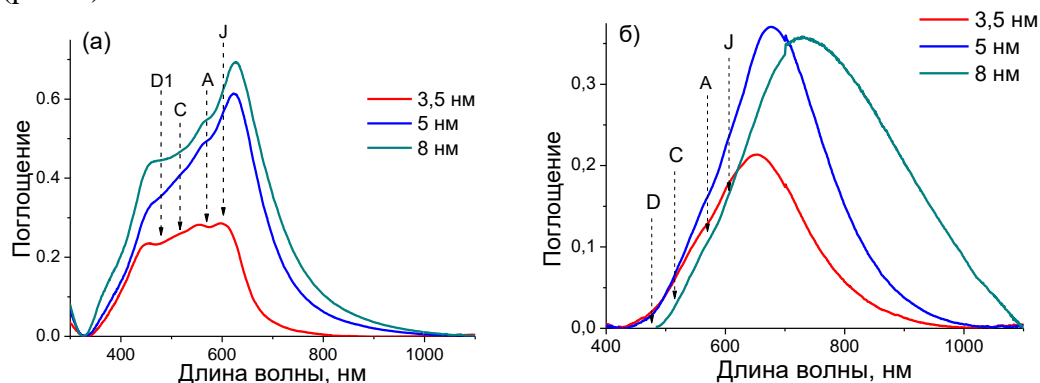


Рис. 4. Спектры поглощения монокарбоцианинового красителя, нанесенные на островковые пленки серебра (а) и золота (б) разной эквивалентной толщины от 3,5 до 8 нм

В образцах псевдоизоциана, также наблюдается значительное увеличение поглощения красителя в присутствии наночастиц серебра, в отличие от золота. Кроме того, следует отметить наличие спектрального провала в спектрах гибридных образцов на основе золота и серебра на длине волны 583 нм, которая соответствует максимуму поглощения J-агрегатов красителя (рис. 5). Перекрывание полос поглощения плазмонного резонанса и полосы экситонного перехода J-агрегата может привести к так называемому сильному взаимодействию, а также к образованию расщепленных энергетических уровней, что проявляется в виде провала и образовании двух побочных максимумов около него [8].

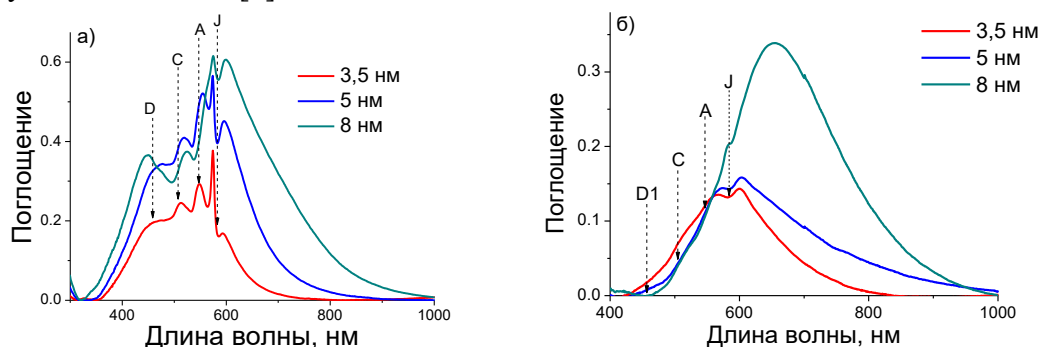


Рис. 5. Спектры поглощения псевдоизоцианинового красителя, нанесенные на островковые пленки серебра (а) и золота (б) разной эквивалентной толщины от 3,5 до 8 нм

Заключение. В работе проведено исследование оптических свойств молекул цианиновых красителей с разной длиной цепи сопряжения, нанесенных на островковые пленки серебра и золота. Было показано, что поглощение гибридной пленки не является суммой поглощения слоя цианинового красителя и плазмонного резонанса наночастиц. В гибридных пленках с дикарбоцианином наблюдается увеличение поглощения молекул красителя для наночастиц обоих металлов. В то время как увеличение поглощения более коротковолновых красителей (монокарбоцианина и дикарбоцианина) наблюдается только для островковых пленок серебра. Это объясняется более длинноволновым положением плазмонного резонанса для неоднородного ансамбля наночастиц золота относительно поглощения красителей, что приводит к нивелированию влияния ближних полей плазмонов. В случае псевдоизоцианина на наночастицах обоих металлов наблюдается провал в спектре поглощения гибридной пленки на длине волны 583 нм, соответствующей максимуму полосы J-агрегата. Наличие провала объясняется сильной связью экситонного перехода в J-агрегате с плазмонным резонансом наночастиц.

Литература

1. Das K., Hazra B., Chandra M. Exploring the coherent interaction in a hybrid system of hollow gold nanoprisms and cyanine dye J-aggregates: role of plasmon-hybridization mediated local electric-field enhancement // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – № 41. – P. 27997–28005.
2. Nan F. et al. Plasmon resonance energy transfer and plexcitonic solar cell // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – № 32. – P. 15071–15078.
3. Cao E. et al. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications // *Nanophotonics*. – 2018. – V. 7. – № 1. – P. 145–167.
4. Melnikau D. et al. Strong plasmon-exciton coupling in a hybrid system of gold nanostars and J-aggregates // *Nanoscale research letters*. – 2013. – V. 8. – № 1. – P. 134.
5. Калитеевская Е.Н. и др. Влияние структуры молекулы цианинового красителя на компонентный состав молекулярных слоев // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т. 120. – № 3. – С. 508–518.
6. Huang H.L. et al. Surface plasmon-enhanced photoluminescence of DCJTB by using silver nanoparticle arrays // *Optics express*. – 2013. – V. 21. – № 105. – P. A901–A908.
7. Starovoytov A.A., Nabiullina R.D., Toropov N.A. Self-organization and photo-induced formation of cyanine dye aggregates on the plasmonic Ag nanoparticles // *Nanophotonics* VI. – 2016. – V. 9884. – P. 98843P.
8. Schlather A.E. et al. Near-field mediated plexcitonic coupling and giant Rabi splitting in individual metallic dimers // *Nano letters*. – 2013. – V. 13. – № 7. – P. 3281–3286.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМА**Нассер Х.¹****Научный руководитель – к.ф.-м.н. Асеев В.А.¹**¹Университет ИТМО

Впервые проведено сравнительное исследование спектрально-люминесцентных и Джадд-Офельт-анализа фото-термо-рефрактивных (ФТР) стекол, активированных переменным содержанием неодима (0,5–2,11 мол%). Показаны концентрационная зависимость параметров интенсивности Джадд-Офельта ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), радиационного и экспериментально-определенного времени жизни, коэффициентов ветвления и сечений вынужденного излучения. Получено, что эффективность излучательного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ повышается в данном неодимовом стекле. Квантовая эффективность излучательного перехода с уровня ${}^4F_{3/2}$ составила 90,3% в 0,5 мол% Nd-ФТР. Интенсивность насыщения для лазерного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в том же образце составила 20,62 кВт/см², что ниже, чем в некоторых коммерчески произведенных стеклах с одинаковой концентрацией неодима.

Ключевые слова: фото-термо-рефрактивное стекло, неодим, теория Джадд-Офельта, квантовый выход, люминесценция.

Введение. Миниатюризация и монолитная интеграция приборов является одной из ключевых задач фотоники. Одним из способов решения этой задачи является разработка многофункциональных материалов, которые могут объединять в себе несколько функций: усиление/генерация, запись Брэгговских решеток и др. Такие материалы позволяют создавать устройства с уникальными характеристиками. Например, объединение лазерных и голографических свойств в одной среде можно использовать для изготовления распределенных Брэгговских отражателей в лазерном материале или лазерах с распределенной обратной связью (РОС). Концепция (РОС-лазер) была впервые приведена в 1971 году [1]. Преимущества такой лазерной конструкции очевидны: решетка Брэгга действует как селективное зеркало с очень узкой полосой отражения и, таким образом, обеспечивает узкий спектральный выход излучения. С тех пор, РОС-лазеры имели много развития, но не было еще никаких результатов по созданию РОС-твердотельных лазеров.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла, легированные редкоземельными (РЗ) ионами, позволяют получать DFB-лазеров, поскольку такая среда обладает как лазерными, так и голографическими свойствами [2]. Концепция ФТР стекла была первоначально предложена в 2001 году [3]. Первый результат по лазерной генерации на иттербий-неодимовом ФТР стекле был получен в работах [4, 5]. В этих работах получена генерация для одной концентрации неодима, что нам не позволяет оценить оптимальность выбранной концентрации ионов активатора. Поэтому целью данной работы является исследование спектрально-люминесцентных, а также Джадд-Офельт-анализа ФТР стекол, активированных переменным содержанием ионов неодима (0,5–2,11 мол%).

Методы исследования. В данной работе ФТР стекло системы SiO₂-Na₂O-ZnO-Al₂O₃-NaF-KBr, активированное Ag₂O, CeO₂, Sb₂O₃, было синтезировано. Оксид неодима Nd₂O₃ вводился через эквимольное замещение оксида алюминия в концентрации 0,5–2,11 мол%. Спектры поглощения исследуемых образцов были определены спектрофотометром Perkin- Elmer Lambda 650. Времена жизни люминесценции на уровне определялись стандартной методикой. Измерение спектров люминесценции исследуемых образцов проводилось в диапазоне длин волн 850–1450 нм.

Согласно теории Джадд-Офельта [6, 7], сила линии электрического дипольного 4f-перехода ($J \rightarrow J'$), описывается следующим выражением:

$$S_{cal}(J; J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (1)$$

где Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 – параметры интенсивности; $|U^{(t)}|^2$ – квадраты матричных элементов единичного тензорного оператора [8].

Выражение для вероятности спонтанного излучательного перехода ($J' \rightarrow J$) принимает вид:

$$A(J'; J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} n \frac{(n^2 + 2)^2}{9} S_{cal}, \quad (2)$$

где h и e – постоянная Планка и заряд электрона, соответственно; N – концентрация РЗ-ионов; n – показатель преломления матрицы; $(2J+1)$ – вырождение начального состояния; λ – средняя длина волны перехода.

Коэффициент ветвления из общей вероятности излучательного распада рассматриваемого уровня на нижние уровни описывается следующим выражением:

$$\beta(J'; J) = A(J'; J) / \sum_{S, L, J} A(J'; J). \quad (3)$$

Из спектров люминесценции было определено сечение вынужденного излучения σ_p согласно формуле Фюхтбауэра–Ланденбурга [9].

Результаты и их обсуждения. Спектры поглощения ионов неодима в ФТР стеклах в диапазоне 250–900 нм показаны на рис. 1.

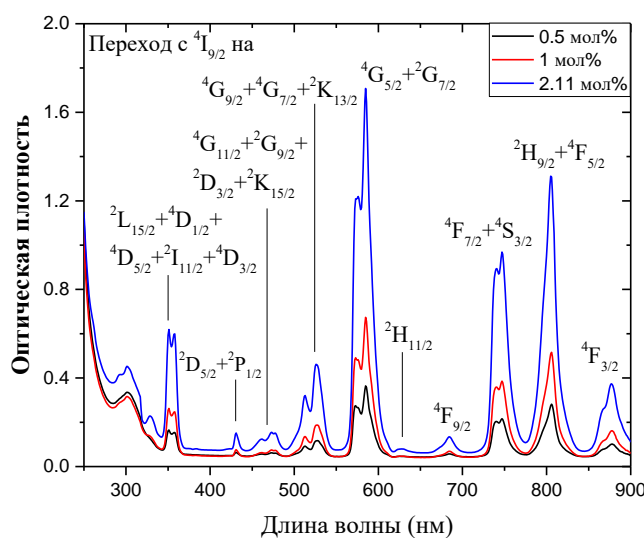


Рис. 1. Спектры поглощения неодимовых ФТР стекол

Параметры Джадда–Офельта, полученные методом наименьших квадратов через минимизацию среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и рассчитанными значениями сил линий, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры интенсивности неодимовых ФТР стекол

Параметры Джадда–Офельта	0,5 мол%	1 мол%	2,11 мол%
$\Omega_2 + \Delta\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ см}^2)$	3,65±0,24	3,74±0,23	4,08±0,30
$\Omega_4 + \Delta\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ см}^2)$	2,96±0,32	3,14±0,30	3,41±0,39
$\Omega_6 + \Delta\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ см}^2)$	3,74±0,19	4,06±0,18	4,45±0,24

Параметр Ω_2 прямо пропорционален ковалентности между РЗ-ионами и лигандами. Кроме того, Ω_2 чувствителен к степени асимметрии поля лигандов.

Параметр Ω_6 чувствителен к изменению плотности электронов в 6s- и 5d-орбиталях и обратно пропорционален к ковалентности между РЗ-ионами и ионами лиганда [10].

Спектры люминесценции исследуемых неодимовых ФТР стекол приведены на рис. 2, а.

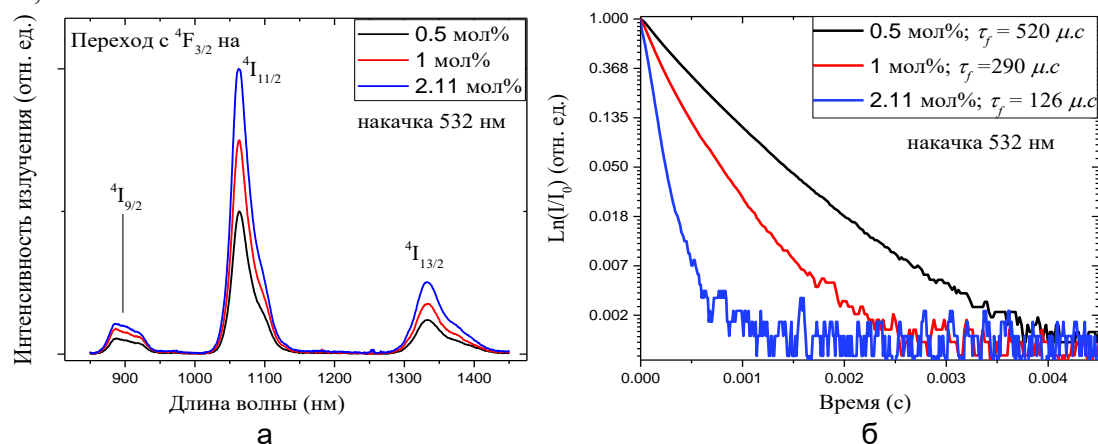


Рис. 2. Спектры люминесценции исследуемых неодимовых ФТР стекол (а); кинетики затухания люминесценции неодимовых ФТР стекол (~1 мкм) (б)

На рис. 2, б иллюстрированы кривые затухания люминесценции основного перехода иона неодима ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в ФТР стекле.

Коэффициенты ветвления и вероятности спонтанного излучательного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{x/2}$ ($x=9, 11, 13, 15$) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры перехода с уровня ${}^4F_{3/2}$ в неодимовых ФТР стеклах

Переход с ${}^4F_{3/2}$ на	$\bar{\lambda}$ (nm)	0,5 мол%			1 мол%			2,11 мол%		
		$n(\bar{\lambda})$	$A(c^{-1})$	β	$n(\bar{\lambda})$	$A(c^{-1})$	β	$n(\bar{\lambda})$	$A(c^{-1})$	β
${}^4I_{9/2}$	887	1,496	675,8	0,389	1,499	726,1	0,386	1,506	799,9	0,385
${}^4I_{11/2}$	1063	1,494	876,6	0,505	1,497	954,3	0,507	1,503	1057	0,508
${}^4I_{13/2}$	1332	1,491	173,4	0,100	1,494	189,7	0,101	1,501	210,6	0,101
${}^4I_{15/2}$	1800	1,488	10,2	0,006	1,491	11,1	0,006	1,497	12,4	0,006
$\sum_{S,L,J} A(J';J) (c^{-1})$		1735,9			1881,3			2079,9		

Из приведенных выше результатов, очевидно, что коэффициент ветвления для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ составляет около 50%, а для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{13/2}$ – 39%, 10% соответственно. Можно заключить, что получение вынужденного испускания и лазерной генерации на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в Nd-ФТР стекле возможно.

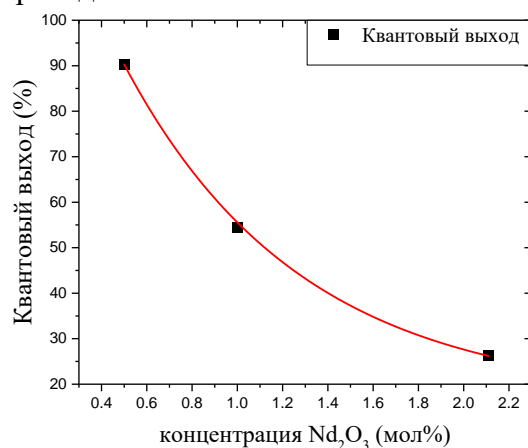


Рис. 3. Концентрационная зависимость квантового выхода

На рис. 3 приведена концентрационная зависимость квантовой эффективности флуоресценции с возбужденного ${}^4F_{3/2}$ -уровня в неодимовых ФТР стеклах.

Стоит отметить, что причиной падения квантового выхода при больших концентрациях ионов активатора является уменьшение расстояний между этими ионами. Таким образом, вырастает вероятность ион-ионного взаимодействия, что приводит к увеличению количества безызлучательных переходов на уровень ${}^4I_{15/2}$. Этим явлением называется Концентрационное тушение люминесценции.

Значение сечения вынужденного излучения для 0,5 мол% Nd-ФТР стекла для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (~1 мкм) составило $1,75 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, что является типичным значением для силикатных стекол. Это значение плавно вырастает до $2,04 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ при увеличении концентрации неодима до 2,11 мол%. Это скорее всего связано с увеличением сил линий электрического дипольного перехода, и повышением показателя преломления матрицы стекла при росте концентрации активатора.

В табл. 3 представлены результаты расчета интенсивности насыщения I_s , которая является важной характеристикой лазерной среды [11], и сравнение с другими работами. Было заключено, что данный образец имеет более низкую интенсивность насыщения, чем коммерчески произведенные стекла (3669А) с одинаковой концентрацией неодима.

Таблица 3. Интенсивность насыщения некоторых неодимовых стекол

Стекло	I_s (кВт/см ²)	N (10 ²⁰ см ⁻³)	
ФТР	0,5 мол%	20,62	2,5
	1 мол%	33,76	5
	2,11 мол%	72,66	10,2
ФТР	34,48	–	[12]
3669А	30,1	2,6	[13]
S33	27,48	–	[13]

На основе представленных выше результатов можно также заключить, что оптимальной концентрацией неодима является 0,5 мол%, при которой неодимовое фото-термо-рефрактивное стекло обладает наилучшими спектрально-люминесцентными свойствами.

Заключение. В настоящей работе исследованы спектроскопические свойства неодимовых ФТР стекол. Параметры интенсивности Джадда-Офельта Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , вероятности спонтанного перехода, коэффициенты ветвления и сечения вынужденного излучения были рассчитаны. В ходе исследования установлено, что эффективность излучательного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ повышается в данном неодимовом стекле и коэффициент ветвления для этого перехода достигает 50%. Для определенной оптимальной концентрации (0,5 мол%) квантовая эффективность излучательного перехода с метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ составила 90,3%. Квантовый выход уменьшается до 26% при увеличении концентрации неодима до 2,11 мол% из-за концентрационного тушения люминесценции.

Интенсивность насыщения для лазерного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в 0,5 мол% Nd-ФТР составила 20,62 кВт/см², что ниже, чем в некоторых коммерчески произведенных стеклах с одинаковой концентрацией неодима.

Литература

1. Kogelnik H., Shank C.V. Stimulated emission in a periodic structure // Applied Physics Letters. – 1971. – V. 18. – № 4. – P. 152–154.

2. Nikonorov N. et al. Photonic, Plasmonic, Fluidic, and Luminescent Devices Based on New Polyfunctional Photo-Thermo-Refractive Glass // Optics, Photonics and Laser Technology. – 2018. – P. 83–113.
3. Chukharev A. Spectral-luminescent properties of erbium photo-thermo-refractive glasses for integrally optical amplifiers and lasers // PhD Thesis. – St.Petersburg – 2001.
4. Sato Y. et al. Continuous-wave diode-pumped laser action of Nd³⁺-doped photo-thermo-refractive glass // Optics letters. – 2011. – V. 36. – № 12. – P. 2257–2259.
5. Rysnyanskiy A. et al. DBR and DFB lasers in neodymium-and ytterbium-doped photothermorefractive glasses // Optics letters. – 2014. – V. 39. – № 7. – P. 2156–2159.
6. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Physical review. – 1962. – V. 127. – № 3. – P. 750.
7. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // The journal of chemical physics. – 1962. – V. 37. – № 3. – P. 511–520.
8. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺ // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49. – № 10. – P. 4424–4442.
9. McCumber D.E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra // Physical Review. – 1964. – V. 136. – № 4A. – P. A954.
10. Ebendorff-Heidepriem H. et al. Effect of glass composition on Judd–Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses // Journal of non-crystalline solids. – 1998. – V. 240. – № 1-3. – P. 66–78.
11. Azkargorta J. et al. Spectroscopic and laser properties of Nd³⁺ in BiGaZLuTMn fluoride glass // IEEE journal of quantum electronics. – 1994. – V. 30. – № 8. – P. 1862–1867.
12. Sato Y. et al. Spectroscopic characteristics of Nd³⁺-doped photo-thermo-refractive glass // Conference on Lasers and Electro-Optics and 2009 Conference on Quantum electronics and Laser Science Conference. – 2009. – P. 1–2.
13. Krupke W. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1974. – V. 10. – № 4. – P. 450–457.

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСФЕРОИДОВ В СТЕКЛЕ

Нго В.В.¹, Нго З.Т.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Сидоров А.И.¹¹Университет ИТМО

В работе исследованы оптические свойства сфероидальных наночастиц серебра, сформированных методом термического разложения нитрата серебра в упорядоченной системе волокон из щелочно-силикатных стекол. Появление наносфероидов серебра в стекле подтверждается формой спектра оптической плотности, ТЕМ-изображением и расчетом. Эксперименты показали, что полученный нанокompозит обладает оптической анизотропией, включая дихроизм и зависимость поглощения от состояния поляризации излучения.

Ключевые слова: серебро, наносфероид, плазмонный резонанс, плазмонная мода, оптическая анизотропия.

Введение. В настоящее время наночастицы серебра находят широкое применение во многих областях науки и техники. Они входят в состав покрытий для поглощения солнечной энергии; используются в качестве катализаторов химических реакций; применяются в создании химических биосенсоров. Кроме этого, в стеклах, содержащих наночастицы серебра, наблюдаются нелинейные эффекты. Поэтому они используются для создания сверхбыстрых оптических переключателей [1]. Путем изменения формы наночастиц, можно изменить оптические свойства композитных материалов. В частности, среды с серебряными наносфероидами, могут применяться для создания оптических метаматериалов с отрицательной диэлектрической проницаемостью и суперлинз [2]. В композитных материалах, которые содержат ориентированные наносфероиды серебра, наблюдаются анизотропные эффекты. Такие материалы также могут применяться в качестве поляризатора [3].

В настоящее время существуют много методов синтеза наносфероидов серебра в жидкостях, полимерах и на поверхностях [4, 5]. Однако в большинстве случаев, наночастицы хаотически ориентированы. Поэтому, данная работа предлагает способ формирования ориентированных вытянутых наносфероидов серебра в стекле и исследует оптические свойства такого композита.

Методика эксперимента. Нанокompозит был изготовлен по схеме, которая показана на рис. 1, а. Волокна из щелочно-силикатного стекла закрепляются двумя пластинами кварцевого стекла. Потом волокна, лежащие между пластинами, смачивались раствором нитрата серебра. Образец подвергался термической обработке при температуре 780°C в течение 30 мин. В результате, волокна расплавились, и образовался тонкий слой стекла, содержащий ориентированные наносфероиды серебра.

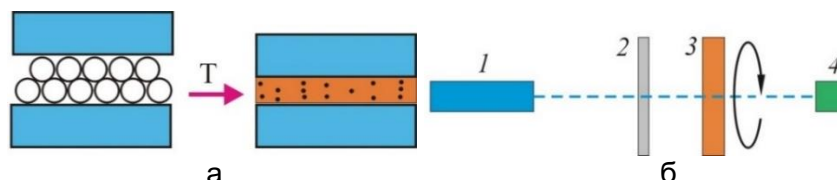


Рис. 1. Схема подготовки образца (а); схема эксперимента измерения (б):
1 – лазер; 2 – ослабитель; 3 – образец; 4 – фотодиод

Схема наблюдения анизотропных эффектов представляется на рис. 1, б. В качестве источников были использованы лазеры с длинами волны $\lambda=405$ и 450 нм. Образец вращался вокруг своей оси по шагам 5° в плоскости, перпендикулярной к лазерным лучам.

Результат. Полученный образец показан на вставке рис. 2, он обладает светло-желтым цветом. Сразу видно из спектра поглощения образца две полосы на длинах волн 400 и 430 нм. Эти полосы характерны для поглощения вытянутых наносфероидов серебра. Коротковолновая и длинноволновая полосы соответствуют колебаниям электронов вдоль короткой и длинной оси наносфероида серебра.

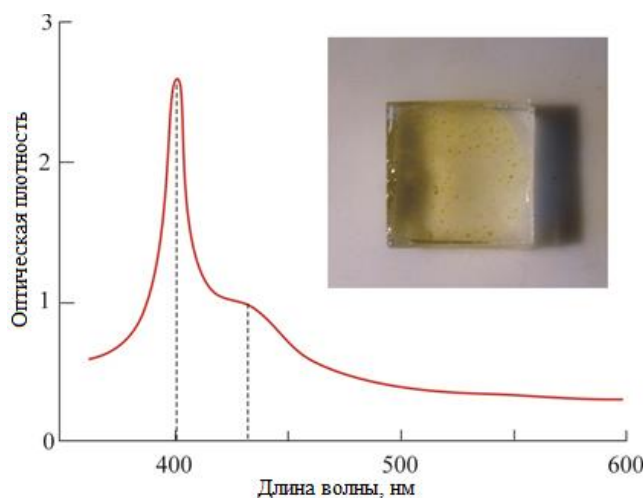


Рис. 2. Спектр оптической плотности образца после термической обработки.
Вставка – Фотография образца после термической обработки

В работе было выполнено моделирование спектральной зависимости сечения поглощения серебряных наносфероидов в среде с показателем преломления 1,51. Для моделирования было использовано дипольное квазистатическое приближение и была учтена дисперсия оптических постоянных серебра. Результат моделирования для наносфероидов серебра с отношением осей $a/b=1,2$ показан на рис. 3. Сходство теоритического и практического результатов указывает на появление вытянутых наносфероидов серебра в образце.

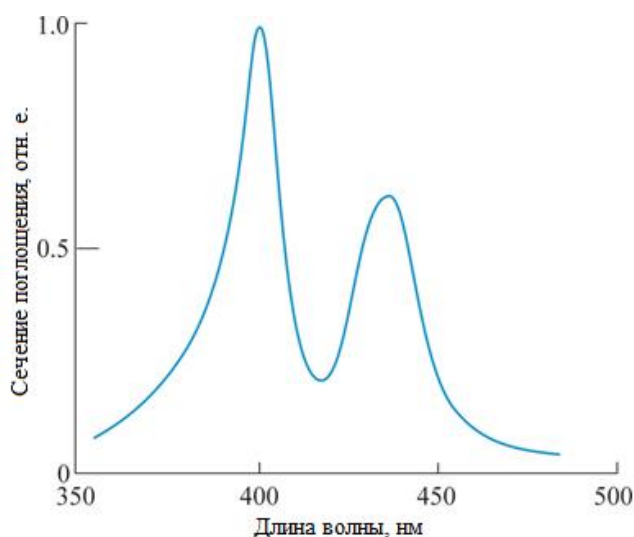


Рис. 3. Расчетная спектральная зависимость сечения поглощения вытянутых наносфероидов серебра в образце. Отношение осей $a/b=1,2$

На рис. 4, а показана зависимость поглощения образца от его угла поворота для лазерного источника с $\lambda=405$ нм. Эта длина волны соответствует коротковолновой полосе плазмонного поглощения наносфероида серебра. Для детального анализа кривая угловой зависимости поглощения образца была разложена по Гауссу.

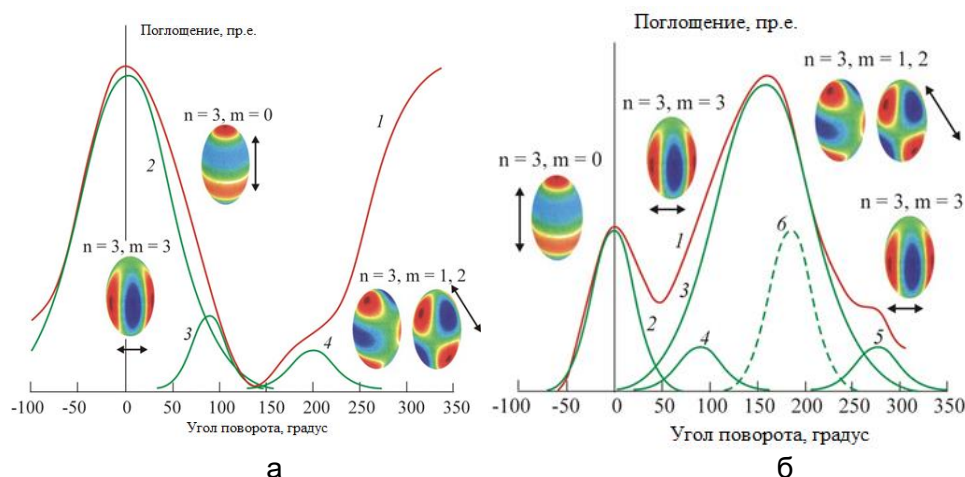


Рис. 4. Угловая зависимость поглощения образца (а) и зависимость поглощения образца от угла поворота (б) для $\lambda=405\text{nm}$. 2–4 – разложение кривой 1 по Гауссу; 2–6 – разложение кривой 1 по Гауссу. Вставки – поверхностный заряд плазмонных мод с $n=3$, $m=0-3$. Стрелки указывают направления электрической составляющей электромагнитной волны

Из рис. 4, а видно, что кривая состоит из трех полос поглощения с максимумами при 0° , 90° и примерно 200° . Эти полосы могут быть связаны с плазмонными модами с индексами $n=3$ и $m=3, 0, 1$ и 2 [6]. Очевидно, что если бы наносфероиды серебра хаотически ориентировали, то угловая зависимость поглощения не имела бы никаких полос.

Аналогично, была построена угловая зависимость поглощения образца для источника с $\lambda=450\text{nm}$. Эта длина волны соответствует длинноволновой полосе плазмонного поглощения наносфероидов серебра. Разложение угловой зависимости поглощения по Гауссу показано на рис. 4, б и каждая полоса соответствует плазмонной моде с разными индексами [6].

Заключение. В данной работе было проведено формирование ориентированных наносфероидов серебра путем плавления упорядоченных стеклянных волокон. Полученный нанокомпозит обладает оптической анизотропией, включая дихроизмом и зависимостью поглощения от состояния поляризации излучения. Такой материал может использоваться в качестве анизотропного планарного волновода и поляризатора в нелинейной оптике, интегральной оптике и фотонике.

Литература

1. Hamaoka Y. et al. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass // Applied physics letters. – 1999. – V. 75. – № 12. – P. 1712–1714.
2. Shi L. et al. Superlens from metal-dielectric composites of nonspherical particles // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – № 4. – P. 045116.
3. Matsuda S., Yasuda Y., Ando S. Fabrication of Polyimide-Blend Thin Films Containing Uniformly Oriented Silver Nanorods and Their Use as Flexible, Linear Polarizers // Advanced Materials. – 2005. – V. 17. – № 18. – P. 2221–2224.
4. Bochkareva E.S. et al. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V. 403. – P. 1–6.
5. Obratsov P.A. et al. Formation of silver nanoparticles on the silicate glass surface after ion exchange // Physics of the solid state. – 2013. – V. 55. – № 6. – P. 1272–1278.
6. Klimov V.V. Nanoplasmonics. – Pan Stanford, Singapore, 2014.

УДК 548.4

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ
ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛНго З.Т.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Сидоров А.И.¹¹Университет ИТМО

В данной работе показаны результаты исследования особенностей свойств серебросодержащих фосфатных стекол методом рамановской спектроскопии. Были измерены и проанализированы спектры оптической плотности и комбинационного рассеяния. Проведено влияние ультрафиолетового и электронного облучения на спектры рамана.

Ключевые слова: серебросодержащие, рамановская спектроскопия, комбинационное рассеяние, ультрафиолетовое облучение, электронное облучение.

Введение. Фосфатные стекла с содержанием металла, обнаруженные в последние десятилетия, представляют собой множество технологических и оптических применений из-за их специфических свойств, таких как: большие коэффициенты теплового расширения, низкие температуры перехода, высокие теплопроводности и т.д. [1, 2].

Фосфатные стекла с содержанием серебра широко применяются в устройствах наноплазмоники для создания батарей, сенсоров и т.д.

Рамановская спектроскопия имеет значительные преимущества по сравнению с другими аналитическими методами. Потому что рамановская спектроскопия работает при рассеянном свете от образца, не при спектре поглощения образцом света. Поэтому рамановская спектроскопия не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения [3, 4].

Методика эксперимента. В данной работе стекла были изготовлены в Университете ИТМО в различных составах при разных условиях (таблица). Измерения поглощения и комбинационного рассеяния образца проводились на спектрофотометре Lambda 650 (Perkin-Elmer) и на спектрометре «renishaw». Измерение проводилось при комнатной температуре.

Таблица. Составы исследуемых образцов

Номер образца	Содержание компонентов, мол. %				Условие синтеза
	Ag ₂ O	Na ₂ O	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
1	30		12,5	57,5	Восстановительные
2		30	12,5	57,5	Восстановительные
3	30		12,5	57,5	Окислительные

Результаты. На рис. 1, а показаны спектры поглощения образца 1 с серебром до и после облучения УФ.

Рис. 1, а показывает, что УФ облучение приводит к уменьшению поглощения. Это объясняется тем, что нейтральные молекулярные кластеры серебра переходят в заряженные.

На спектре рамана образца 1 с серебром имеют следующие полосы: 235, 332, 372, 512, 695, 1010, 1091, 1148, 1215 см⁻¹. Две полосы на частотах 695 и 1148 см⁻¹ обусловлены симметричными колебаниями Р-О-Р и метафосфатных групп (PO₂)⁻. Полосы на частоте 1215, 1091 и 1010 см⁻¹ относятся асимметричным колебаниям (PO₂)⁻, (PO₃)²⁻ и в (PO₄)³⁻ [5]. Широкая полоса от 300 до 500 см⁻¹ соответствует изгибу колебания фосфатных тетраэдров.

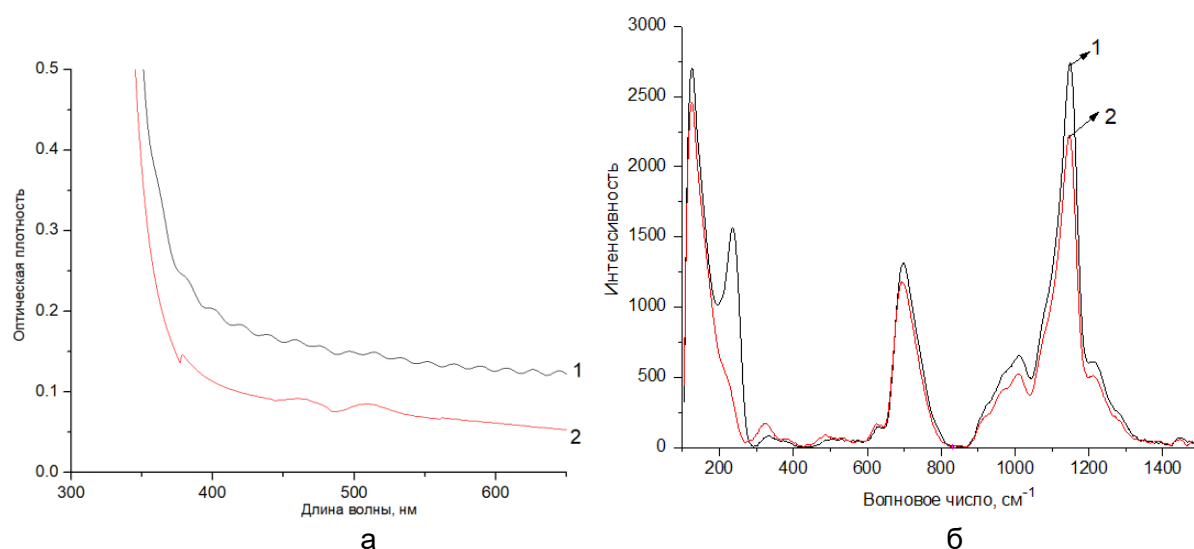


Рис. 1. Спектр поглощения (а) и рамановские спектры (б) образца 1: кривая 1 – до УФ облучения; кривая 2 – после УФ облучения

Рис. 1, б показывает влияние УФ облучения на рамановские спектры. После УФ облучения интенсивности полосы понижаются, но положения не меняются.

На рис. 2, а показаны спектры поглощения и рамановские спектры образца 2 до (кривая 1) и после (кривая 2) УФ облучения.

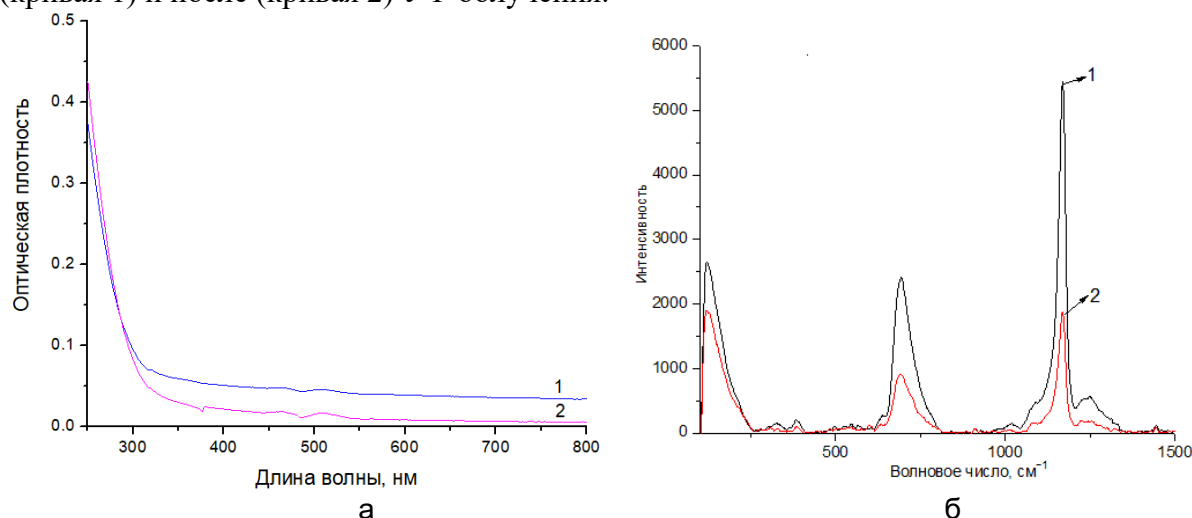


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и рамановские спектры (б) образца 2: кривая 1 – до УФ облучения; кривая 2 – после УФ облучения

Полученные спектры аналогичны как спектры для образца 1 с серебром. На рис. 2, а после УФ облучения поглощение в диапазоне от 300 до 800 нм понижается. Из рис. 2, б видно, что после УФ облучения положение максимумов полосы образца 2 без серебра не меняется, интенсивность максимумов понижается.

На рис. 3 показаны рамановские спектры образца 3 при разных областях облучения. Облучение электронами приводит к уменьшению интенсивности полос. При большой дозе облучения все полосы пропадают из спектра. Это объясняется образованием наночастиц серебра в области облучения.

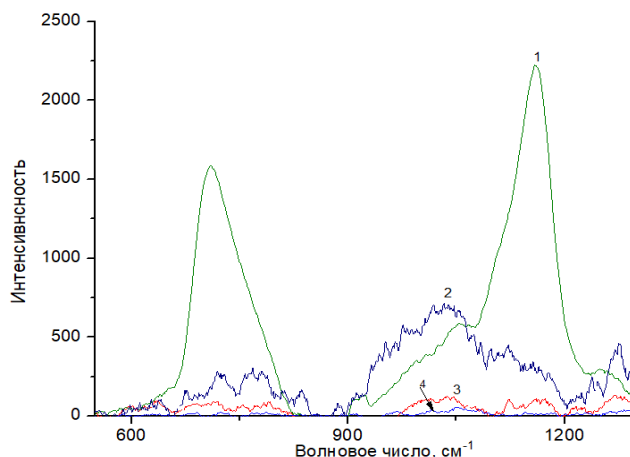


Рис. 3. Рамановские спектры образца 3 в разных областях облучения. Кривая 1 – исходный образец 3 с серебром; кривые 2–4 – области облучения электронами с дозой 5, 20, 30 мКл/ см⁻²

Заключение. В данной работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния образца с серебром и влияние внешнего воздействия на полученные спектры. После УФ облучения поглощение в видимой области понижается. Это обусловлено переходом от нейтральных молекулярных кластеров серебра в заряженные. При большой дозе электронного облучения все полосы пропадают из спектра, в области облучения формируются наночастицы серебра. УФ и электронное облучения приводят к разрыву мостиковой связи Р-О-Р.

Литература

1. Hudgens J.J. et al. Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. – 1998. – V. 223. – № 1-2. – P. 21–31.
2. Cozar O. et al. Raman spectroscopic study of some lead phosphate glasses with tungsten ions // *Journal of non-crystalline solids*. – 2006. – V. 352. – № 28-29. – P. 3121–3125.
3. Yadav A.K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // *Rsc Advances*. – 2015. – V. 5. – № 83. – P. 67583–67609.
4. Lyon L.A. et al. Raman spectroscopy // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – № 12. – P. 341–362.
5. Moustafa Y.M., El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. – 1998. – V. 240. – № 1-3. – P. 144–153.

УДК 53.08

ДИНАМИКА ЗАПУТАННЫХ МАТЕРИАЛЬНО-ВОЛНОВЫХ СОЛИТОНОВ В СИЛЬНО АСИММЕТРИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЯМАХ

Нго В.Т.¹, Царёв Д.В.¹

Научный руководитель – д.ф.-м.н. Алоджанц А.П.¹

¹Университет ИТМО

В настоящей работе исследуется динамика двух связанных солитонов в конденсате Бозе–Эйнштейна, помещенном в двухямный потенциал. Получены уравнения для параметров солитонов, таких как разность населенностей, разность фаз, расстояние между центрами масс солитонов и импульс их относительного движения. Проведено численное моделирование данных уравнений. Получены аналитические решения для предельного случая малоамплитудных осцилляций солитонов.

Ключевые слова: Бозе–Эйнштейновский конденсат, солитоны, квантовая запутанность, осцилляции Раби, W-потенциал.

Целью работы является изучение динамики связанных квантовых солитонов конденсата Бозе–Эйнштейна (БЭК), помещенного в потенциал, представленный двумя сильно асимметричными (сигарообразными) ловушками. Такие солитоны могут быть приготовлены как в атомных конденсатах [1], так и в иных конденсированных средах, например, в БЭК экситон-полярионов [2]. Ловушки вытянуты вдоль оси x , обеспечивая солитонам пространственную степень свободы. В предельном случае, такие ловушки могут представлять собой волноводные структуры, что потенциально позволит использовать данные солитоны для передачи информации.

На основе вариационного метода [3, 4] получены уравнения для динамики параметров солитонов:

$$\theta = \Lambda z - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} [(1 - z^2)I], \quad (1a)$$

$$z = \frac{1}{2} (1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial \theta}, \quad (1б)$$

$$\delta = \frac{1}{2\kappa} P + (1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial P}, \quad (1в)$$

$$P = -(1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial \delta}, \quad (1г)$$

где θ, z – разности фаз и населенностей солитонов; δ, P – расстояние между центрами масс солитонов и импульс их относительного движения; $\Lambda = u^2 N^2 / 16\kappa$ – основной параметр среды, определяющий различные динамические режимы солитонов; u – коэффициент нелинейности третьего порядка (керровского типа), описывающий притягивающее взаимодействие частиц в пределах одной ловушки; κ – коэффициент линейного туннельного взаимодействия частиц между ловушками; N – суммарное число частиц, населяющих два солитона (постоянная величина). Кроме того, в (1) присутствует функционал

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos[\theta + \frac{Px'}{2\sqrt{\kappa\Lambda}}] dx'}{\cosh[x' - z\sqrt{\kappa\Lambda}\delta] + \cosh[zx' - \sqrt{\kappa\Lambda}\delta]}. \quad (2)$$

С физической точки зрения особый интерес представляют малые осцилляции в параметрах солитонов, т.е. в предельном случае малой разности населенностей, $z \ll 1$. В этом случае система уравнений (1) значительно упрощается:

$$\theta = z(\Lambda + 2,42 \cos[\theta]), \quad (3a)$$

$$z = -\cos[\theta], \quad (3б)$$

$$\delta = \frac{1}{3} \delta(\Lambda - 3, 29 \cos[\theta]) \cos[\theta]. \quad (3в)$$

Численное моделирование уравнений (1) показало, что при начальных условиях $\theta(0) \approx 0$ и $\theta(0) \approx \pi$ фаза слабо отклоняется от начального значения, что позволяет дополнительно упростить уравнения (3). В дальнейшем эти два случая именуется синфазными и противофазными солитонами.

Для синфазных солитонов уравнения (3а) и (3б) описывают гармонические осцилляции с частотой $\omega_0 = \sqrt{2,42 + \Lambda}$, тогда как уравнение (3в) описывает гармонические осцилляции с частотой $\Omega_0 = \sqrt{\frac{1}{3}(3,29 - \Lambda)}$. Стоит отметить, что данные решения справедливы только для $\Lambda < 3,29$. В случае $\Lambda > 3,29$ $z(\tau)$ также осциллирует, однако $\delta(\tau)$ начинает нелинейно возрастать. В некоторый момент расстояние между солитонами становится слишком велико для туннельного обмена и $z(\tau)$ переходит в стационарный режим.

В случае противофазных солитонов также наблюдаются гармонические осцилляции, однако частоты оказываются иными: $\omega_\pi = \sqrt{2,42 - \Lambda}$, $\Omega_\pi = \sqrt{\frac{1}{3}(3,29 + \Lambda)}$.

Данное решение также справедливо не для всех Λ , а лишь для $\Lambda < 2,42$. При более высоких Λ используемое приближение становится неприменимым, поскольку, численное моделирование показало нелинейный рост разности фаз $\theta(\tau)$, в результате солитоны в данном режиме нельзя считать противофазными.

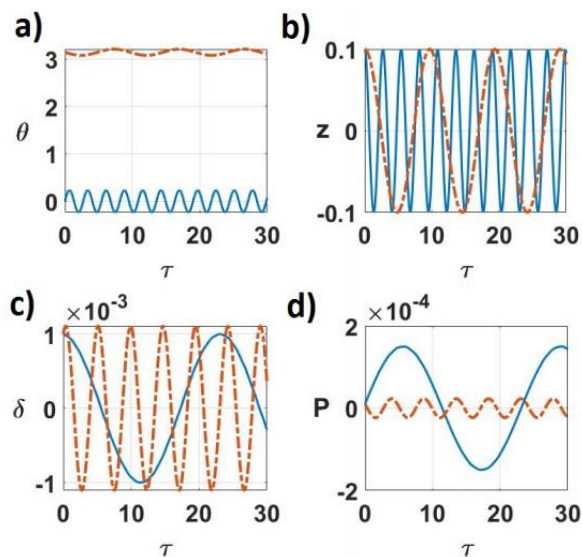


Рисунок. Результаты численного моделирования системы уравнений (2). Для синфазных солитонов (синяя сплошная линия) выбрано значение $\Lambda=3$, для противофазных солитонов (красная пунктирная линия) – $\Lambda=2$. Во всех случаях $\kappa = 0,02$, $\tau = 2\kappa t$ – безразмерное время

На рисунке приведены результаты численного моделирования уравнений (1) для синфазных (синяя сплошная линия) и противофазных (красная пунктирная линия) солитонов в области существования описанных аналитических решений. Сами аналитические решения на рисунке не приведены, поскольку они полностью накладываются на результаты моделирования.

Также численное моделирование показало, что синфазные солитоны с $\Lambda > 3,29$ также осциллируют разностями населенностей, однако в физическом пространстве

солитоны разбегаются с нелинейно возрастающей скоростью. В дальнейшем планируется изучить этот случай с точки зрения возможности передачи квантовой информации. В то же время противофазные солитоны с $\Lambda > 2,42$ на данном этапе не представляют практического интереса, поскольку в этом случае разность фаз солитонов стремительно возрастает, что приводит к нарушению приближения противофазных солитонов. В этом случае в физическом пространстве солитоны обладают сложной динамикой, не поддающейся анализу. В то же время $z(\tau)$ демонстрирует интересные динамические режимы, например самозахват, среднее значение $z(\tau)$ отлично от нуля, что говорит о запираии некоторой доли частиц в одной из ловушек [5]. Все это делает данный режим интересным для дальнейшего теоретического изучения.

Литература

1. Leggett A.J. Bose-Einstein condensation in the alkali gases: Some fundamental concepts // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – V. 73. – № 2. – P. 307.
2. Deng H., Haug H., Yamamoto Y. Exciton-polariton bose-einstein condensation // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – V. 82. – № 2. – P. 1489.
3. Strecker K.E. et al. Formation and propagation of matter-wave soliton trains // *Nature*. – 2002. – V. 417. – № 6885. – P. 150.
4. Khaykovich L. et al. Formation of a matter-wave bright soliton // *Science*. – 2002. – V. 296. – № 5571. – P. 1290–1293.
5. Raghavan S., Agrawal G.P. Switching and self-trapping dynamics of Bose-Einstein solitons // *Journal of Modern Optics*. – 2000. – V. 47. – № 7. – P. 1155–1169.

УДК 535.016

РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
С АТОМАМИ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛАНигматулин Ф.О.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., ст.н.с. Варганиян Т.А.¹¹Университет ИТМО

В работе теоретически рассмотрен плазмонный резонанс в сфероидальной металлической наночастице в присутствии резонансно поглощающей среды из атомарных паров щелочного металла. В рамках квазистатической модели рассчитаны спектры поглощения золотых плазмонных наночастиц, окруженных атомами натрия.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, металлические наночастицы, квазистатическая модель.

Введение. Характеристики плазмонного резонанса в металлической наночастице зависят от таких факторов, как диэлектрическая проницаемость металла, форма и размер частиц. Другим важным фактором, влияющим на плазмонный резонанс, является внешняя среда, в которую помещены частицы. Поэтому многие исследователи изучают взаимодействия плазмонов с атомами, молекулами, квантовыми точками и другими плазмонами. Так, например, в работе [1] авторы исследовали резонансы в системе, в которой поверхностный плазмон в тонком золотом слое взаимодействует с атомами рубидия. Аналогичные эксперименты проводились и по изучению резонансов в системах, в которых плазмон, локализованный в полости, взаимодействует с атомами окружения [2]. Для описания подобных плазмонно-атомных систем может быть применена осцилляторная модель, а для случая локализованных плазмонов – квазистатическая модель. В данной работе исследуются сфероидальные плазмонные наночастицы, взаимодействующие с атомарными парами щелочного металла.

Теоретическая модель. Малые размеры частицы по сравнению с длиной волны света позволяют использовать в расчетах квазистатическое приближение, в котором поле внутри частицы оказывается однородным. В то же время дисперсия диэлектрической проницаемости металла на оптических частотах должна быть учтена полностью. Поскольку ближнее поле плазмона быстро спадает на расстояниях, сравнимых с размерами наночастицы, с плазмонами взаимодействует относительно тонкий слой атомов окружения. Это позволяет рассмотреть модель эллипсоидальной наночастицы в оболочке из атомарных паров щелочного металла (рис. 1). Преимуществом квазистатической модели является возможность учета формы наночастиц и их взаимодействия с окружающими их атомами в рамках простых аналитических формул.

В квазистатическом дипольном приближении поляризуемость эллипсоидальной частицы в оболочке описывается следующей формулой:

$$\alpha_e = \frac{a_2 b_2 c_2}{3} \frac{\left((\varepsilon_2 - \varepsilon_{cp}) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (L_c^{(1)} - \beta L_c^{(2)}) \right] + \beta \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right)}{\left(\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (L_c^{(1)} - \beta L_c^{(2)}) \right] \left[\varepsilon_{cp} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_{cp}) L_c^{(2)} \right] + \beta L_c^{(2)} \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right)}, \quad (1)$$

где $\beta = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$; $L_c^{(k)}$ – геометрический фактор, определяемый следующим выражением:

$$L_c^{(k)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_k^2 + q) \sqrt{(a_k^2 + q)(b_k^2 + q)(c_k^2 + q)}}, \quad (2)$$

где $k=1, 2$ [3].

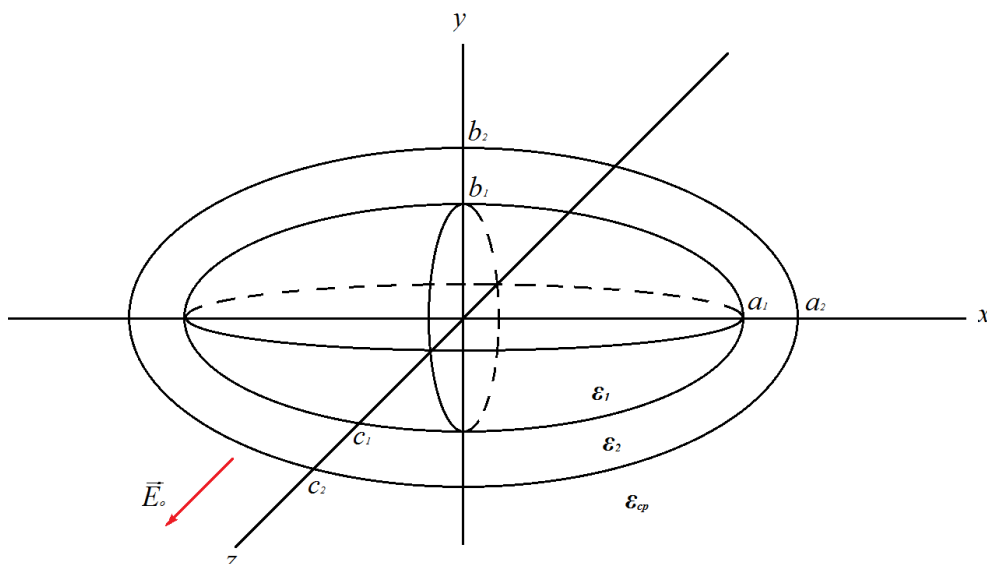


Рис. 1. Эллипсоидальная частица в оболочке во внешнем однородном электрическом поле

В данной работе значения диэлектрической проницаемости золота берутся из [4]. Диэлектрическая проницаемость атомарных паров щелочного металла для случая однородного уширения спектральных линий описывается формулой из классической теории дисперсии:

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma)}. \quad (3)$$

Постоянные в формуле (3) для натрия могут быть найдены в статье [5], а величина ω_p^2 оценена следующим образом:

$$\omega_p^2 = \frac{8\pi d^2 N \omega_0}{\hbar \varepsilon_0}, \quad (4)$$

где N – концентрация атомарных паров; d – дипольный момент соответствующего перехода. Концентрация паров натрия при различных температурах взята из [6].

Тепловое движение атомов приводит к доплеровскому уширению спектральных линий. Модель фойгтовского контура диэлектрической проницаемости позволяет учесть вклады однородного и доплеровского уширений. Предполагая, что распределение атомов по скоростям максвелловское, диэлектрическая проницаемость атомарных паров, будет иметь следующий вид:

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{4\pi d^2 N}{\hbar \varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega - \omega_0 - kv_y - i\gamma}{(\omega - \omega_0 - kv_y)^2 + \gamma^2} e^{-\frac{v_y^2}{v_t^2}} dv_y, \quad (5)$$

где v_t – тепловая скорость. Величина $\gamma_{ст}$ может быть рассчитана следующим образом [7]:

$$\gamma_{ст} = N \frac{2\pi d^2}{\hbar \varepsilon_0}. \quad (6)$$

Расчет поляризуемости по формуле (1) позволяет перейти к сечению поглощения света наночастицей, которое может быть определено по формуле [5]:

$$\sigma_n = 4\pi k \operatorname{Im} \alpha, \quad (7)$$

где k – модуль волнового вектора падающей на частицу волны. Рассеяние света частицами в данной работе не учитывается, поскольку в пределах применимости квазистатического приближения сечение рассеяния много меньше сечения поглощения.

Результаты. В работе были теоретически получены спектры поглощения золотых сфероидальных наночастиц, окруженных атомарными парами натрия для случаев лоренцовского (рис. 2) и фойгтовского (рис. 3) контуров диэлектрической проницаемости газа. Спектры поглощения были получены для различных температур атомарных паров. Частота плазмонного резонанса в сфероидальной наночастице зависит от эксцентриситета сфероида. Таким образом, изменяя отношение полуосей можно варьировать резонансную частоту. Данный факт используется в работе для совмещения плазмонного резонанса и резонанса в атомах щелочного металла.

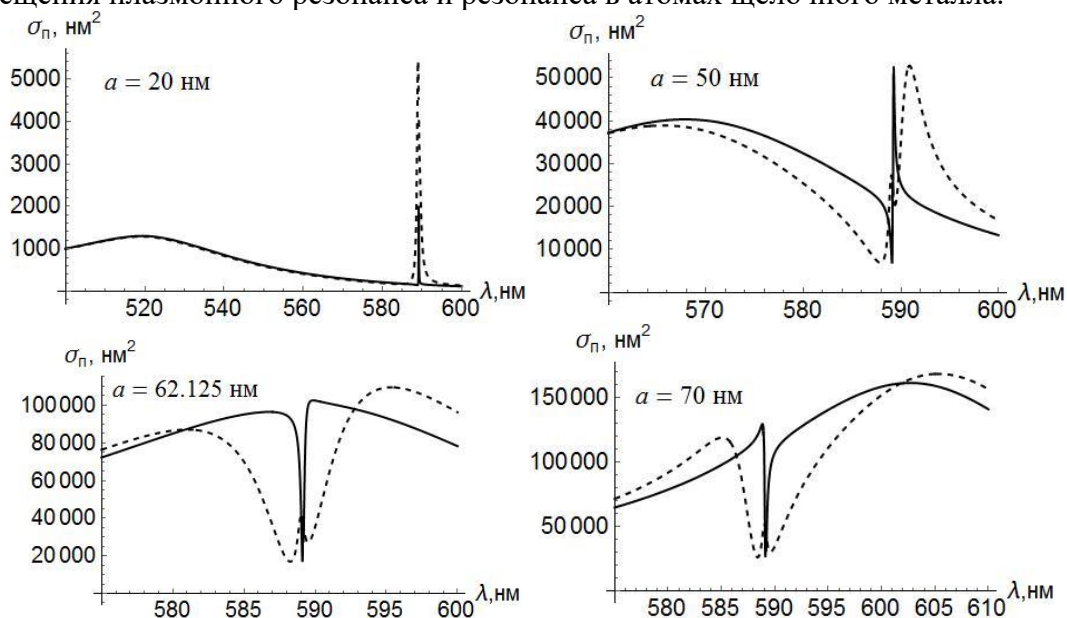


Рис. 2. Спектры поглощения золотых сфероидальных частиц, окруженных парами натрия при различной величине большой полуоси a ($b=10$ нм) в случае однородного уширения спектральной линии натрия. При $a=62,125$ нм плазмонный резонанс совпадает с резонансом в атомах Na. Сплошная линия – $T=850^\circ\text{K}$, пунктирная – $T=1100^\circ\text{K}$

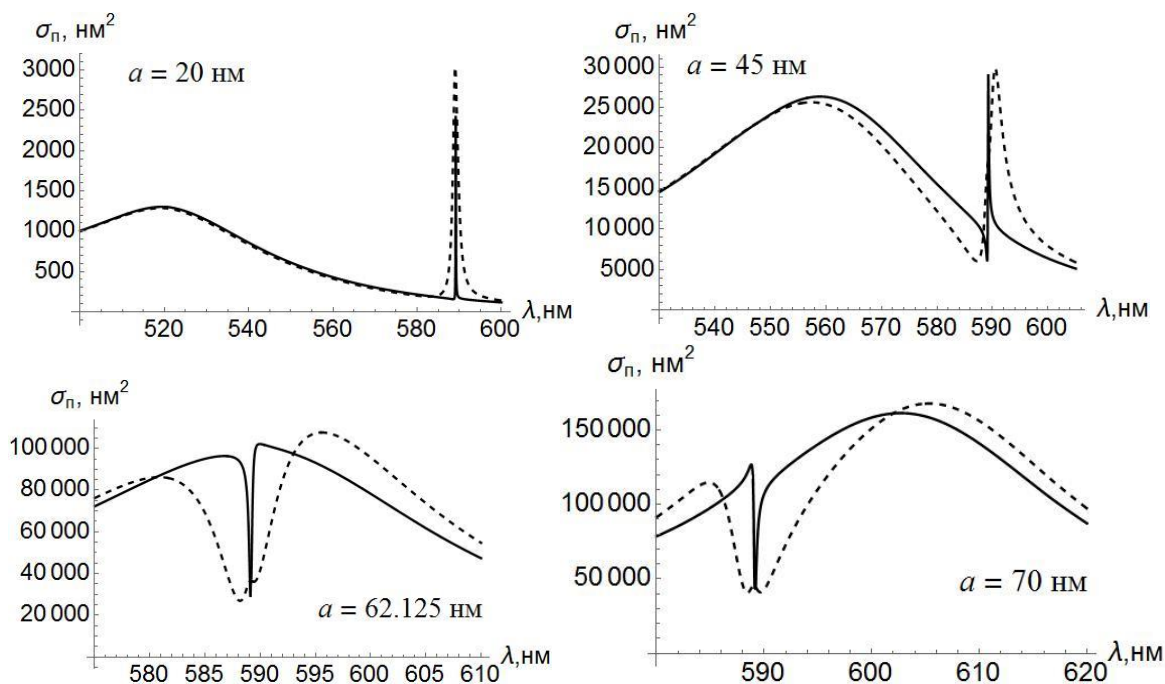


Рис. 3. Спектры поглощения золотых сфероидальных частиц, окруженных парами натрия при различной величине большой полуоси a ($b=10$ нм) в случае фойгтовского контура диэлектрической проницаемости. При $a=62,125$ нм плазмонный резонанс совпадает с резонансом в атомах Na. Сплошная линия – $T=850^\circ\text{K}$, пунктирная – $T=1100^\circ\text{K}$

Примечательно, что при увеличении большой полуоси пик поглощения, обусловленный поглощением атомарных паров, распадается на два пика, один из которых смещается в длинноволновую область относительно резонансной длины волны в атомах щелочного металла (для натрия – 589,158 нм) и уширяется при дальнейшем увеличении a . На рис. 4 приведен спектр поглощения вблизи резонанса в атомах натрия в случае однородного уширения при $a=30$ нм.

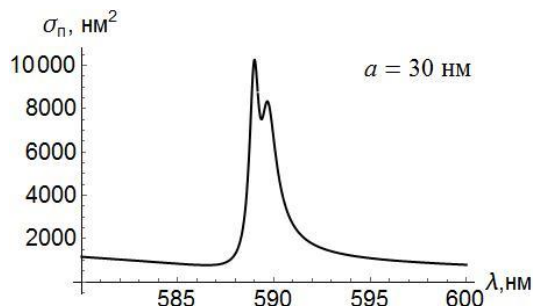


Рис. 4. Спектр поглощения вблизи резонансной длины волны в Na при однородном уширении. $T=1100^\circ\text{K}$. Плазмонный пик находится в коротковолновой области спектра вдали от резонанса в атомах Na

Механизм возникновения второго пика может быть объяснен возникновением плазмонного резонанса в полости, образованной «оболочкой» из паров натрия. Данный факт подтверждается расчетом спектра поглощения сферического слоя из атомарных паров без металлической частицы, на котором также наблюдается два пика вблизи резонанса в атомах.

По мере приближения плазмонного резонанса к резонансу в атомах взаимодействие между плазмоном и атомами усиливается, что иллюстрирует рис. 5, на котором представлено антипересечение резонансного перехода в атоме натрия с изменяющимся вследствие изменения формы наночастицы плазмонным резонансом.

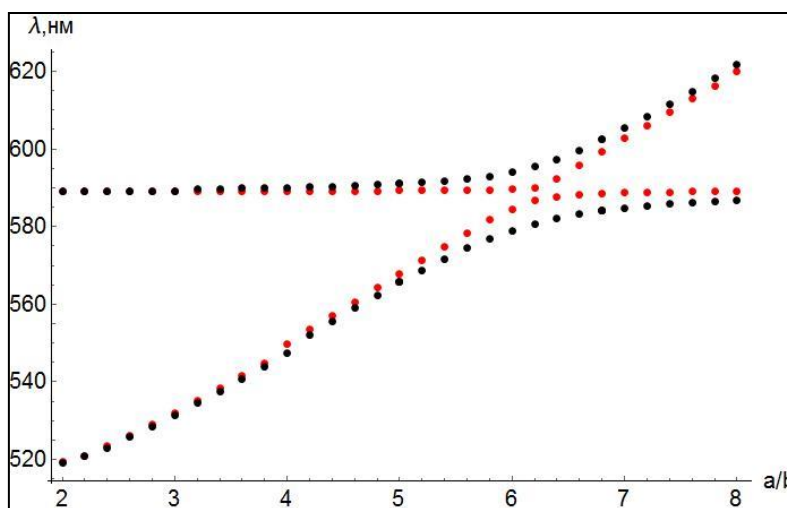


Рис. 5. Теоретическая зависимость резонансных длин волн наночастиц, окруженных атомарными парами натрия, от отношения полуосей сфероидальной наночастицы a/b при $T=850^\circ\text{K}$ (красные точки) и при $T=1100^\circ\text{K}$ (черные точки)

Заключение. Выполненные в рамках квазистатического приближения расчеты спектров поглощения золотых сфероидальных частиц, помещенных в атомарные пары натрия, позволяют сделать вывод о принципиальной возможности экспериментального наблюдения сильного взаимодействия между резонансными переходами в атомах щелочных металлов и локализованными в металлических наночастицах плазмонами.

Литература

1. Stern L., Grajower M., Levy U. Fano resonances and all-optical switching in a resonantly coupled plasmonic-atomic system // Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 4865.
2. Aljunid S.A. et al. Atomic response in the near-field of nanostructured plasmonic metamaterial // Nano letters. – 2016. – V. 16. – № 5. – P. 3137–3141.
3. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of light by small particles. – New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley-Interscience Publication John & Sons, 1983. – 530 p.
4. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Physical review B. – 1972. – V. 6. – № 12. – P. 4370.
5. Steck D.A. Sodium D Line Data. Theoretical Division (T-8). – Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 2000. – 29 p.
6. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – 397 с.
7. Vdovin Yu.A., Galitskii V.M. Dielectric constant of a gas of resonant atoms // Soviet physics JETP. – 1966. – V. 25. – P. 1345–1359.

УДК 548.4

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПРОЕКЦИОННОГО КАНАЛА ЛАЗЕРНОГО УРОВНЯ

Никитин М.М.¹Научный руководитель – д.т.н., профессор Коняхин И.А.¹¹Университет ИТМО

В работе рассмотрены варианты структуры проекционного канала лазерного уровня и способы построения лазерного растра, представляющего собой заданное количество параллельных линий. Также приведен способ расчета углов отклонения лазерного пучка, для получения заданного растра, рассмотрена модель блока цилиндрических призм, позволяющая избежать нарушения гомоцентричности пучка лучей и модель одиночной цилиндрической призмы, позволяющая получить заданный растр при нарушении гомоцентричности пучка лучей.

Ключевые слова: цилиндрическая призма, лазерный растр, лазерный уровень, плоскопараллельная пластина, гомоцентричность пучка.

Введение. В данный момент в строительстве и при ремонтных или отделочных работах часто используются лазерные уровни, проецирующие либо перекрестие, либо линию. При этом их разделяют на позиционные (которые сразу проецируют перекрестие или линию) и ротационные (в которых проецируется точка, но с помощью вращательного движения лазерного модуля создается линия). Однако, при обзоре рынка данных уровней не было найдено прибора, который мог бы проецировать лазерный растр, представляющий собой m параллельных линий, расположенных на равном удалении друг от друга.

Целью работы является рассмотрение вариантов структуры оптического канала прибора, проецирующего m параллельных лазерных линий, расположенных на равном удалении друг от друга.

Модель. Рассматривается следующая задача – необходимо создать лазерный растр – представляющий собой линии, которые равноудалены друг от друга. Для таких целей можно использовать два акустооптических дефлектора расположенных в перпендикулярных плоскостях, как это рассмотрено в [1], или двухосевое зеркало микроэлектромеханической системы (МЭМС), способное перемещать лазерный луч в двух перпендикулярных направлениях, но их стоимость довольно велика, поэтому, можно использовать одноосевое зеркало и следующую схему, представленную на рис. 1.

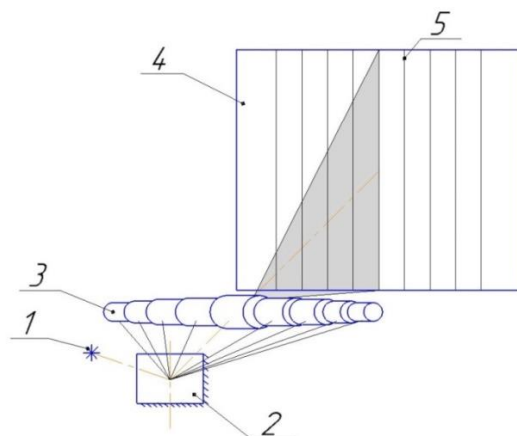


Рис. 1. Схема формирования лазерного растра: 1 – плоскость расположения лазера; 2 – зеркало МЭМС; 3 – блок цилиндрических призм; 4 – экран; 5 – лазерный растр

Лазерный луч, падая на зеркало МЭМС отклоняется им в m направлениях (на рис. 2: $m=9$), после этого лучи попадают на блок цилиндрических призм

предназначенный, для создания лазерных линий, далее, линии проецируются на экран. Регулируя отклонение луча зеркалом МЭМС и режим работы лазера можно добиться необходимого лазерного раstra.

Рассмотрим цилиндрическую призму: в сечении параллельном торцам она представляет собой – линзу шар, а в перпендикулярном сечении – плоскопараллельную пластину. Как известно плоскопараллельная пластина вносит смещение [2], поэтому положение изображения A' точечного источника A не совпадает с положением самого источника, что представлено на рис. 2.

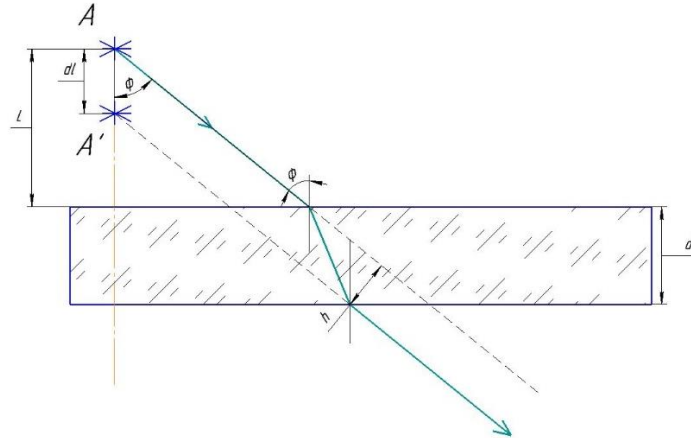


Рис. 2. Прохождение света через плоскопараллельную пластину

На рис. 2 A' – является мнимым центром пучка лучей, падающих на пластину под углом φ ; d – толщина пластины; h – вносимое смещение; L – расстояние от источника до пластины; dl – смещение изображения источника вдоль оси AA' . Уравнение смещения h имеет вид:

$$h = d \sin \varphi \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \varphi}{n^2 - \sin^2 \varphi}} \right), \quad (1)$$

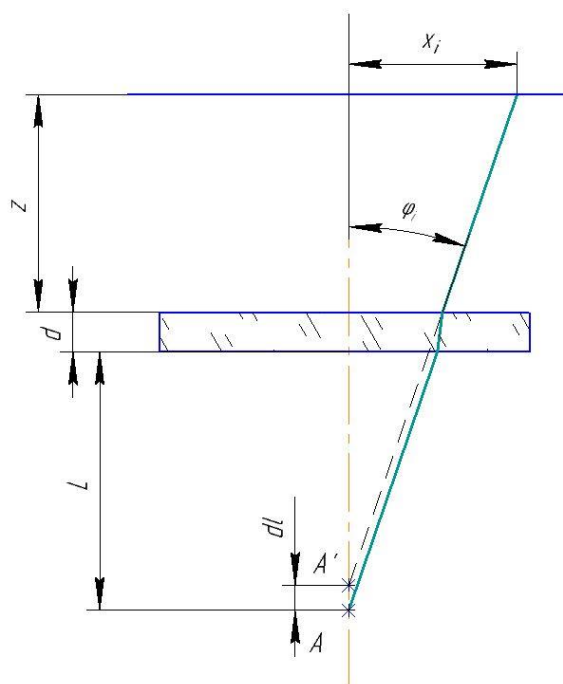
Очевидно, что смещение вдоль оси:

$$dl = \frac{h}{\sin \varphi} = d \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \varphi}{n^2 - \sin^2 \varphi}} \right). \quad (2)$$

Как видно из данного соотношения, для лучей, имеющих разный угол падения смещение в пластине разное (при одинаковой толщине). Практически это означает, что лучи, выпущенные под разными углами φ не сойдутся в одной точке – т.е., будут иметь разные мнимые центры, таким образом, при прохождении через плоскопараллельную пластину пучок прекращает быть гомоцентричным. Чтобы избежать этого, необходимо, задаваясь одним и тем же смещением dl для разных углов падения φ рассчитать толщину пластины:

$$d = \frac{dl}{1 - \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \varphi}{n^2 - \sin^2 \varphi}}}. \quad (3)$$

Результаты. Рассмотрим следующую задачу: расстояние от второй поверхности плоскопараллельной пластины до экрана $z=4$ м, шаг лазерных линий $x=0,2$ м, количество линий в растре $m=15$, смещение $dl=0,001$, призма выполнена из стекла К8 ($n=1,51872$) и ее диаметр (толщина плоскопараллельной пластины) $d=0,003$ м и находится на расстоянии $L=0,1$ м рис. 3.

Рис. 3. Построение i -той лазерной полосы

Рассчитаем углы φ_i под которыми необходимо пустить пучок света для получения лазерного растра с шагом линий x , при этом расстояние от линии до оси x_i находится как:

$$x_i = ix, \quad (4)$$

где i – номер линии начиная с нуля (соответствует центральной линии).

Не трудно заметить, что:

$$\varphi_i = \arctan\left(\frac{x_i}{z + L + d - dl}\right). \quad (5)$$

Таким образом моделируется пучок лучей, исходящий из A' при отсутствии плоскопараллельной пластины, однако при ее внесении картина останется такой-же если A' – является изображением центра пучка лучей A смещенным на dl . Так как поставленная задача является симметричной относительно оси AA' будем рассматривать лишь одну часть растра (например, правую), содержащую 7 линий (не считая центральную), для которых по (5) находятся углы падения φ_i и по (3) диаметры d_i цилиндрических призм, которые также являются толщинами плоскопараллельных пластин, результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения толщин, и углов, рассчитанные для 7-ми линий

i	0	1	2	3	4	5	6	7
$\varphi_i, ^\circ$	0	2,791	5,569	8,322	11,036	13,701	16,306	18,845
$d_i, \text{мм}$	3	2,924	2,913	2,894	2,869	2,838	2,802	2,760

Как видно из табл. 1 диаметры цилиндрических призм уменьшаются с увеличением угла, но, так как расстояние L от центра пучка A до плоскопараллельной пластины неизменно, это означает, что призмы не могут иметь одну ось, однако, они должны иметь одну образующую (общую для всех цилиндров) как это показано на рис. 4.



Рис. 4. Вид блока цилиндрических призм

Стоит учесть, что на рисунке не отражены реальные размеры диаметров, так как разница между ними мала, вследствие чего терялось бы наглядность. Также, стоит учитывать, что при прохождении реальных лучей, длина цилиндров может оказаться меньше диаметра пучка, что повлечет за собой неправильное проецирование раstra. Если рассматривать технологию изготовления данной детали, окажется, что требуется высокоточный станок, способный изготовить цилиндрические призмы с погрешностью диаметра порядка нескольких микрометров, а для сборки требуется разработка отдельной технологии приклеивания данных призм, таким образом, как показано на рис. 4.

Для того, чтобы избежать значительных затрат на производство данного призмного блока рассмотрим случай, когда вместо него используется одиночная цилиндрическая призма с диаметром (соответствующим толщине плоскопараллельной пластины) $d=3$ мм рис. 5.

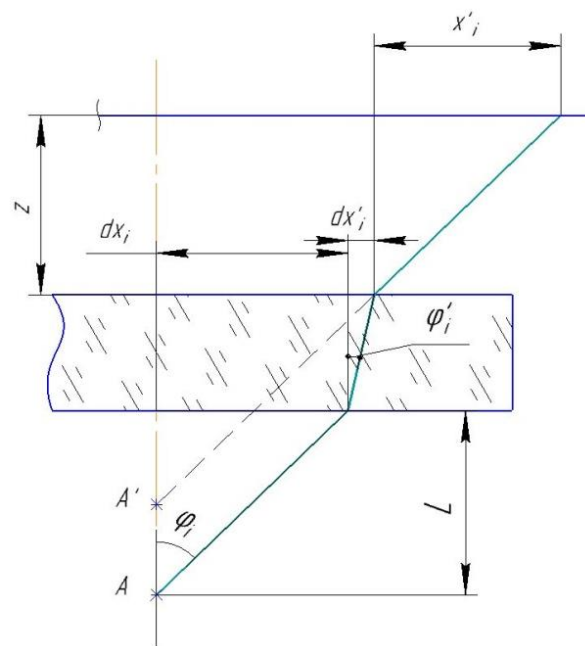


Рис. 5. Построение лазерного раstra при использовании одиночной цилиндрической призмы

Очевидно, что:

$$dx_i = L \tan(\varphi_i). \quad (6)$$

Из закона Снеллиуса [3] находится угол преломления:

$$\varphi'_i = \arcsin\left(\frac{\sin(\varphi_i)}{n}\right), \quad (7)$$

где φ'_i – угол преломления i -той линии. Теперь можно найти dx'_i согласно:

$$dx'_i = \tan(\varphi'_i) d. \quad (8)$$

А расстояние x'_i между вышедшей из цилиндрической призмы линией и ее проекцией на экране:

$$x'_i = \tan(\varphi_i) z. \quad (9)$$

Тогда, погрешность проецирования получившегося лазерного раstra можно найти как:

$$\Delta x_i = x_i - (dx_i + dx'_i + x'_i), \quad (10)$$

где x_i – расстояние от оси до i -той лазерной линии при использовании блока призм, а выражение в скобках равно расстоянию от оси до i -той лазерной линии при использовании одиночной цилиндрической призмы. Результаты вычисления погрешности проецирования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Погрешность проецирования лазерного растра

i	0	1	2	3	4	5	6	7
Δx_i , мкм	0	1,2	2,9	5,3	8,9	13,9	20,7	29,6

Судя по полученным значениям погрешности, можно с уверенностью сказать, что растр, спроецированный с помощью одиночной цилиндрической призмы, визуально не будет отличаться от растра, спроецированного с помощью блока цилиндрических призм. Так как погрешность проецирования много меньше ширины лазерной линии (при диаметре выходного пучка 1 мм, угловой расходимости 1,2 мрад и дистанции 4 м) которая составляет порядка 5,7 мм.

Заключение. В работе рассмотрен вариант структуры проекционного канала лазерного уровня с использованием блока цилиндрических призм и одиночной цилиндрической призмы, приведена методика расчета углов отклонения лазерного пучка, для получения растра, состоящего из определенного количества параллельных полос, находящихся друг от друга на одинаковом расстоянии (в работе количество полос равно 15, а расстояние между ними – 20 см). Также доказана нецелесообразность создания рассчитанного блока цилиндрических призм в связи с тем, что погрешность проецирования при использовании одиночной призмы настолько мала, что визуально эти растры не отличаются.

Литература

1. Способ формирования информационного поля лазерной системы телеориентации: пат. 2383896 Рос. Федерация : МПК⁷ G 01 S 1/70 / Головков О.Д., Колесников С.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное гос. унитарное предприятие «Государственный Рязанский приборный завод». – № 2008139712/09; заявл. 08.10.2008; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 7. – 8 с.
2. Цуканова Г.И. Прикладная оптика. Часть 1: конспект лекций.– СПб.: НИУ ИТМО, 2008. – 108 с.
3. Заказнов Н.П., Кирюшин С.И., Кузичев В.И. Теория оптических систем: учеб. пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1992. – 448 с.

УДК 535.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ AgInS**Осипова В.А.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Баранов А.В.¹**¹Университет ИТМО

Данная работа посвящена исследованию оптических свойств квантовых точек состава Ag-In-S. В качестве исследуемых объектов были выбраны ядра квантовых точек AgInS и ядра AgInS, покрытые оболочкой ZnS. Образцы были исследованы при помощи абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, а также спектроскопии магнитного кругового дихроизма.

Ключевые слова: оптика, тройные квантовые точки, структура энергетических уровней, люминесценция, времена затухания люминесценции, круговой дихроизм, магнитно-круговой дихроизм.

Введение. Квантовые точки (КТ) – полупроводниковые наночастицы, в которых электроны ограничены по всем трем измерениям. Энергетический спектр КТ дискретен, как в атомах, поэтому квантовые точки называют «искусственными атомами». КТ обладают уникальными свойствами, такими как:

- широкий спектр поглощения с высокими значениями коэффициента молярной экстинкции;
- возможность управлять длиной волны флуоресценции, изменяя размеры КТ, благодаря эффекту размерного квантования энергии;
- высокая фотостабильность;
- возможность модификации поверхности КТ различными функциональными молекулами.

В перспективе КТ пригодны для технологического применения в различных областях, таких как биомедицинская маркировка, светодиоды, солнечные элементы, лазеры и датчики. Такие точки, как CdSe и PbS, являются перспективными материалами благодаря хорошо изученным химическим свойствам и методикам изготовления [1, 2]. Однако, несмотря на их привлекательные оптические свойства, внутренняя токсичность кадмия и свинца оставляет сомнение в будущем использовании данных КТ для биоизображения или, с учетом последних экологических норм [3], для LED-технологий.

Потенциальным кандидатом на замену CdSe и PbS являются КТ тройных соединений, таких как AgInS₂ (AIS) благодаря отсутствию в них токсичных тяжелых металлов. Данные КТ имеют потенциал в применении к светоизлучающим устройствам и биомедицинской маркировке, поскольку их излучение может находиться в ближней инфракрасной области видимости. В частном случае биологической маркировки *in vivo*, требуется поглощение и излучения нанокристаллов в ближнем инфракрасном спектральном окне 650–900 нм, чтобы минимизировать поглощение/рассеяние света молекулами, относящимися к биологическим системам (вода, гемоглобин, оксигемоглобин). К другим важным особенностям AIS относятся длительные времена затухания, порядка нескольких сотен наносекунд и значительный стоксов сдвиг (0,5–0,6 эВ).

Целью работы стал синтез КТ тройного состава Ag-In-S и характеристика их оптических свойств до и после выращивания оболочки ZnS. Особое внимание было уделено исследованию энергетической структуры данных КТ методом магнитного кругового дихроизма (МКД). Полученные результаты наглядно демонстрируют, что выращивание оболочки приводит к уменьшению вклада дефектной люминесценции, при этом по спектрам поглощения, возбуждения люминесценции и МКД смещения электронных уровней не наблюдается, что указывает на локализацию экситона в ядре КТ.

Синтез образцов. Образцы гидрофобных КТ AgInS и AgInS/ZnS были синтезированы по методике, описанной Grzegorz Gabka и др. [4].

Оборудование. Спектры поглощения КТ AgInS и AgInS/ZnS были зарегистрированы с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu). Спектры люминесценции для данных образцов были получены на спектрофлуориметре «Cary Eclipse» (Cary). Регистрация времен затухания люминесценции данных квантовых точек была проведена с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant). Спектры кругового дихроизма были получены на приборе JASCO J-1500. Измерение спектров магнитного кругового дихроизма происходило при помощи этой же установки, чей функционал расширен приставкой MCD-581, позволяющей производить измерения в постоянном (1,6 Т) магнитном поле.

Оценка квантового выхода люминесценции. Оценка квантового выхода люминесценции КТ AgInS и AgInS/ZnS была проведена по сравнительному методу с использованием Родамина 6G в качестве эталона [5]. Квантовый выход люминесценции был определен следующим образом:

$$\Phi = \Phi_R \frac{I D_R n^2}{I_R D n_R^2},$$

где I – интегральная интенсивность люминесценции; D – оптическая плотность на длине волны возбуждения; n – показатель преломления растворителя.

Индекс R относится к параметрам эталонного образца, которым в нашем случае выступает раствор родамина 6G с квантовым выходом люминесценции 96% в этаноле. Измерения проходили при концентрации, при которой оптическая плотность не превышала значения 0,1.

Характеризация образцов. На рис. 1 продемонстрированы спектры поглощения ядер КТ AgInS и ядер, покрытых оболочкой AgInS/ZnS. В случае безоболочных КТ в районе 575 нм наблюдается не ярко выраженный широкий пик. В случае КТ AgInS/ZnS(Н14) пик находился на 576 нм, т.е. наблюдается небольшой сдвиг разницей 1 нм.

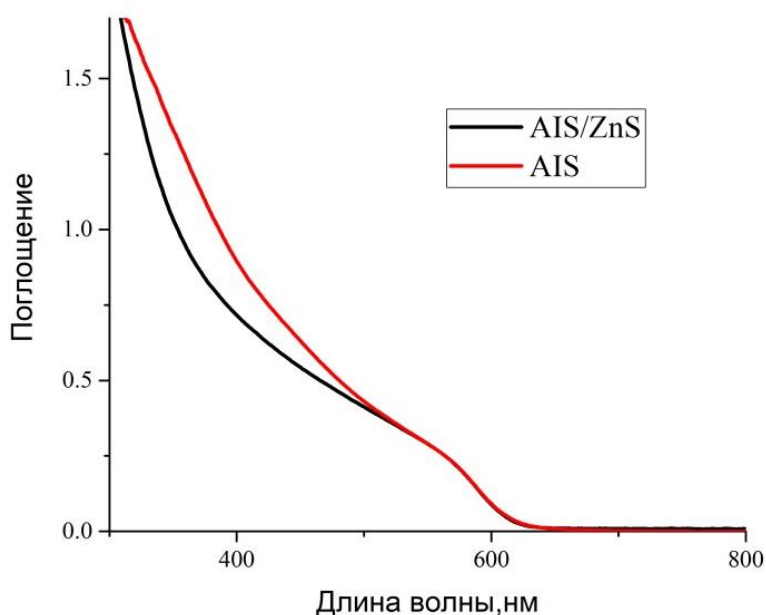


Рис. 1. Спектры поглощения AIS –ядер и AIS/ZnS

Результаты. На рис. 2, а представлены спектры люминесценции квантовых точек AgInS и AgInS/ZnS в хлороформе, зарегистрированные при различных длинах волн возбуждения. Более узкая полоса в области от 550 до 650 нм с максимумом в 613 нм относится к экситонной люминесценции точек, более широкая полоса, в районе от 675 до 800 нм относится к люминесценции поверхностных дефектов.

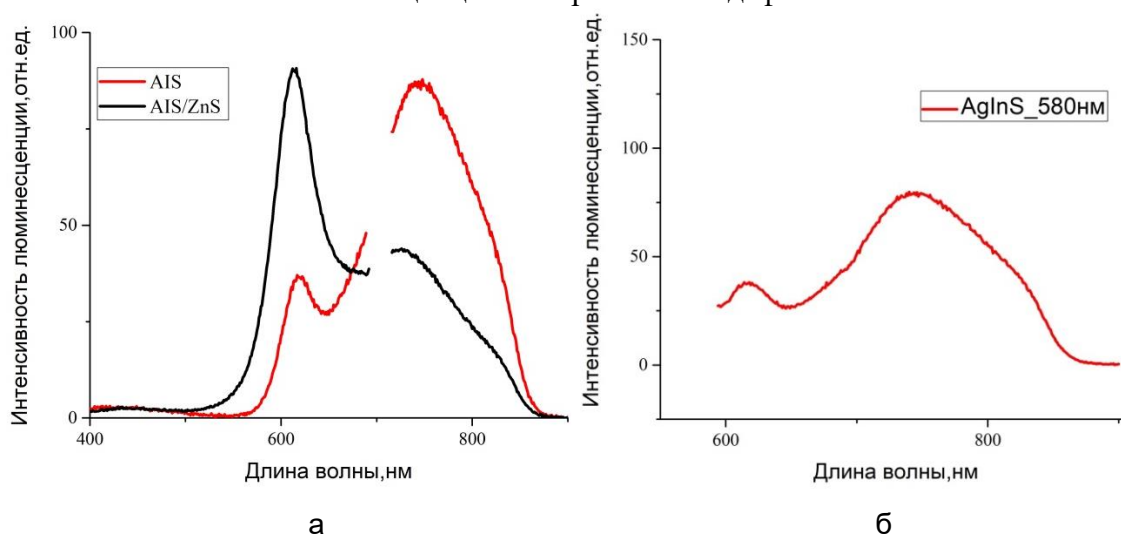


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ AIS-ядер и AIS/ZnS в хлороформе, длина волны возбуждения 350 нм (а) и спектр люминесценции КТ AIS-ядер, длина волны возбуждения 580 нм (б)

В случае безоболочных квантовых точек более узкая полоса в области от 575 до 630 нм с максимумом в 618 нм относится к экситонной люминесценции точек, более широкая полоса частично разрешена на две полосы, в районе от 650 до 875 нм относится к люминесценции поверхностных дефектов. Особенно четко это видно при возбуждении на 580 нм на рис. 2, б.

На спектрах возбуждения на рис. 3 не наблюдаются смещения пиков в какую-либо область с увеличением или уменьшением длины волны. Это свидетельствует о принадлежности всех пиков, в которых осуществлялась регистрация, к одному и тому же типу излучающих центров.

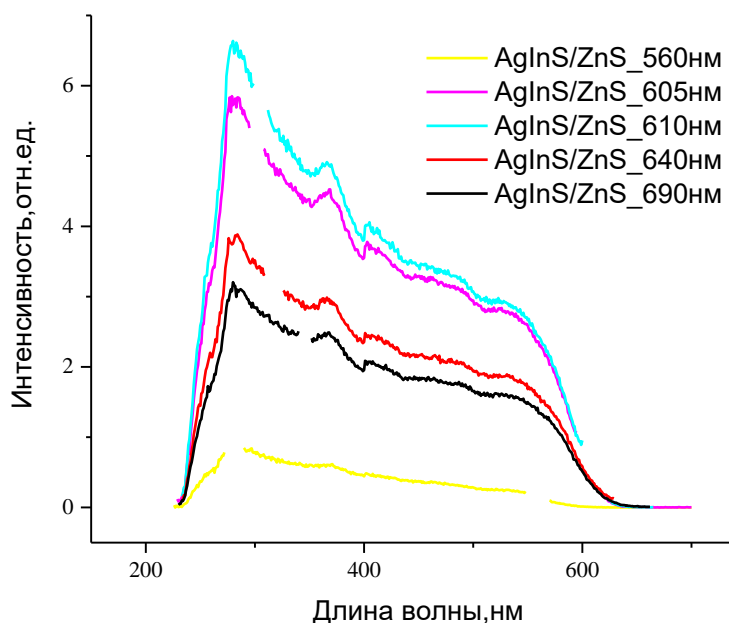


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции при различных длинах волн регистрации

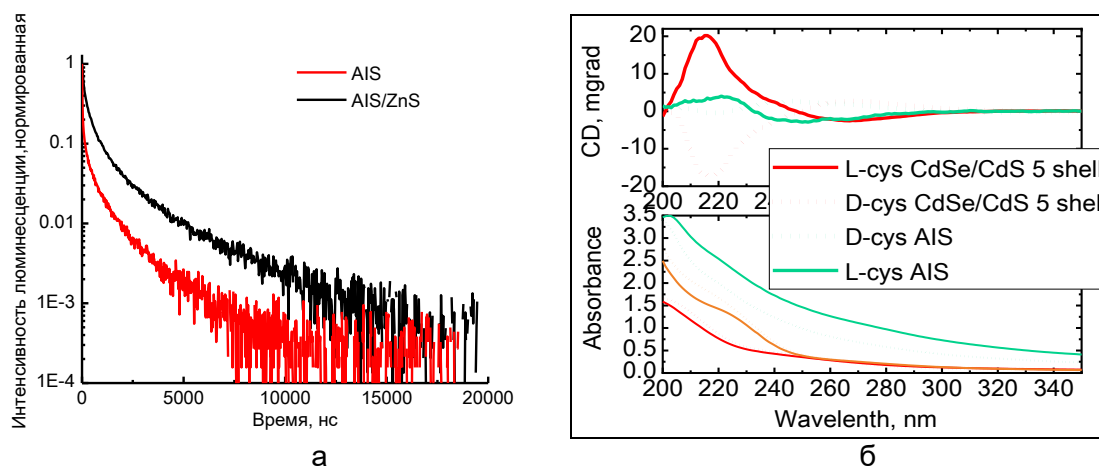


Рис. 4. График времен затухания люминесценции AIS-ядер и AIS/ZnS (а); спектры кругового дихроизма AIS-ядер и CdSe/CdS с оболочкой из пяти слоев (б)

На рис. 4, а представлено затухание люминесценции в области 430–780 нм. Полученные времена затухания, численно приведенные в таблице, измеряемые порядком нескольких сотен наносекунд подтверждают принадлежность исследуемых образцов к типу тройных точек на основе AgInS [6].

Таблица. Численные данные, полученные при обработке спектров

Образец	Положение пика ФЛ1, нм	Полуширина пика ФЛ1, нм (eV)	Положение пика ФЛ2, нм	Полуширина пика ФЛ2, нм (eV)	Квантовый выход ФЛ	Тау-среднее, без фильтра, нс
AIS	617	54 (0,168)	734	150 (0,310)	2%	385
AIS/ZnS	613	50 (0,162)	711	140 (0,310)	1%	700

На рис. 4, б представлен спектр кругового дихроизма КТ CdSe/CdS с пятью слоями оболочки и КТ AIS. Характер спектров кругового дихроизма существенно различается для точек на основе CdSe и AgInS. Это говорит о том, что молекулы цистеина в указанных двух случаях, скорее всего, имеют разную конформацию. Т.е. различие в составах КТ приводит к совершенно другому способу связывания молекул с поверхностью КТ.

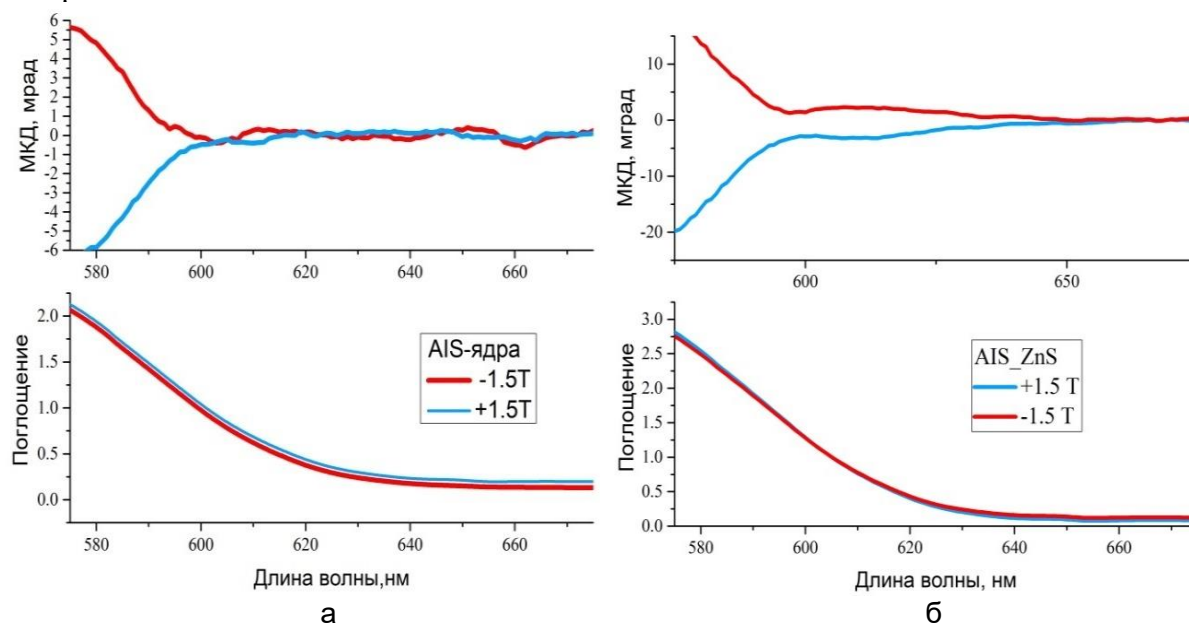


Рис. 5. Спектр МКД AIS и спектр поглощения AIS (а) и спектр МКД AIS/ZnS и спектр поглощения AIS/ZnS (б)

На рис. 5, б в спектре МКД КТ AIS/ZnS виден экситонный пик (610–620 нм). Отображения каких-либо пиков в дефектной области не наблюдается, скорее всего, из-за низкой оптической плотности образца. В случае безоболочных КТ область в районе 605–620 нм приходится на экситонный пик. Дефектные пики также отсутствуют, как и в случае КТ с оболочкой. В таблице приведены численные параметры, полученные при обработке спектров люминесценции.

Заключение. Таким образом, осуществлен синтез КТ тройного состава Ag-In-S и проведена характеристика их оптических свойств до и после выращивания оболочки ZnS. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что наращивание оболочки ZnS приводит к уменьшению интенсивности дефектной люминесценции, при этом, если судить по спектрам поглощения, возбуждения люминесценции и МКД смещение электронных уровней не наблюдается. Данный факт указывает на то, что наблюдаемые в этих спектрах возбужденные состояния локализованы в ядре КТ. Также в данной работе нашли подтверждение данные других научных групп о длительных временах затухания люминесценции КТ Ag-In-S и большом стоксовом сдвиге [7–11].

Литература

1. Pan H. et al. Noninvasive visualization of respiratory viral infection using bioorthogonal conjugated near-infrared-emitting quantum dots // *ACS nano*. – 2014. – V. 8. – № 6. – P. 5468–5477.
2. Hines M.A., Scholes G.D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – № 21. – P. 1844–1849.
3. Положение о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании (утв. постановлением Правительства РФ от 24 июля 2000 г. № 554).
4. Gabka G. et al. Luminophores of tunable colors from ternary Ag-In-S and quaternary Ag-In-Zn-S nanocrystals covering the visible to near-infrared spectral range // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – № 2. – P. 1217–1228.
5. Kubin R.F., Fletcher A.N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // *Journal of Luminescence*. – 1982. – V. 27. – № 4. – P. 455–462.
6. Mao B. et al. Synthesis and photophysical properties of ternary I-III-VI AgInS₂ nanocrystals: intrinsic versus surface states // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 18. – P. 8945–8954.
7. Omata T., Nose K., Otsuka-Yao-Matsuo S. Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI 2 semiconductor nanocrystals // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – № 7. – P. 073106.
8. Zheng Y., Zou Y., Jiang J. Synthesis of Gd-doped CuInS₂ quantum dots exhibiting photoluminescence and high longitudinal relaxivity // *Materials Letters*. – 2016. – V. 168. – P. 86–89.
9. Luo J. et al. Highly efficient core-shell CuInS₂-Mn doped CdS quantum dot sensitized solar cells // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – № 37. – P. 3881–3883.
10. Li L. et al. Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – № 12. – P. 2422–2429.
11. Kim H. et al. Characteristics of CuInS₂/ZnS quantum dots and its application on LED // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 326. – № 1. – P. 90–93.

УДК 544.03

**ПРИРОДА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИМОЧЕВИНАХ, ИЗУЧЕННАЯ МЕТОДОМ
ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**Останин С.А.¹Научный руководитель – д.хим.н., профессор Зуев В.В.¹¹Университет ИТМО

В работе было изучено прототропное поведение анилин, циклогексиламин и бутил замещенных мочевины с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при различных температурах в различных растворителях. Возникновение сильных водородных связей в структуре соединений обусловлено π -электронной делокализацией, что подтверждает концепцию Гилли о резонансных водородных связях.

Ключевые слова: спектроскопия ядерного магнитного резонанса, полимочевины, водородные связи, спин-спиновое взаимодействие, изомеризация, каталитическая активность.

В наши дни в органическом и полимерном синтезе широко используются органические катализаторы на основе водородных связей. Большой вклад в последние годы вносят высокоактивные системы катализаторов на основе мочевины. Понимание механизма каталитической активности этого класса соединений очень важно для решения обширного круга научно-технических проблем не только в химии, но и в медицине, биологии, физике и материаловедении.

Цель работы: выяснить, каким образом формируются водородные связи, и как осуществляется протонный обмен в циклоалифатических мочевиновых соединениях.

Значения $^4J_{\text{NH}}$ через 4 и 5 связей в насыщенных органических молекулах с открытой цепью оказываются, как правило, очень малыми. Обычно они не превышают долей герца. Для того чтобы измерять их, необходимо предпринимать специальные меры для получения спектров высокого качества. В частности, как правило, приходится проводить обезгаживание образца и особенно тщательно настраивать однородность поля, а также, проводить измерения при различных температурах для более качественного отнесения сигналов [1]. В свою очередь такие константы могут достигать значительной величины в насыщенных циклических и полициклических соединениях с жесткой геометрией.

Для проведения исследования были изготовлены образцы – полимочевины на основе гидрированного метиленидифенилдиизоцианата (H_{12} МДИ) с различными концевыми фрагментами: анилином, циклогексиламином и *n*-бутиламином. Соединения (рис. 1) легко получали обычным смешиванием.

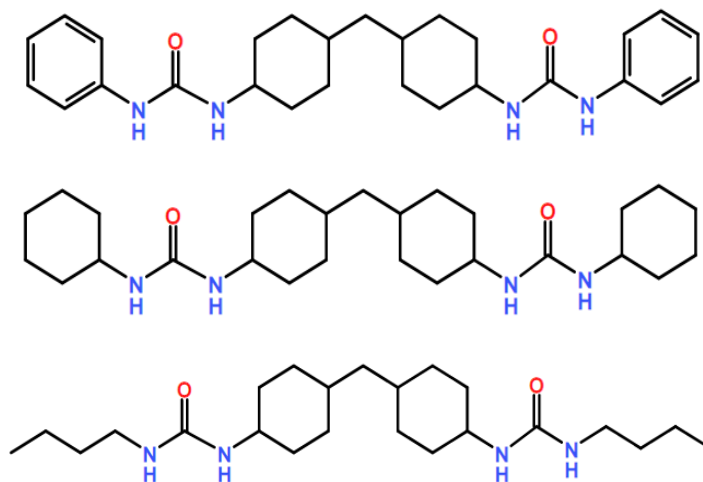


Рис. 1. Исследованные соединения

Соединения для исследования были выбраны так, чтобы охватить все факторы, имеющие влияние на прототропное поведение мочевины. Важной задачей было использование ароматического и циклоалифатического кольца. Также из источников известно, что наличие алифатического хвоста вводит гидрофобные взаимодействия в исследуемые соединения и может стимулировать агрегацию молекул в различных растворителях. Полученные вещества являлись довольно грязными, поэтому требовалась многочисленная очистка в виде фильтрации и перекристаллизации. В итоге было получено количество вещества, достаточное для проведения анализа.

Как выяснилось в дальнейшем, промышленный N_{12} МДИ представляет собой смесь трех структурных изомеров, цис-цис, цис-транс и транс-транс, содержание которых меняется в зависимости от производителя. Для отнесения сигналов и выявления процентного содержания различных структурных изомеров были использованы современные методики спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), такие как NOESY, TOCSY (рис. 2), COSY и HSQC.

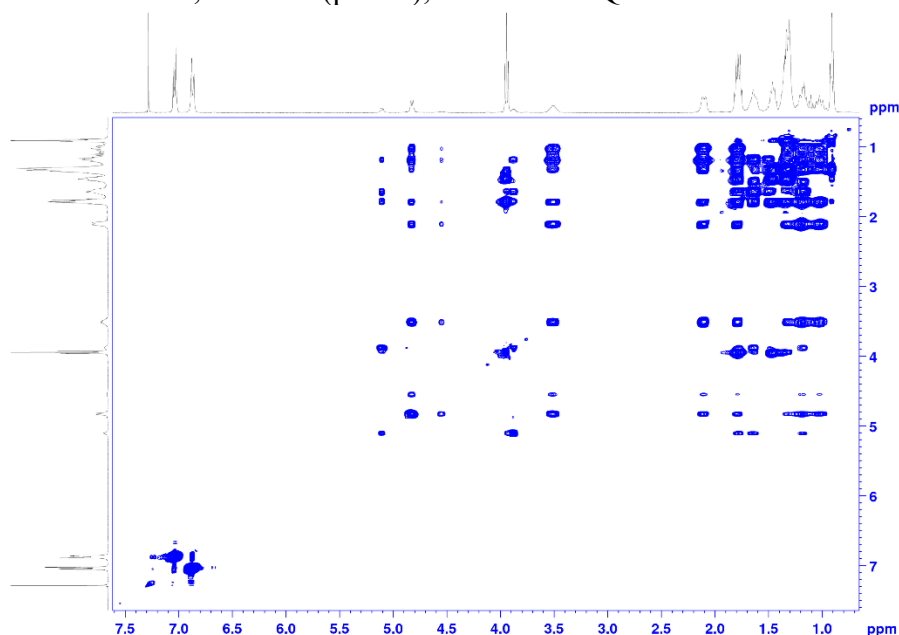


Рис. 2. TOCSY спектр МДИ

В результате было произведено очень точное отнесение сигналов на 1H спектре метиленидиизоцианата, что позволило наиболее правильно оценить соотношение имеющихся в нем изомеров путем измерения интенсивностей сигналов им соответствующих.

Затем было решено исследовать поведение полученных нами соединений в различных растворителях для проверки их свойств. Для этого использовались три растворителя: неполярный хлороформ (который не способен образовывать водородные связи) и полярные диметилсульфоксид (DMSO) и диметилформамид (DMF) (способные формировать водородные связи). Эти образцы готовы исследовались различными методиками спектроскопии ЯМР.

Далее были записаны спектры образцов при различных температурах. В области мочевиной группы наблюдается множественное скопление сигналов, означающее расщепление резонансов ввиду наличия структурных изомеров [2, 3]. Образование данных изомеров объясняется, в первую очередь, структурой циклогексановых фрагментов. Так, в образце с концевым циклогексиламиноом наблюдается расщепление сигнала двух групп мочевины на 8 дублетов.

В спектрах всех соединений наблюдается изменение разрешения сигналов, а также их смещение в зависимости от температуры записи (рис. 3).

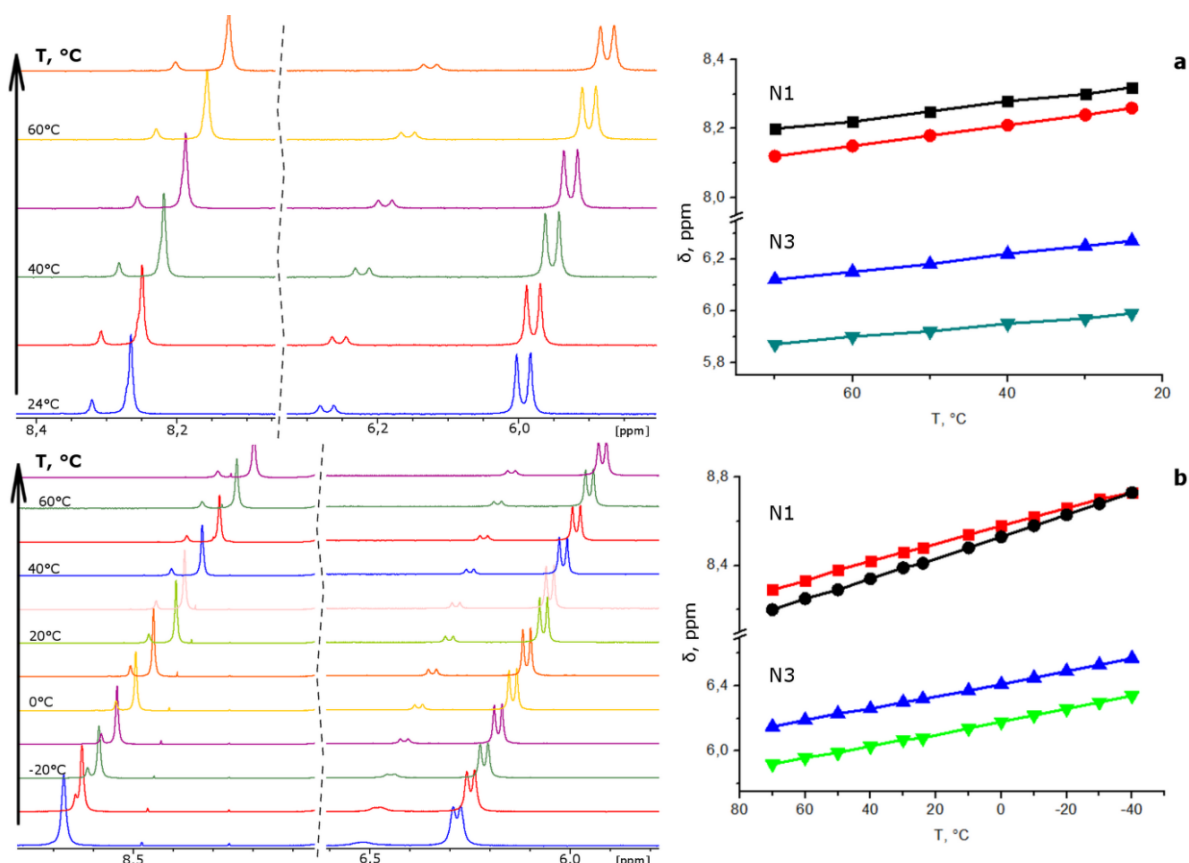


Рис. 3. Протонные спектры при различных температурах соединения МДИ с анилином (область связей NH) в DMSO (а), и DMF (б) и соответствующие им зависимости химического сдвига сигналов NH от температуры

Фактически, наблюдается линейная зависимость между химическим сдвигом ^1H ЯМР и температурой. Наклон зависимости одинаков для всех изомеров. Отмечено, что аналогичная зависимость химического сдвига в зависимости от температуры была ранее найдена экспериментально Гарсиа–Вилока и другими [4] для протона, образующего водородную связь в гексабензилоксиметил-XDK, где XDK это [*m*-ксилилендиамин-бис(Кемп триацид)-имида] моноанион.

Для транс-транс изомера наблюдается нормальная зависимость от температуры формы сигнала, как для протонов циклогексана, так и для NH мочевиной группы. При снижении температуры сигналы становятся более резкими и наблюдается расщепление связи ^1H -NH. Такое anomальное поведение можно объяснить только образованием межмолекулярной водородной связи в результате образования димера или более сложной агрегации молекул, которая, в свою очередь, может быть вызвана образованием ионных структур. Образование межмолекулярных комплексов приводит к возможному образованию симметричных N1..... NN3 внутримолекулярных водородных связей во фрагменте мочевины.

Подобные результаты наблюдаются в спектрах на основе анилина и циклогексиламина, но не были явно обнаружены в соединении на основе *n*-бутила. В результате впервые с использованием простого одномерного ЯМР-эксперимента в низкомолекулярных соединениях наблюдались скалярные константы трансводородной связи $^4\text{hJ}_{\text{NH}_3}$ (рис. 4).

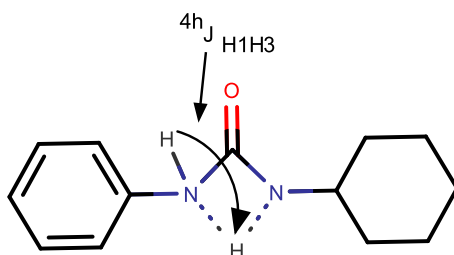


Рис. 4. Скалярное спин-спиновое взаимодействие через 4 связи

Образование сильной внутримолекулярной Н-связи приводит к π -сопряжению не только с водородами мочевиной группы, но и с фенильным кольцом. Эти результаты поддерживает современную концепцию Гилли о том, что образование резонансных водородных связей является результатом π -электронной делокализации [5].

Было выяснено, что каталитическая активность мочевинозамещенных фенильных и циклогексильных фрагментов обусловлена структурными перестройками при агрегации в растворе и активной ролью водородных связей в этих процессах, структурные перестройки, которые наблюдались в ответ на мутации в сети водородных связей, подтверждают эту точку зрения.

Литература

1. Wachter-Jurcsak N., Detmer C.A. VT ^1H NMR Investigations of Resonance-Assisted Intramolecular Hydrogen Bonding in 4-(Dimethylamino)-2'-hydroxychalcone // *Organic letters*. – 1999. – V. 1. – № 5. – P. 795–798.
2. Lessene G. et al. Characterization of the two fundamental conformations of benzoylureas and elucidation of the factors that facilitate their conformational interchange // *The Journal of organic chemistry*. – 2009. – V. 74. – № 17. – P. 6511–6525.
3. Llinas M., Klein M.P. Solution conformation of the ferrichromes. VI. Charge relay at the peptide bond. Proton magnetic resonance study of solvation effects on the amide electron density distribution // *Journal of the American Chemical Society*. – 1975. – V. 97. – № 16. – P. 4731–4737.
4. Garcia-Viloca M. et al. Temperature dependence of proton NMR chemical shift as a criterion to identify low-barrier hydrogen bonds // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – V. 120. – № 39. – P. 10203–10209.
5. Gilli P. et al. Predicting Hydrogen-Bond Strengths from Acid – Base Molecular Properties. The p K a Slide Rule: Toward the Solution of a Long-Lasting Problem // *Accounts of chemical research*. – 2008. – V. 42. – № 1. – P. 33–44.

УДК 621.373.826, 546.26-162

**АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Павлов К.В.¹****Научный руководитель – к.т.н., доцент Лебедев В.Ф.¹**¹Университет ИТМО

Применен метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для исследования химического состава пластин синтетических алмазов. Установлено, что в процессе лазерно-искровой графитизации поверхности алмаза увеличивается чувствительность метода вследствие sp^2 -гибридизации атомов углерода. Исследовано изменение интенсивности полос различных химических элементов в структурной сетке алмаза в процессе графитизации.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, ЛИЭС, синтетические алмазы, алмазы, абляция, графитизация, химический анализ.

Введение. В настоящее время такие современные технологии как, например, метод НРНТ, позволяют выращивать алмазы с различными структурными примесями для технологических, ювелирных и прочих применений [1]. Как и подавляющее большинство природных (98%), синтетические алмазы также содержат в своей структуре азот, но с концентрациями от единиц до сотен миллионных долей. При использовании методов анализа, предполагающих радиационные или тепловые воздействия, свойства алмазов могут быть изменены. Именно поэтому использование спектральных методов в настоящее время является наиболее актуальным [2].

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) является постоянно используемым и находящим в различных областях методом. ЛИЭС позволяет проводить многоэлементный дистанционный анализ в режиме реального времени. В настоящее время технологии позволяют создавать компактные ЛИЭС-системы, работающие на расстоянии десятков метров до объекта исследования [3]. В настоящей работе данный метод применен для исследования химического состава синтетических алмазов, а также процессов графитизации поверхности вследствие лазерной абляции.

Объект исследования. В работе исследовались пластины синтетических монокристаллических алмазов, выращенные компанией ООО «Нью Даймонд Технолоджи» методом НРНТ. Размеры пластин составляли 5×5 мм² и толщину 1 мм. Желтизна синтетического алмаза определяется концентрацией азота (рис. 1).

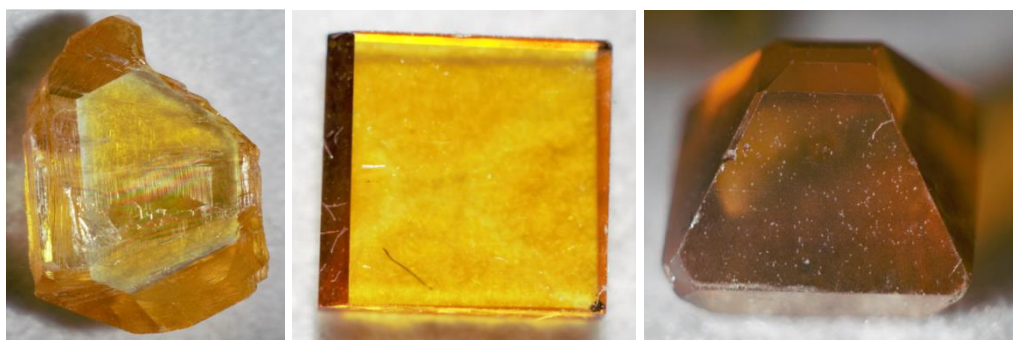


Рис. 1. Образцы синтетических алмазов с различным содержанием азота

ЛИЭС-система. В качестве источника излучения был использован импульсный $Nd^{3+}:YAG$ лазер LQ-129 компании Солар ЛС, работающий на длине волны излучения 1064 нм с частотой повторения импульсов 2 Гц, длительностью импульса 17 нс, энергией импульса 230 мДж и плотностью энергии 1 кДж/см². Для исключения

взаимодействия продуктов лазерной абляции с воздухом все измерения проводились в атмосфере аргона. Для регистрации лазерной плазмы использовался спектрометр AvaSpec-ULS2048L-USB2 компании Avantes. Схема экспериментальной установки для проведения измерений методом ЛИЭС идентична, представлена на рис. 2. Процедура запуска лазера и синхронизации его работы со спектрометром, регистрация и обработка спектров плазмы осуществлялись с помощью собственного программного обеспечения, включающего процедуру нормализации, которая является важной частью современных алгоритмов обработки спектров в методе ЛИЭС и заключающейся в вычислении относительного вклада анализируемой полосы излучения в полный спектр излучения плазмы [4].

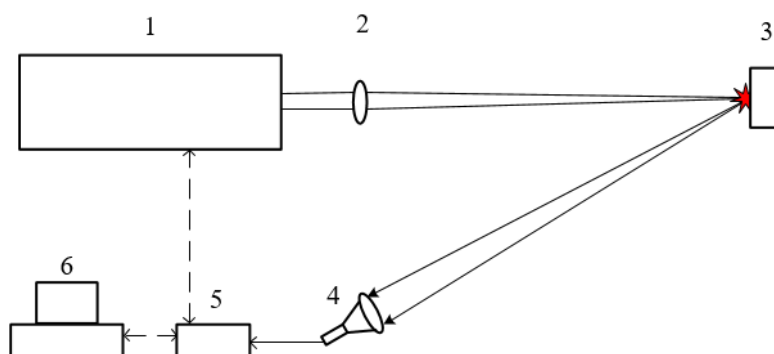


Рис. 2. ЛИЭС-система: 1 – лазер; 2 – фокусирующая система; 3 – мишень; 4 – оптическое волокно с приемным телескопом; 5 – спектрометр; 6 – компьютер

Результаты. Сектора с различными кристаллографическими ориентациями (рис. 3) пластин синтетических алмазов подвергались воздействию лазерного излучения продолжительностью до 30 импульсов.

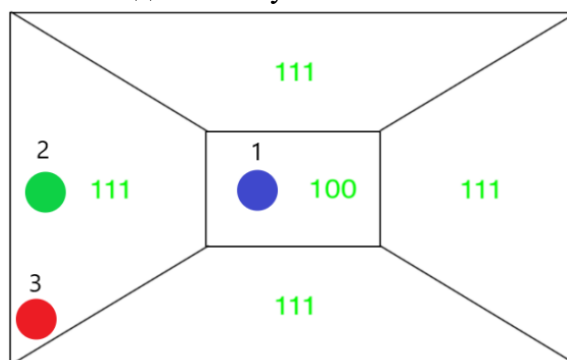


Рис. 3. Схема секторов алмазной пластины и точек ее взаимодействия с лазерным излучением

При первых импульсах излучение взаимодействует со структурными дефектами поверхности, а уже после 10–12 импульсов на поверхности алмаза образуется прочная графитоподобная пленка. Из полного спектра излучения плазмы образцов алмаза можно выделить интенсивные полосы C^2 , CN, H, O, N, K, Na и Ar. Полосы Na появляются на спектрах вследствие недостаточной очистки поверхности образца, а Ar, как было сказано ранее, искусственно подается в место лазерной абляции для отстройки от воздушной атмосферы, поэтому данные элементы не представляют интереса. После анализа серий спектров было установлено, что каждую серию можно разделить на три части – два стационарных режима абляции и переходный, при котором образуется черная пленка на поверхности алмаза.

Характерное для графитизированной поверхности образца значительное увеличение числа двойных связей $C=C$ привело к увеличению в 5 раз интенсивности излучения полосы C^2 и в 3 раза CN-полосы (рис. 4). Очевидно, что в этом случае

изменения интенсивностей полос излучения C^2 и CN определяются различиями в структуре связей атомов углерода [5] и в уровне концентрации атомов азота, причем подобные изменения наблюдались для всех исследованных образцов. Разница интенсивностей для разных кристаллографических ориентаций определяется различным количеством исходных связей между атомами углерода и была подтверждена так же исследованиями с использованием рамановского микроскопа [6].

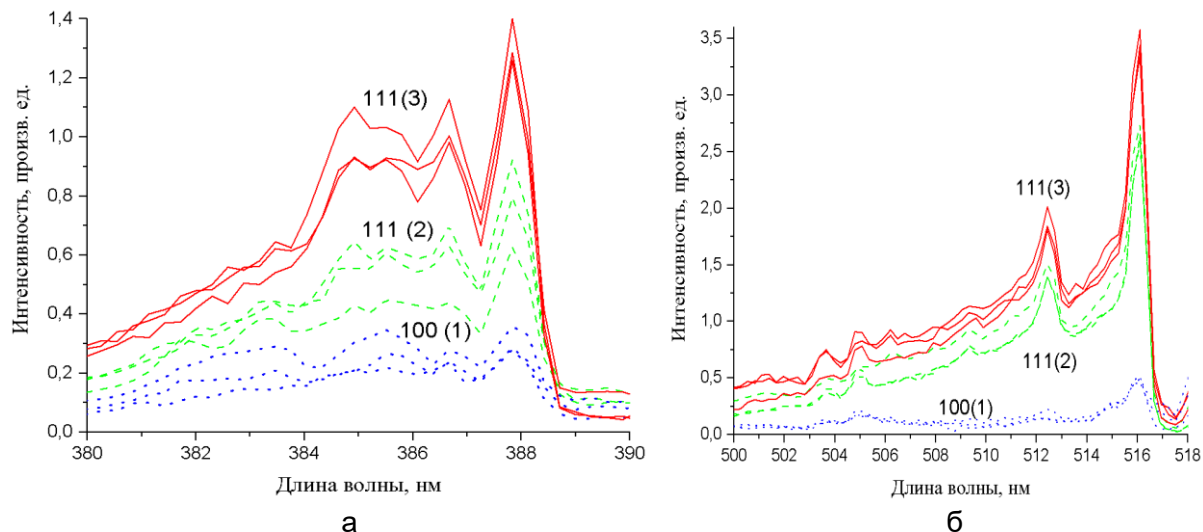


Рис. 4. Интенсивности полос CN (а) и C^2 (б) для разных секторов пластины

Для элементов H и O в процессе лазерной абляции интенсивность полос падает (рис. 5), что может свидетельствовать об уменьшении количества примесей в структуре при увеличении расстояния от грани пластины в глубину. При этом полностью полосы данных элементов не пропадают, откуда следует, что некоторое количество примесей, но меньшее, чем на поверхности, содержится по всему объему алмаза. В случае полос Ca и K ситуация идентичная (рис. 6).

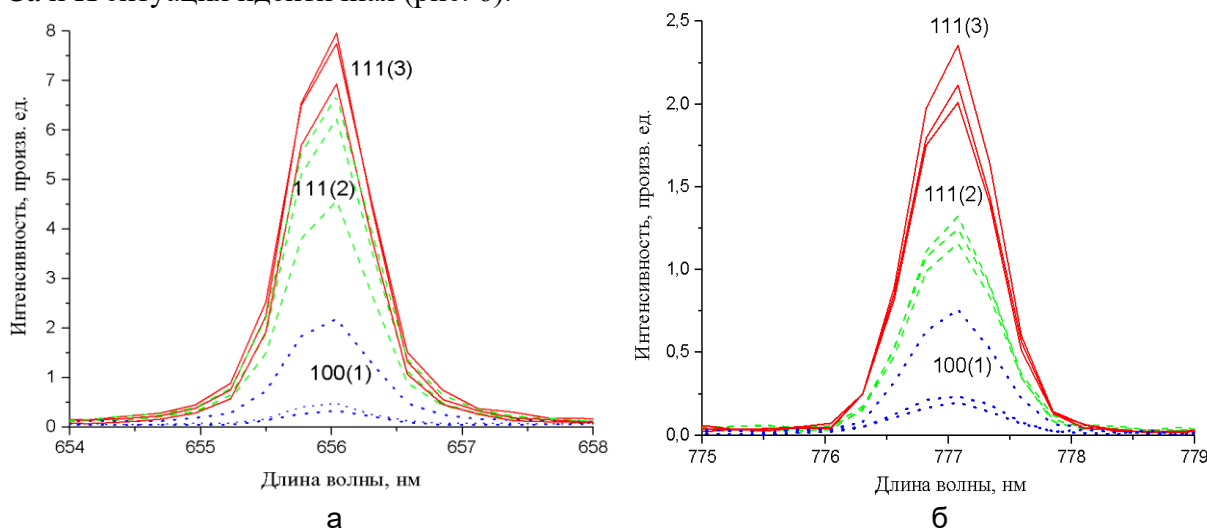


Рис. 5. Интенсивности полос H (а) и O (б) для разных секторов пластины

Отдельно стоит отметить разницу интенсивностей полос излучения различных химических элементов для кристаллографических ориентаций алмазной пластины – она составила до 3–5 раз. Также интересна разница (менее значительная) между точками одной ориентации 111 (рис. 5) – для всех элементов интенсивности примесей в точке 3 несколько выше интенсивностей примесей в точке 2.

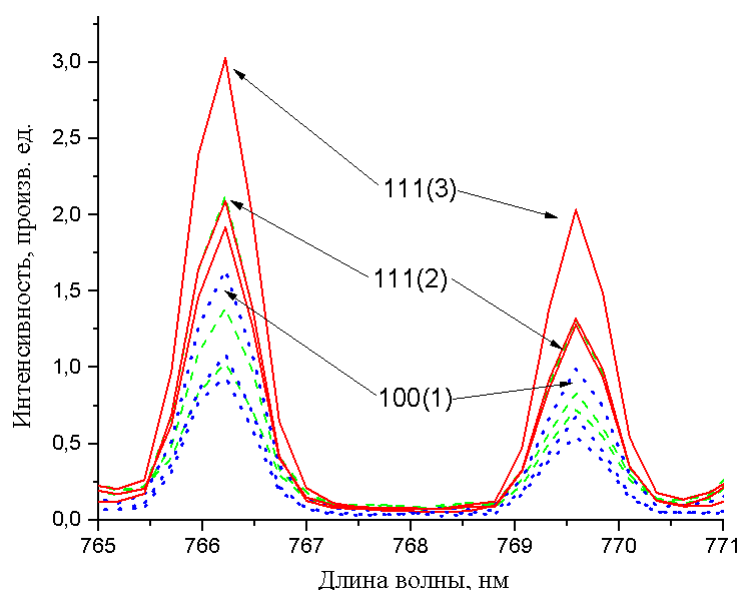


Рис. 6. Интенсивности полос К для разных секторов пластины

Заключение. В настоящей работе показано, что лазерно-индуцированная графитизация является процессом, способствующим повышению чувствительности метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии в случае идентификации, как различных алмазов, так и различных кристаллографических ориентаций в рамках одного образца. Установление стационарного режима абляции материала должно способствовать проведению не только качественного, но и количественного анализа химического состава образцов, что является следующей задачей исследований так же, как и исследование причин включения прочих примесей в структурную сетку серии образцов.

Литература

1. D'Haenens-Johansson U.F.S. et al. Large colorless HPHT synthetic diamonds from new diamond technology, RUSSIA // *Gems & Gemology*. – 2015. – V. 51. – № 3. – P. 260–279.
2. Fridrichová J. et al. Use of spectroscopic methods for determination of diamond origin and treatment // *Acta Geol. Slovaca*. – 2015. – V. 7. – № 1. – P. 11–18.
3. Musazzi S., Perini U. *Laser-induced breakdown spectroscopy: Theory and Applications*. – NYC: Springer, 2014. – 565 p.
4. Lebedev V.F., Makarchuk P.S., Stepanov D.N. Real-time qualitative study of forsterite crystal–Melt lithium distribution by laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2017. – V. 137. – P. 23–27.
5. McManus C.E., Dowe J., McMillan N.J. Use of CC and CN Molecular Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Data to Determine Diamond Provenance // *Microscopy and Microanalysis*. – 2017. – V. 23. – № S1. – P. 2282–2283.
6. Лебедев В.Ф., Павлов К.В., Колядин А.В. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия как эффективный метод идентификации алмазов // *Квантовая электроника*. – 2018. – Т. 48. – № 12. – С. 1171–1173.

УДК 535.326

**КОНФОРМНЫЕ ОТОБРАЖЕНИЯ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ
ТРАНСФОРМАЦИОННОЙ ОПТИКИ****Песняков В.В.¹****Научный руководитель – к.ф.-м.н. Возианова А.В.¹**¹Университет ИТМО

В данной работе были исследованы среды, профиль показателя преломления которых был получен при различных конформных отображениях. Была продемонстрирована трассировка лучей и профиль распределения поля для каждой среды с помощью численного моделирования в математическом пакете COMSOL Multiphysics методом конечных элементов.

Ключевые слова: трансформационная оптика, конформные отображения, метаматериалы, среды с показателем преломления близким к нулю, нестационарные среды.

Введение. Трансформационная оптика (ТО) – передовой раздел физики, изучающий создание сред с заданными заранее параметрами с помощью определенного математического аппарата. Разработанные таким образом среды могут обладать самыми различными свойствами. Например, можно построить такую среду, в которой помещенный в определенную область предмет будет полностью скрыт для электромагнитного излучения [1, 2] или заменить его для наблюдателя изображением другого предмета [3]. Благодаря тому, что ее можно применить к описанию явлений в широком диапазоне частот и к различным видам волн, за короткий промежуток времени ТО начала распространяться в различные области науки, такие как: акустика, теплопроводность и даже квантовая механика [4]. Также инструменты ТО отлично подходят для моделирования небесных механик, предсказанных Общей теорией относительности, в лабораторных условиях [5]. Распространение электромагнитного излучения в искривленном пространстве-времени является аналогичным распространению в среде, показатель преломления которой рассчитан с помощью ТО. Таким образом можно исследовать такие теоретические объекты, как черные дыры [6] и «кротовые норы» [7, 8] в лабораторных условиях без необходимости космических путешествий.

В теории ТО принято рассматривать два пространства: виртуальное $w=(u+iv)$ и реальное (физическое) $z=(x+iy)$. Чтобы связать виртуальное и реальное пространство и получить с помощью ТО необходимый показатель преломления среды, используют формулу [9]

$$n = \left| \frac{dw}{dz} \right| n', \quad (1)$$

где n и n' – показатели преломлений в реальном и виртуальном пространствах соответственно. Например, в работе [8], используя преобразование Жуковского ($w=z+1/z$), был смоделирован эволюционный процесс электромагнитной «червоточины» и распространения волн из одного пространства в другое в лабораторных условиях.

Результаты численно-аналитического моделирования. В данной работе было исследовано 18 конформных отображений (КО) и представлено три наиболее наглядных (КО1: $w = z^2$, КО2: $w = \frac{h}{\pi} [\sqrt{z^2 - 1} + Archz]$, КО3: $w = \ln \operatorname{cth} \frac{z}{2}$). Для того чтобы сравнить результаты, был получен профиль показателя преломления для преобразования Жуковского, аналогичный статье [8]. Результаты представлены на рис. 1. Здесь и далее единичная окружность нарисована ради удобства сравнения указанных выше КО и преобразования Жуковского. Излучение распространяется слева

направо вдоль оси OY . Можно заметить, что лучи не проходят «кротовую нору», а стремятся к ее центру. Так как в координате $z=0$ показатель преломления стремится к бесконечности, то излучение никогда не покинет данную область, что математически в виртуальном пространстве можно интерпретировать как переход на параллельно расположенный Риманов лист. Стоит отметить, что при распространении излучения вдоль оси OX слева направо или наоборот излучение пройдет «кротовую нору» без изменений, так как в виртуальном пространстве единичная окружность преобразуется в отрезок на оси x .

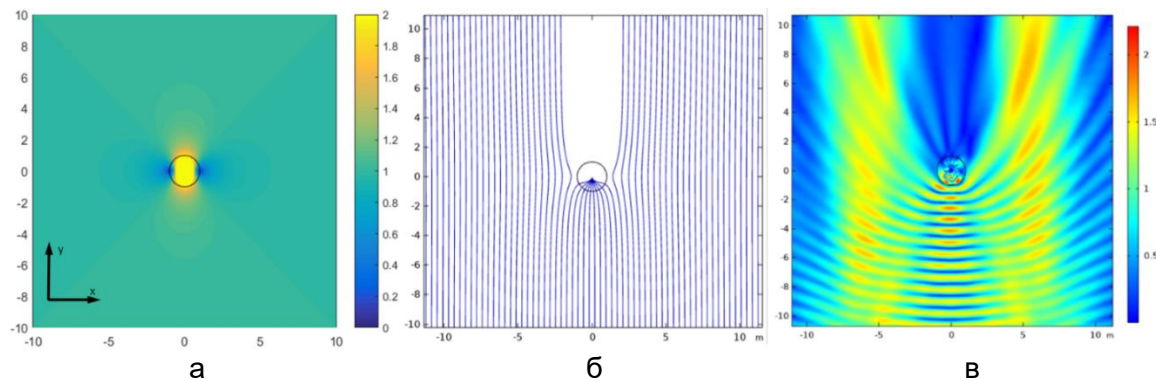


Рис. 1. Профиль показателя преломления (а); трассировка лучей (б) и распределение поля для отображения Жуковского (в)

На рис. 2 представлено КО1. Показатель преломления линейно растет с радиусом и, следовательно, при приближении к точке $z=0$ стремится к 0. Можно заметить, что излучение от источника, симметрично расположенного относительно оси OY , расходится в две противоположные стороны. Так же можно заметить, что излучение фокусируется в некой области, т.е. такой профиль показателя преломления можно использовать как гиперболическое зеркало.

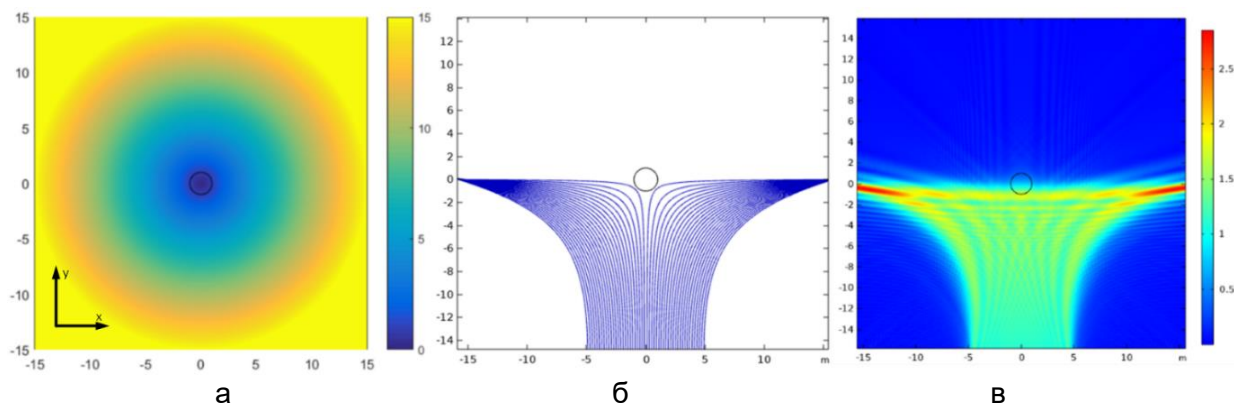


Рис. 2. Профиль показателя преломления (а); трассировка лучей (б) и распределение поля для КО1 (в). Источник излучения располагается между $x=-5$ и $x=5$

На рис. 3 представлено КО2. В отличие от предыдущих КО, в нем нет точек, в которых показатель преломления стремится к нулю или бесконечности. Таким образом, можно заметить, что излучение не стремится в какую-либо точку, лишь немного меняет свое направление. Стоит так же отметить, что показатель преломления при данном КО не ниже 1, что является его особенностью, так как многие исследованные среды, изученные в данной работе, имеют показатель преломления, стремящийся к 0 на бесконечном удалении от начала координат.

КО3 представлено на рис. 4. В отличие от представленных ранее КО, в данном случае профиль показателя преломления задается периодической функцией. В данном случае у нас так же имеются точки, в которых показатель преломления стремится к

бесконечности, но при этом профиль таков, что лучи закручиваются вокруг данных точек, постепенно приближаясь к ним. Стоит отметить, что в отличие от отображения $w = \sin z$, не представленного в работе, в котором так же имеются точки, в которых показатель преломления стремится к бесконечности, при данном КО излучение имеет возможность проходить дальше оси OY и даже описывать окружность или эллипс, что является главной особенностью данного КО.

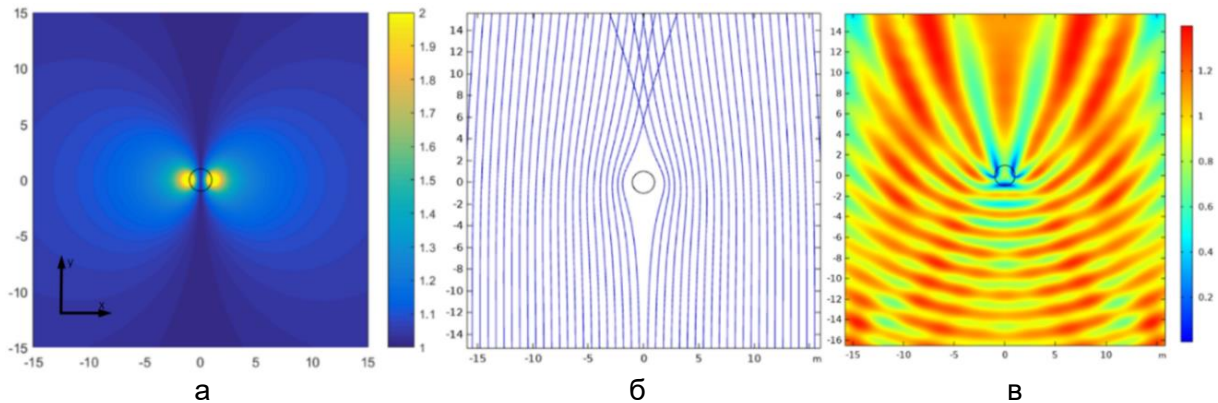


Рис. 3. Профиль показателя преломления (а); трассировка лучей (б) и распределение поля для КО2 (в)

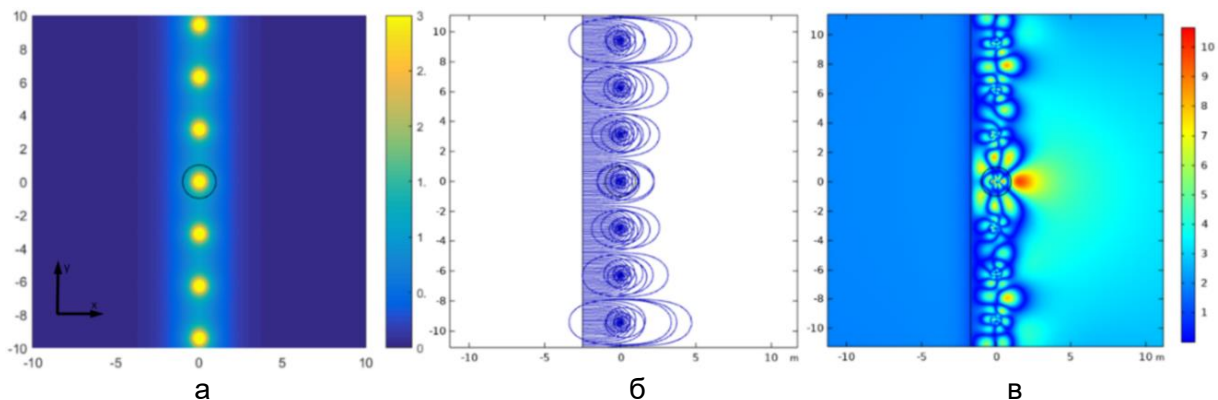


Рис. 4. Профиль показателя преломления (а); трассировка лучей (б) и распределение поля для КО3 (в). Источник излучения находится близко к оси OY , так как при удалении от нее показатель преломления стремится к 0, и исследовать распределение поля становится невозможным

Заключение. В работе были исследованы среды с заданным с помощью конформных отображений профилем показателя преломления. Полученные результаты могут быть использованы в различных сферах. Например, профиль показателя преломления из рис. 2, который был получен с помощью конформного отображения $w = z^2$ можно использовать для сжатия исходного пучка в поперечном сечении в несколько раз. Так же можно комбинировать среды. Например, как представлено на рис. 5, два пучка сходятся в одной точке, что может быть использовано для исследования эффектов, в которых необходимо концентрировать излучение на небольшую площадь, при очень широких пучках.

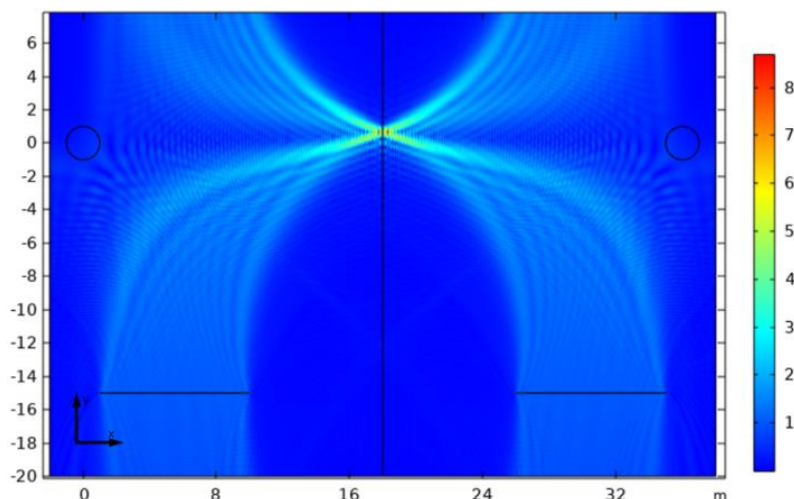


Рис. 5. Две области, в которых показатель преломления рассчитан с помощью КО1. Центры отсчетов ($z=0$) отмечены единичными окружностями. Можно заметить, что профиль пучка восстанавливается по мере прохождения по зеркально расположенной среде

Литература

1. Li J., Pendry J.B. Hiding under the carpet: a new strategy for cloaking // *Physical review letters*. – 2008. – V. 101. – № 20. – P. 203901.
2. Shurig D. et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies // *Science*. – 2006. – V. 314. – № 5801. – P. 977–980.
3. Lai Y. et al. Illusion optics: the optical transformation of an object into another object // *Physical review letters*. – 2009. – V. 102. – № 25. – P. 253902.
4. McCall M. et al. Roadmap on transformation optics // *Journal of Optics*. – 2018. – V. 20. – № 6. – C. 063001.
5. Genov D.A., Zhang S., Zhang X. Mimicking celestial mechanics in metamaterials // *Nature Physics*. – 2009. – V. 5. – № 9. – P. 687.
6. Narimanov E.E., Kildishev A.V. Optical black hole: Broadband omnidirectional light absorber // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95. – № 4. – P. 041106.
7. Greenleaf A. et al. Electromagnetic wormholes and virtual magnetic monopoles from metamaterials // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – № 18. – P. 183901.
8. Sun F. et al. Optical implementation of Riemann sheets: an analogy to an electromagnetic ‘wormhole’ // *Optics express*. – 2017. – V. 25. – № 10. – P. 11065–11077.
9. Leonhardt U. Optical conformal mapping // *Science*. – 2006. – V. 312. – № 5781. – P. 1777–1780.

УДК 548.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ФИЛАМЕНТАЦИИ В ПЛОСКИХ СТРУЯХ ВОДЫ И
ЭТАНОЛА****Пономарева Е.А.¹, Путилин С.Э.¹, Смирнов С.В.^{1,4}, Штумпф С.А.¹, Мельник М.В.¹,
Ийвэнь Е.^{2,3}, Цыпкин А.Н.¹, Козлов С.А.¹, Жанг К.-Ч.^{1,2,3}****Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Цыпкин А.Н.¹**¹Университет ИТМО; ²Рочестерский Университет, США; ³Столичный педагогический университет, Пекин, Китай; ⁴Астонский университет, Бирмингем, Великобритания

Представлены экспериментальные и смоделированные зависимости энергии терагерцового излучения формируемого при филаментации в плоских струях воды и этанола от входных параметров лазерного излучения, длительности и энергии. Продемонстрирован квазиквадратичный рост терагерцовой энергии с увеличением энергии накачки. Выявлено наличие локального максимума по длительности импульса, характерно различающего терагерцовую генерацию в жидкостях и газах. Полученная эффективность преобразования оптического излучения в терагерцовое составляет более 0,02% при использовании этанола.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, нелинейная оптика, плазма, лазерная филаментация, сверхкороткие импульсы.

Введение. Вопрос о создании универсального и экономичного терагерцового (ТГц) источника волнует научные группы с самого изобретения лазеров ультракоротких импульсов (УКИ). Своей популярностью ТГц интервал обязан в первую очередь целому спектру перспективных применений. Излучение этого диапазона не ионизирует материю, слабо подвержено рассеянию и в связи с этим широко используется при идентификации химических веществ, в медицинской диагностике, контроле качества продуктов [1, 2]. Актуальны также применения в высокоскоростной передаче информации и сфере национальной безопасности [3, 4].

Наиболее высокими показателями по эффективности преобразования оптического излучения в ТГц обладают методы, основанные на нелинейных процессах в кристаллах (до 3% [5]) и двуцветной лазерной филаментации в газовых средах (до 0,01% [6]). До 2017 года ТГц наука охватывала лишь изучение механизмов генерации в твердых телах, газах и плазме. Жидкие среды считались неперспективными, так как многие из них (в частности, вода) сильно поглощают в ТГц интервале частот. Тем не менее, жидкие струи выделяются характерными преимуществами, например, высоким порогом разрушения в сравнении с твердотельными источниками и более эффективным процессом ионизации чем в газовой среде. Так, с 2017 года вышло три работы по ТГц генерации в водной пленке [7], кюветах с различными жидкостями [8] и струе воды [9], основным механизмом испускания в которых является ускорение свободных электронов при плазмообразовании. Процесс филаментации, объединяющий в себе ряд нелинейных явлений при взаимодействии мощного лазерного импульса со средой, является удачным решением проблемы образования высокоэнергетического плазменного канала для последующей ТГц эмиссии.

Тем не менее, в настоящее время научная литература не содержит комплексного анализа физики явления ТГц генерации в жидких средах, где учитывались бы различные входные параметры и физико-химические свойства жидкостей. Безусловно, это открывает широкое поле для исследований в данной области.

В работе рассмотрены зависимости выходной ТГц энергии от ряда входных параметров лазерного излучения и свойств среды. Показан квазиквадратичный рост энергии при увеличении энергии накачки. С помощью экспериментальных данных и результатов численного моделирования продемонстрировано существование оптимальной величины длительности входного импульса для определенной толщины

жидкой струи. Используя одноцветную оптическую накачку жидких струй возможно преобразование в ТГц излучение с эффективностью до 0,02%, что сравнимо с наиболее популярным методом двуцветного возбуждения газовых сред. Все вышеперечисленное указывает на актуальность настоящего исследования и высокий потенциал использования жидких струй в качестве сред для генерации излучения ТГц диапазона частот.

Экспериментальная установка. На рис. 1, а изображена экспериментальная установка. В исследованиях использовался фемтосекундный лазер с излучением на длине волны 800 нм, энергией до 2 мДж и варьируемой длительностью импульса от 30 до 700 фс. Лазерный пучок разделяется на две части, одна из которых детектируется типичной электрооптической схемой, а вторая непосредственно используется для генерации ТГц излучения, фокусируясь на жидкую струю параболическим зеркалом ПЗ1 с фокусным расстоянием 5 см. Оптимальные углы падения излучения на струю выбирались исходя из результатов прошлой работы, где $\varphi=65^\circ$ для воды и $\varphi=60^\circ$ для этанола [9]. Лазерное возбуждение жидкой среды наглядно изображено на рис. 1, б.

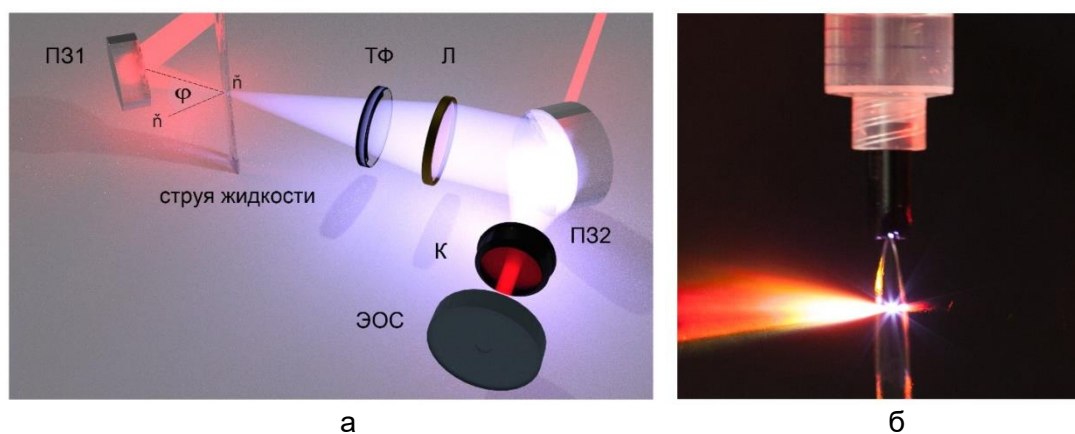


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования генерации ТГц излучения в струях жидкостей (а): ПЗ1, ПЗ2 – параболические зеркала; Л – ТРХ линза; ТФ – тефлоновый фильтр; ЭОС – электрооптическая система; К – электрооптический кристалл ZnTe толщиной 1 мм; снимок лазерного возбуждения жидкой струи (б)

Теоретическая модель. Теоретическое описание распространения ультракороткого импульса в оптической среде должно содержать динамику нелинейных явлений, индуцируемых протекающей ионизацией жидкости, и учитывать суживание спектра.

В данной работе используется система уравнений из [10]:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial z} + \Gamma_0 E - a \frac{\partial^3 E}{\partial \tau^3} + g E^2 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{2\pi}{cn_0} j = 0 \\ \frac{\partial j}{\partial \tau} + \frac{j}{\tau_c} = \beta \rho E^3 \\ \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\rho}{\tau_p} = \alpha E^2 \end{cases}, \quad (1)$$

где Γ_0 , n_0 и a – вводятся для описания нормальной дисперсии $n(\omega) = n_0 + c\alpha\omega^2$; g – характеризует Керровскую безинерционную нелинейность и связан с нелинейным показателем преломления через $g = 2n_2/c$ [11]; j – плотность тока свободных электронов; ρ – плотность населенности возбужденных уровней молекул среды; τ_c и

τ_p – времена столкновительной релаксации и релаксации с вышенаселенных уровней, соответственно; подгоночные коэффициенты α и β описывают эффективность перехода в квазисвободные состояния; z – направление распространения импульса; $\tau = t - zn_0 / c$ – время в движущейся системе отсчета, где t – время, c – скорость света в вакууме.

Важным параметром, описывающим эффективность плазмообразования является $g_j(\alpha, \beta, \gamma) \propto \frac{\rho}{E_{ion}} \exp(-\frac{L}{\gamma})$, где ρ – молекулярная плотность среды; E_{ion} – ее первый потенциал ионизации; L – длина распространения импульса через среду. Известно, что чем меньше потенциал ионизации, тем легче перевести электрон в свободное состояние. В то же время генерация определяется и плотностью среды, описываемую количеством молекул, составляющих вещество. Необходимо учитывать и поглощение жидкости в ТГц диапазоне, значительно ослабляющее генерацию по прохождении импульса через среду.

Для сравнения были выбраны две жидкости с разными вышеприведенными характеристиками – вода и этанол. Их энергии ионизации равны 6,5 эВ и 9,5 эВ [12], молекулярные плотности – 1000 кг/см³ и 800 кг/см³, коэффициенты поглощения в ТГц диапазоне – 200 см⁻¹ и 60 см⁻¹, соответственно.

Результаты. Для изучения влияния входных параметров лазерного излучения были проведены экспериментальные исследования по генерации ТГц излучения в зависимости от энергии накачки, длительности импульса, а также толщины струи. Энергия сигнала измерялась при интегрировании поля, полученного в эксперименте.

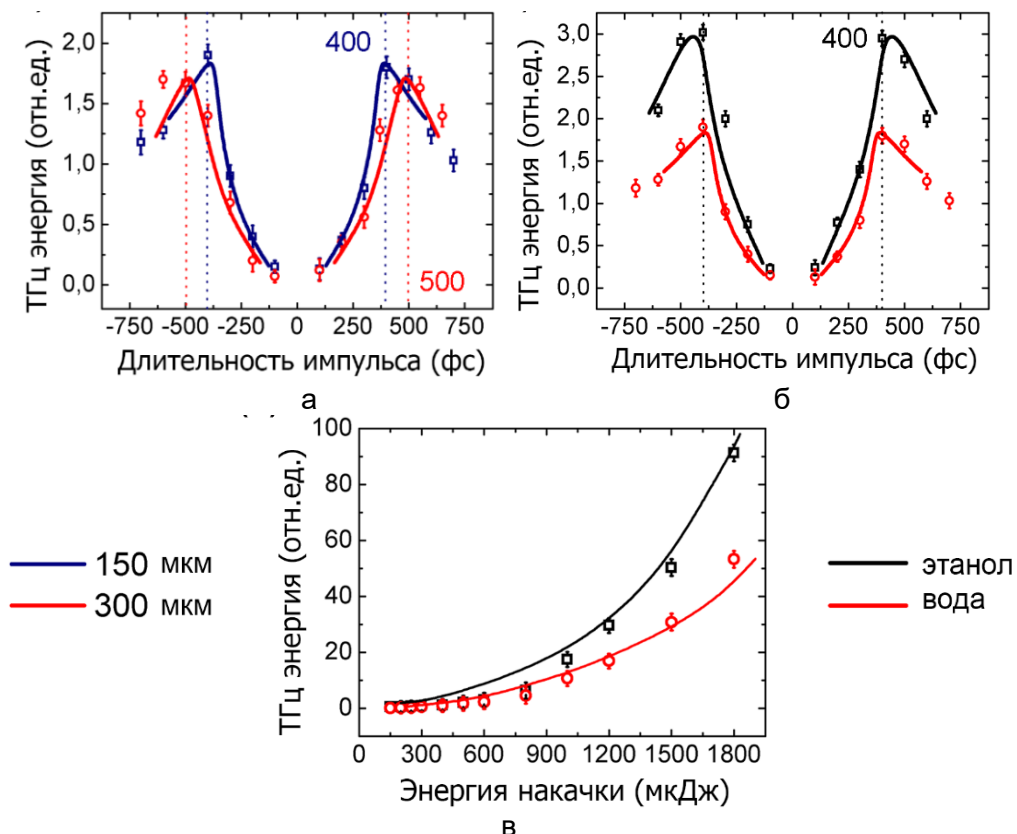


Рис. 2. Зависимость ТГц энергии от длительности импульса накачки для струи толщины 150 и 300 мкм (а); зависимость ТГц энергии от длительности импульса накачки для воды и этанола (б); квазиквадратичный рост ТГц энергии с увеличением энергии импульса накачки для этанола и воды (в). Экспериментальные данные изображены точками, численно смоделированные аппроксимированы линиями

На рис. 2, а (точки) продемонстрировано наличие оптимальной величины по длительности, равной 350–400 фс для струи толщиной 150 мкм и 500 фс для струи толщиной 300 мкм. Помимо этого, для более тонкой струи в 150 мкм энергия на выходе больше. Ослабление сигнала вызвано усилением поглощения по распространению импульса в жидкой среде. Данные измерения проводились при энергии накачки равной 600 мкДж.

Проведено экспериментальное сравнение генерации ТГц излучения в струях воды и этанола. Этанол показал в два раза большую эффективность преобразования оптического излучения в ТГц с оценкой в 0,02%. Другим важным результатом является то, что рост выходной ТГц энергии при соответствующем увеличении накачки имеет квазиквадратичный характер (рис. 2, в, точки).

В данной работе было использовано численное моделирование для выявления соответствия экспериментальным результатам. Распространение высокоинтенсивного лазерного импульса приводит к его самофокусировке, переходящей после этого к коллапсированию светового пучка. Тем не менее, имеет место ионизация и последующее плазмообразование, за счет которого происходит дефокусировка и образование филамента. В индуцированном плазменном канале происходит разделение носителей тока и последующая двунаправленная коническая эмиссия ТГц волн. В настоящей работе представлено моделирование для однонаправленного распространения ТГц излучения. Для сопоставления с результатами эксперимента, мы рассматриваем диапазон до 3 ТГц, не включая в расчет все остальные.

На рис. 2 сплошными линиями приведены результаты численного моделирования, удовлетворяющие экспериментально полученным данным. Подтверждено наличие оптимума по длительности и его рост при увеличении толщины среды, что можно интерпретировать как необходимость в увеличении временной области взаимодействия филамента со струей.

Применяя описанную разделом выше теоретическую модель, было изучено влияние различных параметров жидкой среды на эффективность ТГц генерации. При исследуемом методе генерации ТГц излучения, правильный выбор жидкой среды принципиально важен. Численное моделирование подтвердило преимущество этанола, основываясь на отношении параметров, приведенном в теоретической части. Соответственно, для достижения наибольшей эффективности генерации ТГц излучения в жидкостях необходимо учитывать одновременно энергию ионизации среды, ее молекулярную плотность и поглощение в ТГц диапазоне. Несмотря на более высокую по величине энергию ионизации, этанол значительно меньше поглощает в ТГц диапазоне частот, что и привело к большей ТГц энергии на выходе при его использовании. Таким образом, изучив набор жидкостей с разными свойствами, и, возможно, дополнив этот ряд влияющих факторов другими, мы станем на шаг ближе к пониманию условий, усиливающих потенциал использования жидких струй как эффективных генераторов ТГц излучения.

Заключение. В работе проведено исследование генерации ТГц излучения при лазерной филаментации в плоских струях воды и этанола. Численно и экспериментально изучены зависимости ТГц энергии от различных параметров входного излучения и характеристик среды генерации, что позволит найти способ улучшения эффективности преобразования оптического излучения в ТГц. Выявлено наличие оптимальной величины по длительности входного импульса для определенной толщины струи. Также продемонстрирован квазиквадратичный рост ТГц энергии при увеличении энергии накачки.

Используемая теоретическая модель позволила получить зависимости по ТГц генерации, хорошо совпадающие с экспериментальными данными. Показано, что для

достижения максимальной ТГц энергии необходимо учитывать не только ионизацию среды, но ее молекулярную плотность и поглощение в ТГц интервале частот. Полученная эффективность преобразования составила около 0,02% при использовании этанола, что сравнимо с величиной, получаемой при двуцветной филаментации в воздухе. Мы надеемся, что настоящее исследование является очередным шагом к созданию универсального источника ТГц излучения.

Литература

1. Ferguson B., Zhang X.C. Materials for terahertz science and technology // *Nature materials*. – 2002. – V. 1. – № 1. – P. 26.
2. Zhang X.C., Shkurinov A., Zhang Y. Extreme terahertz science // *Nature Photonics*. – 2017. – V. 11. – № 1. – P. 16.
3. Zhang X.C., Xu J. Introduction to THz wave photonics. – New York: Springer, 2010. – V. 29. – P. 246.
4. Baierl S. et al. Nonlinear spin control by terahertz-driven anisotropy fields // *Nature Photonics*. – 2016. – V. 10. – № 11. – P. 715.
5. Vicario C. et al. High efficiency THz generation in DSTMS, DAST and OH1 pumped by Cr: forsterite laser // *Optics express*. – 2015. – V. 23. – № 4. – P. 4573–4580.
6. Oh T.I. et al. Generation of strong terahertz fields exceeding 8 MV/cm at 1 kHz and real-time beam profiling // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – № 4. – P. 041103.
7. Jin Q. et al. Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 111. – № 7. – P. 071103.
8. Dey I. et al. Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids // *Nature communications*. – 2017. – V. 8. – № 1. – P. 1184.
9. Yiwen E. et al. Terahertz wave generation from liquid water films via laser-induced breakdown // *Applied Physics Letters*. – 2018. – V. 113. – P. 181103.
10. Stumpf S.A., Korolev A.A., Kozlov S.A. Few-cycle strong light field dynamics in dielectric media // *Laser Optics 2006: Superintense Light Fields and Ultrafast Processes*. – International Society for Optics and Photonics, 2007. – V. 6614. – P. 661408.
11. Kozlov S.A., Samartsev V.V. Fundamentals of femtosecond optics. – Elsevier, 2013. – 272 p.
12. Faubel M., Steiner B., Toennies J.P. Photoelectron spectroscopy of liquid water, some alcohols, and pure nonane in free micro jets // *The Journal of chemical physics*. – 1997. – V. 106. – № 22. – P. 9013–9031.

УДК 535-2, 53.043

**ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ПАРСЕЛЛА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С СЕРЕБРЯНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ****Ризванова К.М.¹, Волков Р.О.¹, Камалиева А.Н.¹, Торопов Н.А.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Вартанян Т.А.¹**¹Университет ИТМО

В данной работе исследовано влияние ближнего поля серебряных наночастиц на флуоресценцию аллоидных квантовых точек (КТ). Показано, что флуоресценция увеличивается в результате эффекта Парселла. Изучено влияние расстояния между наночастицами и КТ на флуоресценцию. Максимальное усиление, в 1,7 раз, достигается при отсутствии разделяющего слоя.

Ключевые слова: эффект Парселла, квантовые точки, плазмонные наночастицы, усиление флуоресценции.

Введение. Полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют интерес во многих фундаментальных и прикладных исследованиях. Они имеют настраиваемую длину волны флуоресценции и размеры порядка нескольких нанометров, что позволяет использовать их в таких отраслях как сенсорика, биомедицина, оптоэлектроника.

КТ имеют высокий квантовый выход до 80% (при низких температурах), который, однако, зависит от внешних факторов, например, от растворителя, стабилизатора, температуры, концентраций растворов. При комнатных температурах квантовый выход растворов КТ может опускаться до 10% и меньше. Для восстановления квантового выхода, например, КТ CdSe, на них наращивают различные оболочки, получая как простые КТ типа «ядро-оболочка» CdSe/ZnS, так и более сложные, с переменным химическим составом $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}/ZnS$ или аллоидные КТ.

Не менее эффективными являются физические механизмы регулирования квантового выхода. Известно, что металлические наночастицы тушат флуоресценцию. На этой основе работают оптические датчики, активирующиеся посредством отрыва тушащих наночастиц от КТ. Однако, резонансное взаимодействие плазмонных колебаний с люминофорами увеличивает квантовый выход последних. На практике усиление флуоресценции посредством плазмонных наночастиц помогает регистрировать и исследовать многие слабосветящиеся красители, маркирующие нуклеотиды ДНК или внедренные в клетку или структуру белка [1]. При этом поведение флуоресценции КТ вблизи металлических наночастиц до конца не изучено.

Цель данной работы – исследовать усиление или тушение флуоресценции аллоидных КТ $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}/ZnS$ вблизи серебряных наночастиц.

Теоретические предпосылки и построение модели. Известно, что в металлических наночастицах возбуждаются плазмонные колебания на оптических частотах. При освещении наночастиц электромагнитной волной той же частоты возникает плазмонный резонанс, который порождает ближнее поле с большей напряженностью, чем падающая волна. С точки зрения классической физики излучение люминофоров можно рассматривать как затухание колебания атомных осцилляторов, связанное с потерей энергии на излучение. Причиной затухания колебаний является реакция излучению. Ближнее поле наночастиц увеличивает эту реакцию, что повышает скорость затухания колебаний [2]. Следовательно, повышается вероятность излучательной рекомбинации экситонов в люминофоре. Данное явление носит название эффекта Парселла.

Эффект Парселла приводит к ускорению излучательной рекомбинации экситонов, что увеличивает квантовый выход и интенсивность флуоресценции [3].

В итоге, на флуоресценцию КТ вблизи наночастиц действуют два фактора: тушение, которое часто осуществляется посредством ферстеровского переноса энергии, и ближнее поле наночастиц, которое при резонансном взаимодействии с КТ увеличивает интенсивность флуоресценции. При разнесении КТ и наночастиц на расстояние R ферстеровский перенос энергии ослабевает как $1/(R^6)$. Ближнее поле наночастиц пропорционально R^{-3} . Таким образом, задача данной работы – определить зависимость усиления/тушения флуоресценции КТ от расстояния R и найти оптимальное расстояние между наночастицами и КТ для наблюдения наибольшего усиления флуоресценции.

Преимуществом данной работы является изучение флуоресценции в слоистых структурах, которое способно дать количественную характеристику усиления/тушения флуоресценции КТ.

Экспериментальная часть. Экспериментальная часть данной работы заключалась в создании планарных образцов КТ и наночастиц, разделенных диэлектрическими слоями диоксида кремния толщиной 3 нм, 5 нм, 10 нм, 13 нм и без диэлектрического слоя, а также исследовании интенсивностей и времен жизни флуоресценции КТ в этих образцах. Образцы представляют собой композитные структуры «кварцевая подложка/наночастицы/SiO₂/КТ».

Серебро напылялось на кварцевые подложки в вакуумной камере Kurt J. Lesker PVD 75, обеспечивающий вакуум порядка 10^{-7} Торр. Эквивалентная толщина напыляемой серебряной островковой пленки и скорость напыления составляли 5 нм и 0,01 нм/с, соответственно, которые определялись кварцевыми микровесами. Получение частиц с малым разбросом частот плазмонных колебаний достигалось при помощи отжига островковых пленок при температуре 200°C в течение 13 мин. Образовавшиеся полусферические частицы имели пик плазмонного резонанса на длине волны 430 нм и полную ширину спектра на полувысоте 40 нм.

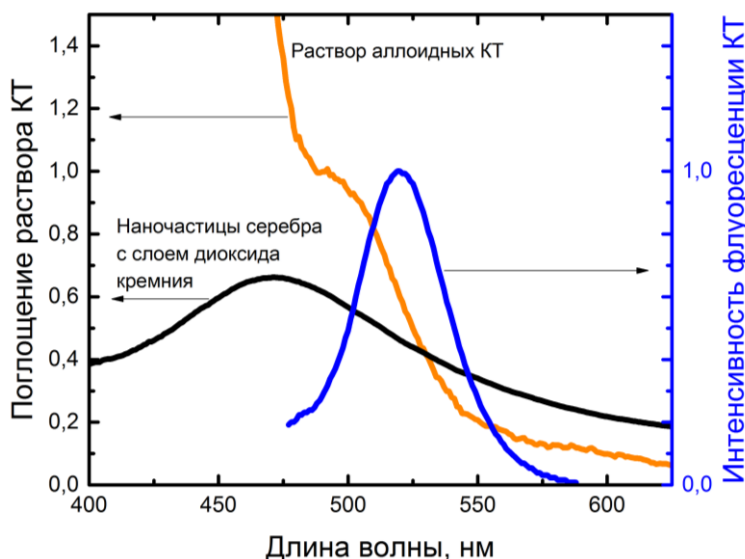


Рис. 1. Экстинкция раствора аллоидных КТ (оранжевая кривая) и пленки серебряных наночастиц (черная кривая), покрытой слоем SiO₂ толщиной 10 нм и спектр флуоресценции КТ, для того же образца (синяя кривая)

Диоксид кремния, напыленный в той же вакуумной камере, образовывал диэлектрический слой, на который впоследствии наносились КТ (рис. 1, черная кривая). 200 мкл коллоидного раствора КТ Cd_xZn_{1-x}Se_ySi_{1-y}/ZnS в хлороформе (спектр

поглощения раствора показан на рис. 1, оранжевой кривой) осаждалось на спин-коатере SPIN150-NPP (SPS Europe) при скорости вращения 1500 об./мин.

Спектры флуоресценции полученных образцов были измерены на спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu) (рис. 1, синяя кривая). Интенсивность и время жизни флуоресценции измерялись на сканирующем флуоресцентном микроскопе MicroTime100 (PicoQuant), с объективом $20\times$ и числовой апертурой 0,95. Возбуждение флуоресценции осуществлялось лазерными импульсами с длиной волны 405 нм, длительностью 50 пс, и частотой следования 10 МГц. Спектральный диапазон регистрируемых фотонов находился в интервале от 430 до 780 нм.

Результаты и обсуждение. Аллоидные КТ имеют то преимущество перед КТ без оболочки и КТ вида «ядро-оболочка», что излучательная релаксация проходит по единственному оптическому переходу. Связано это с тем, что градиентная оболочка аллоидных КТ слабо влияет на оптические переходы на границе ядро-оболочка и, в результате, не образуется второго четко выраженного времени релаксации экситонов. Однако существенное отличие КТ от органических люминофоров, таких как красители, состоит в том, что они имеют разброс по размерам порядка 10–15%, и, следовательно, разброс по временам жизни свечения отдельных КТ. В итоге, кинетика релаксации ансамбля КТ принимает неэкспоненциальный вид (рис. 2). В этом случае ее рассматривают как многоэкспоненциальную, в которой количество экспонент подбирают минимально необходимым для достижения равномерного разброса шума при аппроксимации, согласно формуле (1) [4]. Для получения единой характеристики времени затухания флуоресценции, времена жизни усредняются с учетом их вкладов в кривую затухания по формуле (2) [4]:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + \dots, \quad (1)$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i}, \quad (2)$$

где τ – время жизни флуоресценции в нс; A – относительная начальная интенсивность флуоресценции.

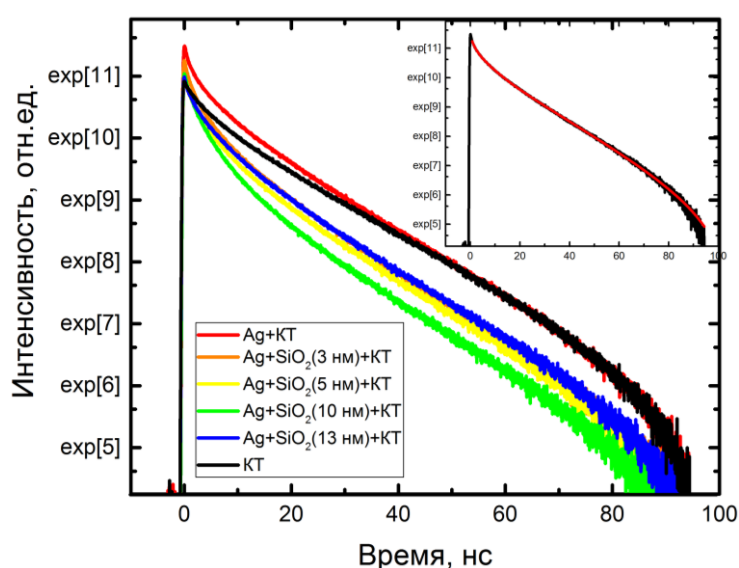


Рис. 2. Кривые затухания флуоресценции КТ на образцах «кварцевая подложка/ наночастицы/ SiO₂/ КТ» с толщиной SiO₂, указанной на рисунке; аппроксимация кинетики затухания для образца без SiO₂ (на вставке)

Таблица. Результаты аппроксимации кинетики затухания флуоресценции КТ тремя экспоненциальными функциями

Название образца	A ₁ , отн.ед	τ ₁ , нс	A ₂ , отн. ед	τ ₂ , нс	A ₃ , отн. ед	τ ₃ , нс
Ag + КТ	24026	1,33	29440	5,82	37926	19,97
Ag + SiO ₂ (3 нм) + КТ	23531	1,32	26870	5,15	23230	18,07
Ag + SiO ₂ (5 нм) + КТ	17336	1,45	21069	5,64	18900	18,84
Ag + SiO ₂ (10 нм) + КТ	17677	1,40	27563	4,87	14882	17,91
Ag + SiO ₂ (13 нм) + КТ	13232	1,60	20740	6,19	20643	19,46
КТ	8698	2,05	15979	6,88	9600	22,36

В таблице приведены результаты аппроксимации кинетики затухания шести исследуемых образцов тремя экспоненциальными функциями в соответствии с формулой (1). Результаты вычисления среднего времени жизни по формуле (2) представлены на рис. 3, а, синей кривой.

Зависимость начальной интенсивности флуоресценции от R (рис. 3, а, черная кривая) имеет тенденцию усиления свечения с приближением к наночастицам. При этом начальная интенсивность возрастает в 1,7 раз. Однако, это только один из признаков эффекта Парселла, второй признак заключается в сопутствующем уменьшении времени жизни флуоресценции. На рис. 3, а (синяя кривая) видно резкое уменьшение времени жизни КТ на кварцевой подложке по сравнению с КТ, взаимодействующих с наночастицами, однако в поле частиц изменение времени жизни не прослеживается.

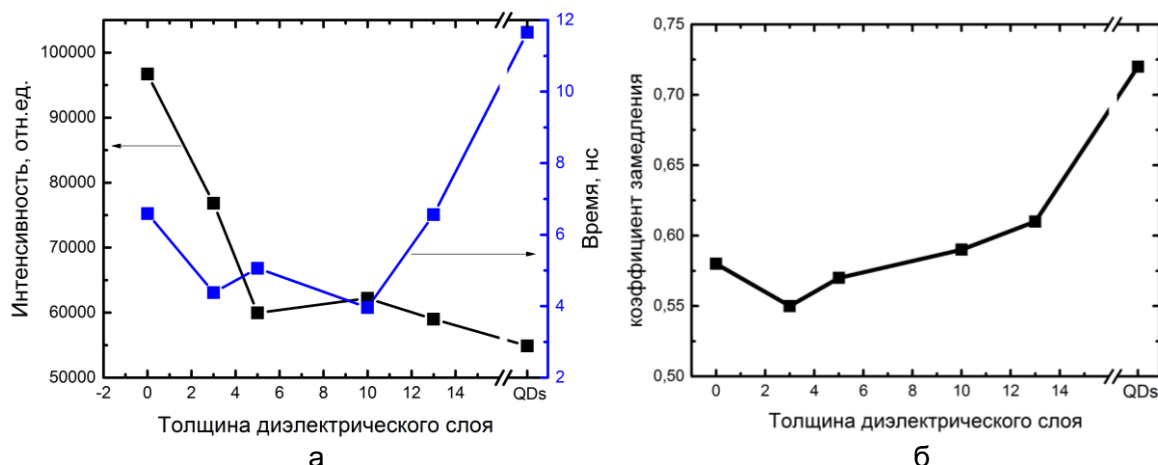


Рис. 3. Средние времена жизни флуоресценции и начальные интенсивности (а); коэффициент растянутости экспоненты (б)

Для анализа изменения времен жизни флуоресценции вблизи наночастиц был использован другой метод аппроксимации кинетики затухания. Многие релаксационные процессы, включающие разброс параметров, влияющих на кинетику релаксации, аппроксимируются дробно-экспоненциальной функцией. Эта функция была получена эмпирически Ф. Кольраушем, в которой предполагается, что коэффициент растяжения (β) экспоненты (рис. 3, б) обусловлен величиной разброса времен релаксации КТ [5].

$$I(t) = Ae^{-(t/\tau)^\beta} \quad (3)$$

Аппроксимация по формуле (3) привела к аналогичным результатам времен жизни флуоресценции и начальной интенсивности, в то время как разброс времен жизни проявил тенденцию увеличения с приближением к наночастицам (при $\beta=1$ наблюдается простая экспоненциальная кинетика без распределения времен

релаксации, поэтому с уменьшением значения параметра β разброс времен жизни увеличивается). Разброс времен свечения КТ на подложке соответствует $\beta=0,72$. С приближением к наночастицам разброс увеличивается до $\beta=0,58$; что составляет общее увеличение разброса времен жизни флуоресценции КТ в 1,5 раза. Таким образом, дробно-экспоненциальная аппроксимация кинетики затухания подтвердила уменьшение времени жизни флуоресценции КТ с приближением к наночастицам. Следовательно, в данной работе наблюдался непосредственно эффект Парселла.

Заключение. В данной работе наблюдалось усиление флуоресценции аллоидных квантовых точек в ближнем поле металлических наночастиц, вызванное эффектом Парселла. По-видимому, не все КТ находились в ближнем поле наночастиц, поэтому уменьшение времен жизни наблюдалось за счет увеличения его разброса для различных КТ. Эффект Парселла оказался преобладающим фактором в данном эксперименте, тушения флуоресценции вблизи наночастиц не наблюдалось.

Литература

1. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физмалит, 2010. – 480 с.
2. Kelly K.L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 668–677.
3. Майер С.А. Плазмоника. Теория и приложения. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. – 296 с.
4. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
5. Fisher B.R. et al. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – № 1. – P. 143–148.

УДК 007

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОГНИТИВНЫХ НАРУШЕНИЙ МЕТОДОМ ГОЛОГРАФИИ ФУРЬЕ**Розанов А.М.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., ст.н.с. Павлов А.В.¹**¹Университет ИТМО

Исследована связь параметров высокочастотной фильтрации при записи голограммы Фурье в схеме резонансной архитектуры с различными типами динамики системы. Резонансная архитектура для записи голограммы Фурье описывалась моделью логики с исключением. Различная динамика системы могут быть сопоставима с различными когнитивными расстройствами, например, с истерией. Показано как параметры фильтрации влияют на тип динамики. Приведены результаты численного моделирования.

Ключевые слова: голография Фурье, когнитивный стиль, когнитивный диссонанс, внутренняя картина мира, автокорреляционная функция, высокочастотная фильтрация.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-01-00676-а.

Наличие ряда глубоких аналогий между принципами работы мозга и голограммы послужило основанием для формирования голографической парадигмы в когнитивной науке, исследующей познавательную и мыслительную деятельность [1]. Истоки данной парадигмы прослеживаются еще с работ Гольдшайдера 1906 года. Нарушения в сфере работы мозга манифестируют особенностями когнитивного стиля. Интерес представляют в первую очередь функциональные причины отклонений от нормы. Такие отклонения могут быть связаны, в частности, с нарушениями на двух уровнях восприятия и обработки информации – на уровне перцепции (сенсорное восприятие) и уровне апперцепции (интеграция полученной информации).

Важнейшим этапом когнитивной деятельности является включение новой, неизвестной информации в сложившуюся внутреннюю картину мира (ВКМ) [2]. В ходе данного процесса должна сформироваться адекватная реальности и непротиворечивая новая ВКМ, однако если новая информация противоречит уже имеющейся возникают трудности. Конфликт нового и старого знания проявляется феноменом когнитивного диссонанса (КД). Невозможность длительного существования в состоянии диссонанса обусловила появление защитного механизма – его редуцирования [3–5], в ходе которого проявляется когнитивный стиль.

Как известно, одним из классических нарушений в психической сфере, диагностируемым еще с античных времен является истерия [6]. Этот психологический статус представляет интерес для когнитивной науки, поскольку «спусковым крючком» истерики обычно служит поступление новой информации, противоречащей ВКМ. Феномен истерики обычно характеризуется резким всплеском уровня эмоций, их знакопеременностью, самостоятельным затуханием истерики ... до следующей истерики [6].

Результаты нейрофизиологических исследований показывают связь истерии с высокочастотной фильтрацией (ВФ) на этапе апперцепции [7]. ВФ на данном этапе соответствует повышению внимания к деталям в ущерб к общности, низкочастотная – повышению внимания к общему в ущерб излишней детализации.

Процесс включения новой информации в существующую внутреннюю картину мира (ВКМ), ее обновление, может быть соотнесен с перезаписью голограммы как носителя ВКМ. Восприятие новой информации, противоречащей ВКМ, может быть формализовано моделью логики с исключением.

В работах [8–11] показано, что при редуцировании КД, описываемом моделью логики с исключением на схеме голографии Фурье (рис. 1) [8], в случае высокочастотной фильтрации ВКМ наблюдается динамика логического отклика, феноменологически аналогичная манифестации истерии.

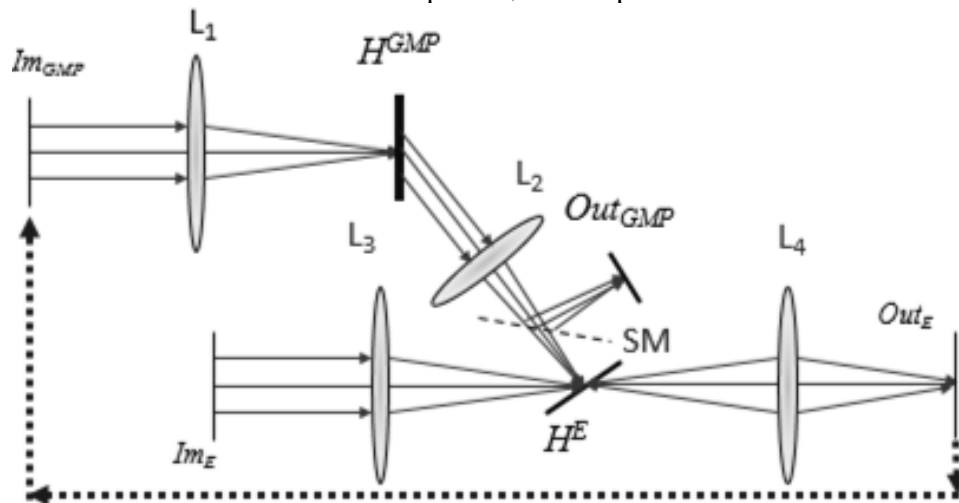


Рис. 1. бf-схема голографии Фурье резонансной архитектуры, моделирующая логику с исключением: L_1, L_2, L_3, L_4 – фурье-преобразующие линзы; H^{GMP} и H^E – голограммы: наличествующей ВКМ и новой информации, соответственно; Im_{GMP} и Out_{GMP} – плоскости входная и корреляций; SM – полупрозрачное зеркало; Im_E – изображение при записи H^E , замыкание резонатора видеотрактом $Out_E \rightarrow Im_{GMP}$ [8]

ВФ моделировалась на голограмме H^{GMP} (рис. 1) следующим образом

$$HF(v) = \begin{cases} \exp\left(\frac{-(v-v_0)^2}{v_{0,606}}\right) & \text{if } v \leq v_0. \\ 1 & \text{if } v > v_0 \end{cases} \quad (1)$$

Также в работах [8–11] показано, что по мере роста частоты фильтрации происходят срывы квазиустойчивого унимодального отклика или «истерии», при дальнейшем росте период срывов уменьшается и, в конце концов, система переходит к устойчивому мультимодальному отклику.

Картина мира должна быть внутренне связной. Связность, проявляемая в балансе между общим и частным, обеспечивает адекватность ВКМ реальности, и как следствие, адекватное поведения ее носителя. В качестве меры связности в работах [8–11] использовалась автокорреляционная функция (АКФ) паттерна ВКМ. И было показано, как по мере повышения высокочастотности происходит появление и дальнейшее углубление складки глобального максимума АКФ паттерна ВКМ, что свидетельствует о нарушении целостности АКФ. Нарушение целостности АКФ ВКМ и есть нарушением внутренней связности субъективной картины мира.

В работах [8, 9] результаты были получены для соотношения полуширин эталонных спектров ВКМ и исключения H^{GMP} и H^E , равном $V^{606} = v^E / v^{GMP} = 1/8$. В данной работе, в развитие результатов [8–11], исследована динамика системы при соотношениях параметров спектров, равных $1/6$ и $1/4$.

Полученные результаты для соотношения спектров $V^{606} = 1/6$ представлены на рис. 2, 3.

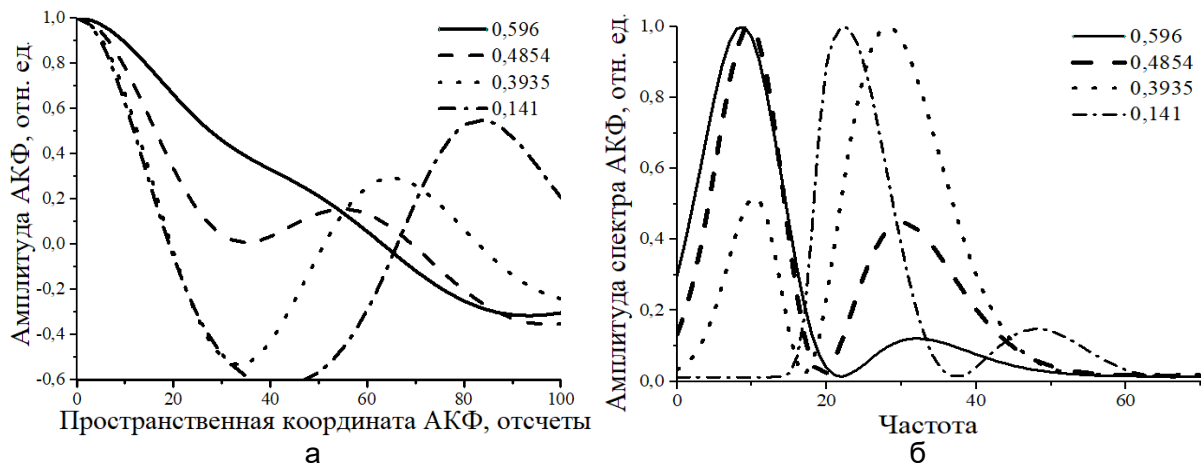


Рис. 2. Сечения АКФ паттерна ВКМ при $v_0=40$ для приведенных значений ν_r , $V^{606}=1/6$. Амплитуды спектров нормированы на свое максимальное значение для удобства восприятия

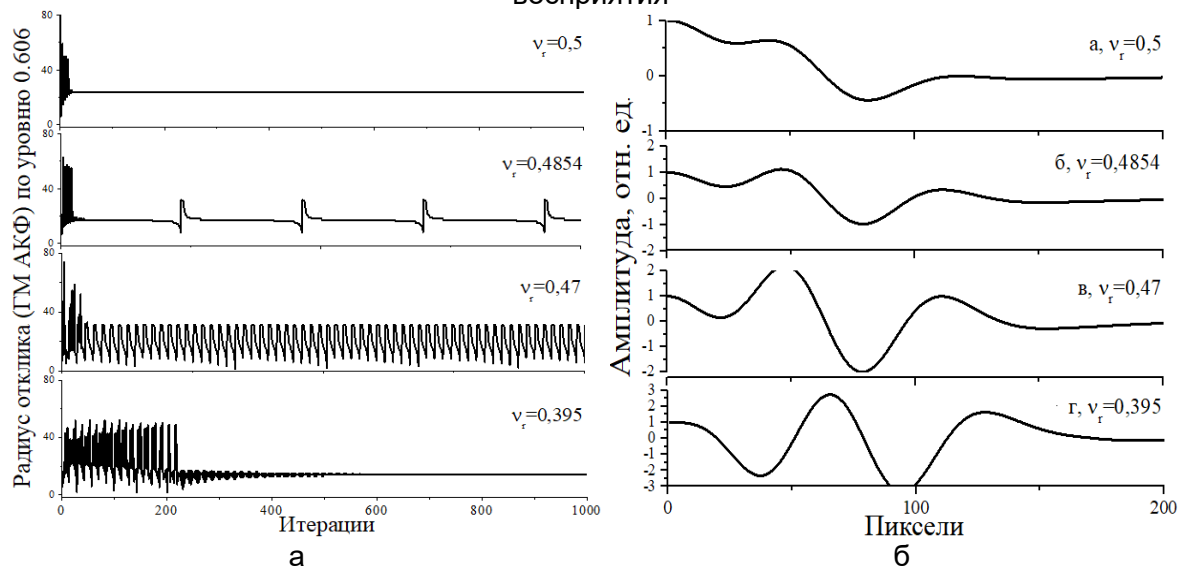


Рис. 3. Динамика системы при $v_0=40$ для приведенных значений ν_r , $V^{606}=1/6$ (а); отклик систем на 1000-й итерации: а – устойчивый унимодальный отклик; б, г – срывы отклика; в – устойчивый мультимодальный отклик (б)

Из графиков, представленных выше, можно видеть, что при данном соотношении спектров наблюдается схожая картина появления и углубления когнитивных нарушений.

Как говорилось ранее, нарушение связности ВКМ связано с появлением и углублением складки глобального максимума (ГМ) АКФ. По мере возрастания высокочастотности фильтрации происходит монотонное сужение ГМ АКФ [10] (до начала срывов отклика), в данном диапазоне АКФ хорошо аппроксимируется функцией

$$R(\Delta) = \exp\left(\frac{-\Delta^2}{2a^2}\right) \cos(b \cdot \Delta), \quad (2)$$

где a и b – параметры; Δ – координата в пространстве корреляций. Но при приближении к началу срывов отклика наблюдается возникновение и углубление складки ГМ АКФ, здесь аппроксимация АКФ функцией (2) не работает. На рис. 4 представлен график зависимости СКО АКФ от функции (2).

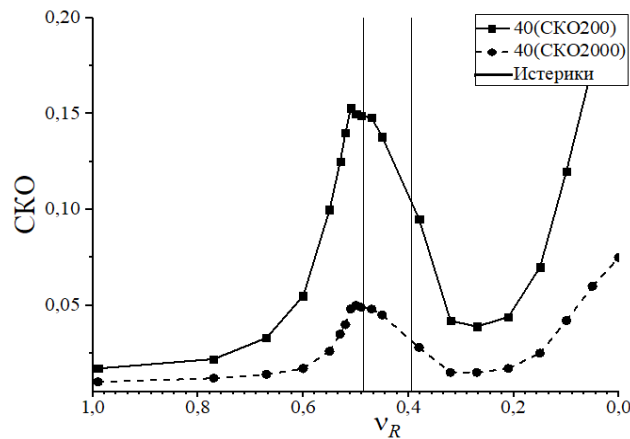


Рис. 4. СКО аппроксимации АКФ ВКМ для различного диапазона, $V^{606}=1/6$

Существует два диапазона, в котором СКО значительно возрастает, т.е. аппроксимация работает плохо. Это связано со сменой доминирующей частоты в спектре АКФ. Рис. 2, б показывает, что изначально доминирующая частота находится в районе 10 по мере усиления фильтрации возникает дополнительный максимум в районе 22, который, в конце концов, становится доминирующим.

Схожие результаты получены для разных значений центральной частоты ν_0 .

Далее спектр эталона исключения был расширен до соотношения $V^{606}=1/8$. На рис. 5 и 6 представлены результаты для данного соотношения спектров.

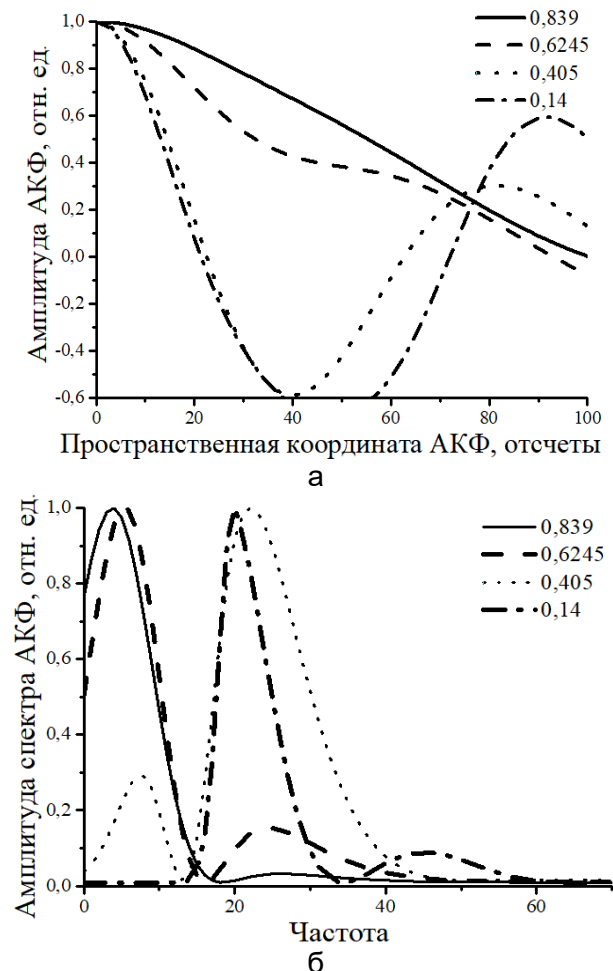


Рис. 5. Сечения спектра АКФ паттерна ВКМ при $\nu_0=40$ для приведенных значений ν_r , $V^{606}=1/4$. Амплитуды спектров нормированы на свое максимальное значение для удобства восприятия

Графики на рис. 5, а и рис. 6, а позволяют сделать вывод о том, что чем ближе спектр голограммы H^{GMP} к спектру голограммы H^E , тем раньше (относительно параметра фильтрации v_r) начинается диапазон срывов устойчивого отклика. Только при таком соотношении спектров устойчивый отклик изначально (без фильтрации) является мультимодальным рис. 6, б. Имеется переход от мультимодального отклика, через диапазон срывов, к мультимодальному отклику высшего порядка.

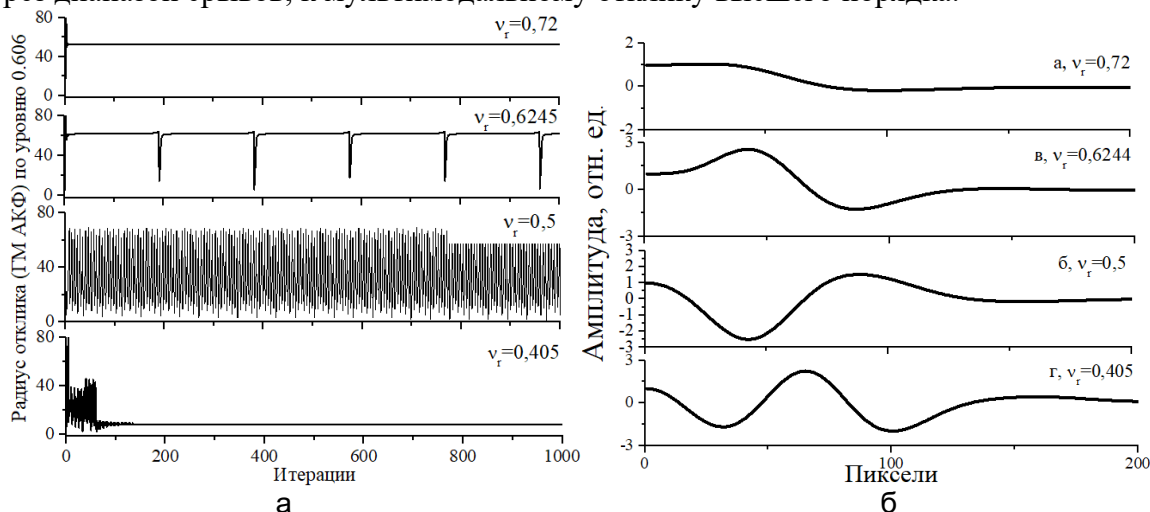


Рис. 6. Динамика системы при $v_0=40$ для приведенных значений v_r , $V^{606}=1/4$ (а); отклик систем на 1000-й итерации: а – устойчивый унимодальный отклик; б, г – срывы отклика; в – устойчивый мультимодальный отклик (б)

Картина аппроксимации рис. 7 имеет схожий вид из-за тех же причин, описанных выше.

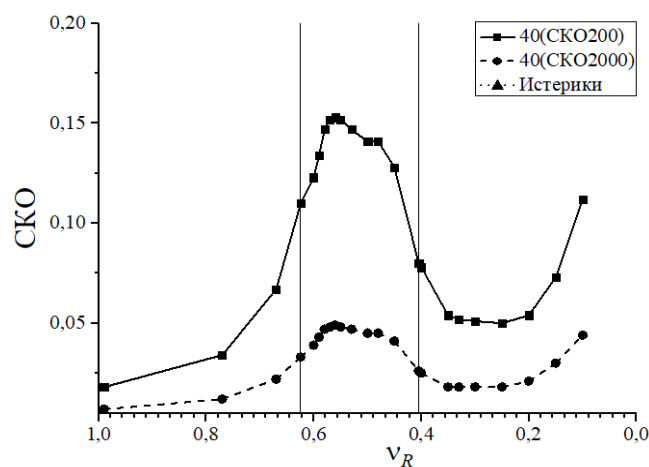


Рис. 7. СКО аппроксимации АКФ ВКМ для различного диапазона, $V^{606}=1/4$

Таким образом, из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

По мере повышения высокочастотности фильтрации и приближения к диапазону истерик происходит монотонное сужение ГМ АКФ, такая трансформация хорошо описывается моделью (2). Но далее у ГМ АКФ проявляется новый локальный минимум, соответствующий коротким расстояниям в паттерне ВКМ. На данных расстояниях связность ВКМ пропадает и для всей АКФ появляется новая периодичность нарушения и восстановления связности ВКМ. Причиной появления минимума является возрастающая узкополосность фильтрации.

Также можно заметить, что при приближении спектров голограммы H^{GMP} и голограммы H^E , т.е. при росте параметра V^{606} , срывы унимодального отклика начинаются раньше относительно параметров фильтрации, а уже при соотношении спектров 1/4 отклик, даже без применения высокочастотного фильтра, является

мультимодальным. Т.е. соотношение двух спектров оказывает влияние на узкополосность фильтрации. Это соотношение может быть изменено за счет выбора условий записи голограммы исключения.

Литература

1. Прибрам К. Нелокальность и локализация: голографическая гипотеза о функционировании мозга в процессе восприятия и памяти // В сб. «Синергетика и психология» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://scorcher.ru/mist/tele/pribram.htm>, своб.
2. Кузнецов О.П. Когнитивная семантика и искусственный интеллект // Искусственный интеллект и принятие решений. – 2012. – № 4. – С. 32–42.
3. Фестингер Л. Теория когнитивного диссонанса / Пер. с англ. А. Анистратенко, И. Знаешева. – СПб.: Ювента, 1999. – 318 с.
4. Психологическая энциклопедия / Под ред. Р. Корсини, А. Ауэрбаха. – 2-е изд. – СПб.: Питер, 2006. – 1096 с.
5. Хекхаузен Х. Мотивация и деятельность. – 2-е изд. – СПб.: Питер; М.: Смысл, 2003. – 860 с.
6. Шапиро Д. Невротические стили / Пер. с англ. К.В. Айгон. – М.: Институт Общегуманитарных исследований, Серия Современная психология: теория и практика, 2000 г. (Shapiro, D. (1965). Neurotic styles. New York: Basic Books).
7. Edwards M.J. et al. A Bayesian account of ‘hysteria’ // Brain. – 2012. – V. 135. – № 11. – P. 3495–3512.
8. Павлов А.В. Влияние условий записи голограмм и нелинейности регистрирующих сред на динамические характеристики схемы голографии Фурье резонансной архитектуры // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119. – № 1. – P. 151–159.
9. Павлов А.В., Исаков К.А. Закономерности формирования индивидуального когнитивного стиля // Четырнадцатая национальная конференция по искусственному интеллекту с международным участием. Труды конференции. – 2014. – Т. 1. – С. 205–214.
10. Павлов А.В., Розанов А.М. Моделирование функционального механизма когнитивных нарушений методом голографии Фурье // VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. научных трудов. – 2019. – С. 241–242.
11. Павлов А.В., Розанов А.М. Моделирование когнитивных нарушений методом голографии Фурье // Сб. трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики-2018». – 2018. – С. 274–275.

УДК 535.317, 681.7.01

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОПТИКИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КОМПОЗИЦИИ**Севергин Н.В.¹, Цяо Сюаньлин¹Научный руководитель – к.т.н., доцент Романова Г.Э.¹¹Университет ИТМО

Метод композиции заключается в сочетании элементов (оптических поверхностей, линз) с изученными и известными свойствами, такой обычно применяется для проектирования и анализа систем, строящих изображение. В работе рассматривается подход к проектированию осветительных оптических систем на основе этого метода, приводятся примеры систем, проектирование которых выполнено, в том числе с использованием метода композиции и методов автоматизированного расчета оптики с использованием специализированного программного обеспечения.

Ключевые слова: осветительная система, метод композиции.

Введение. В настоящее время светодиоды благодаря их многочисленным достоинствам (большой срок службы, высокая эффективность, возможность получить хороший индекс цветопередачи и др.) используются повсеместно для освещения архитектурных объектов, подсветки афиш, витрин, рекламы, при освещении дорог, в фонарях и маяках и др. [1].

Расширение областей применения светодиодов привело к развитию методов расчета такого рода систем. Большинство методов базируются на прямом решении задачи нахождения профиля поверхности по известным характеристикам распределения света источника. Однако для этого необходимо иметь представление о том, какой формы должна быть линза (одна или более поверхностей, присутствие полного внутреннего отражения, выделение зон и др.). Форма линз, применяемых в различных осветительных системах, может быть очень разнообразной. Примеры линз приведены на рис. 1 [2–4].



Рис. 1. Примеры линз, используемых в современных осветительных установках [2–4]

На практике разработчики неизображающей оптики широко используют метод проб, подбор формы поверхностей и элементов на основе приблизительных требований к траектории лучей и методы автоматизированного расчета оптических систем. Аналогичные подходы существуют и при проектировании изображающей оптики.

Альтернативным способом расчета, который позволяет найти первоначальное решение достаточно быстро, является так называемый метод композиции. Метод композиции заключается в сочетании элементов (оптических поверхностей, линз) с изученными и/или известными свойствами. Для изображающих систем эти свойства являются абберационными свойствам, для неизображающих систем необходимо принимать во внимание достижимое распределение силы света или освещенности.

Метод композиции при расчете базового коллиматора. Одним из базовых элементов в области осветительной оптики является коллиматор светового пучка. Схема коллиматора в виде линзы на основе полного внутреннего отражения и отражающей поверхности приведена на рис. 2.

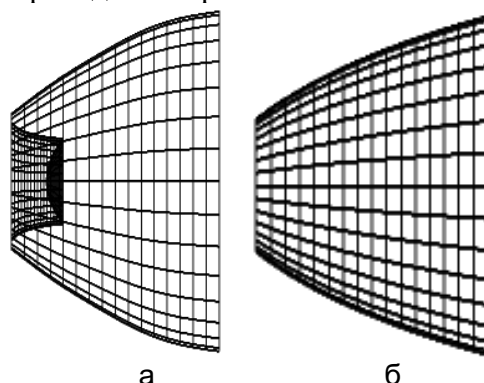


Рис. 2. Схемы коллиматоров для светодиодных источников света: на основе линзы с эффектом ПВО (а); на основе рефлектора (б)

Рефлектор предоставляет меньше возможностей для управления световым пучком: в распоряжении инженера-проектировщика только параметры одной поверхности для того чтобы преобразовать пучки достаточно большой апертуры.

В коллимирующей линзе можно выделить две зоны: центральная зона (выделено на рис. 2, а рамкой) в такой конструкции представляет собой линзу, которая работает с пучком определенной апертуры, а лучи, идущие под достаточно большими углами, управляются за счет внешней поверхности линзы, на которой испытывают ПВО.

Форма и размер центральной линзы может быть определена на основе теории aberrаций изображающих систем: хорошо известно, что плоско-гиперболическая линза дает параллельный пучок лучей. Однако с учетом габаритных ограничений и не бесконечно малого размера светящейся площадки светодиода существуют ограничения по максимальной апертуре пучка для получения приемлемой степени коллимации.

Например, на рис. 3 показано два случая: для угла светового конуса 30° ($\sin\sigma=0,5$) и угла 37° ($\sin\sigma=0,5$). Масштаб виден на рисунках, толщина линз одинакова, показаны три пучка: $y=0$, $y=0,707$ и $y=1$ мм.

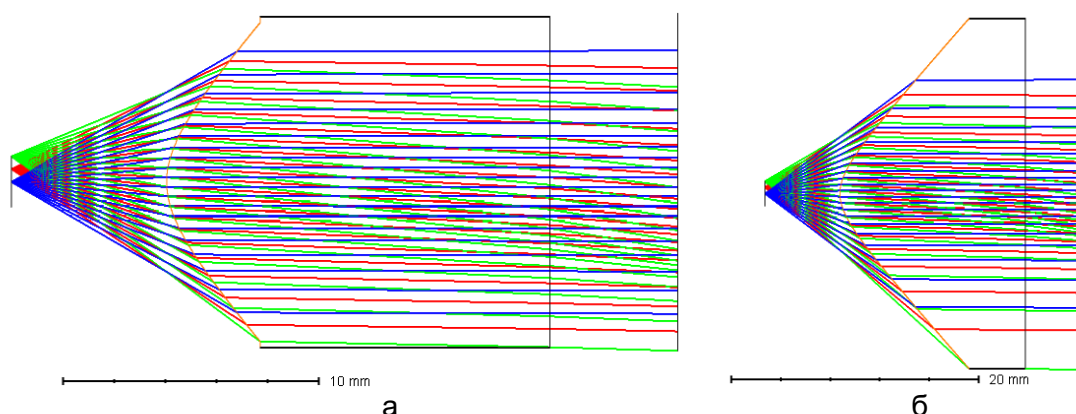


Рис. 3. Прохождение пучков лучей через плоско-гиперболическую линзу: при $\sin\sigma=0,5$ (а); $\sin\sigma=0,5$ (б)

На рис. 4 показана коллимирующая система как композиция из отражающего параболоида и внутренней плоскогиперболической линзы, а также линза, полученная в результате использования возможностей оптимизации.

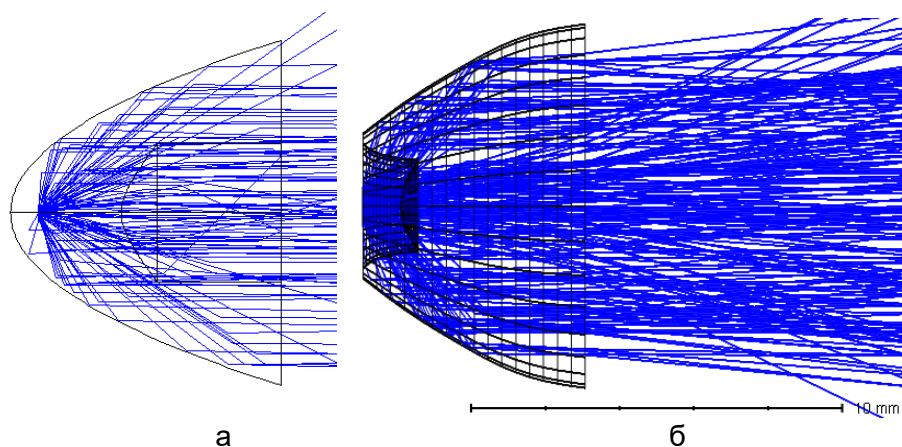


Рис. 4. Базовая коллимирующая линза: стартовая конфигурация (а); итоговая коллимирующая линза (б)

Таким образом, можно сделать выводы о разумном размере центральной зоны, которая обеспечит достаточно хорошую остаточную расходимость пучка, а также о габаритах коллиматора и роли дополнительной внутренней поверхности (внешняя поверхность внутреннего отверстия – «воздушной линзы»). Кроме того, остаточную расходимость легко и быстро можно оценить на основе анализа aberrаций такой линзы.

Оптические системы, применяемые для коллимации излучения светодиодов, могут быть основаны на двухзеркальных схемах. Пример такого типа системы показан на рис. 5 [5].

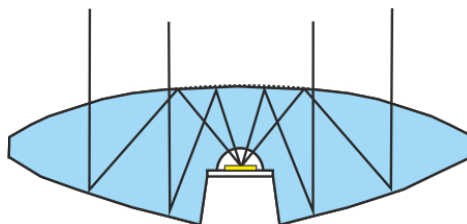


Рис. 5. Компактный коллиматор согласно источнику [5]

Оптическая система сигнального фонаря. Принципы разделения пучка на зоны и композиции могут применяться не только в классическом случае коллимирующей оптики, но и для более сложных случаев. Пример такой системы показан на рис. 6.

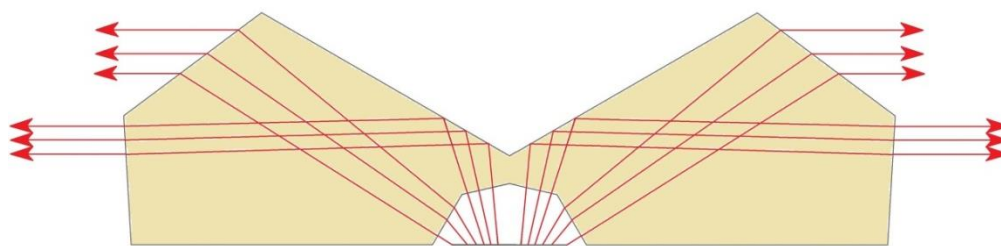


Рис. 6. Принципиальная стартовая схема фонаря сигнального

Приведенная схема представляет собой базовую (стартовую) систему, которая должна сформировать световой пучок в горизонтальном направлении по всему азимуту, ширина пучка в пределах $\pm 5^\circ$.

Разбиение пучка на две зоны и оптимизация схемы позволила получить систему, показанную на рис. 7.

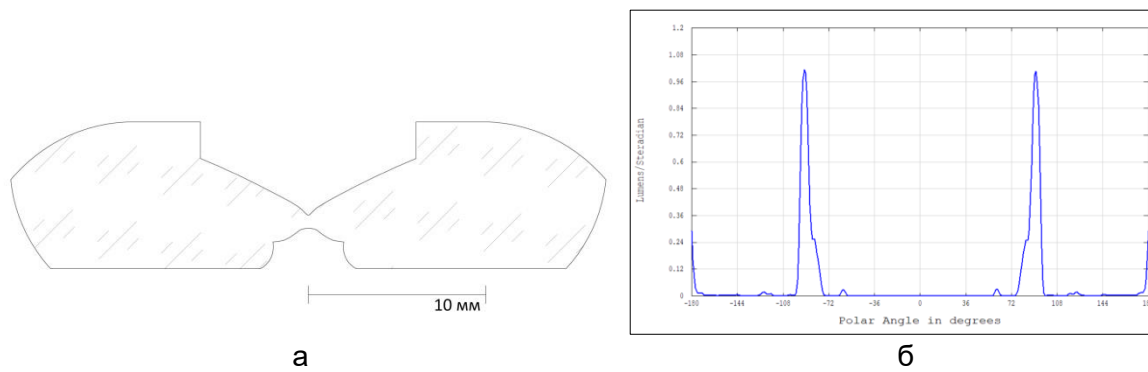


Рис. 7. Линза для сигнального фонаря: схема линзы (а); угловое распределение (б)

Оптическая система уличного светильника. Еще одним примером системы, которую удобно рассматривать и проектировать с применением метода композиции, является система уличного светильника. Для применения в уличных светильниках в зависимости от типа дорог и расположения требуются разные типы распределения силы света. Как правило, кривые силы света имеют плоскостную симметрию и должны обеспечивать большие углы в одном из сечений. Пример линзы, сформированной на основе стандартных объектов программы Zemax Optic Studio [6], показан на рис. 8, а. Составная линза представляет собой два объекта – стандартные линзы, смещенные в том сечении, где требуется более широкое распределение. Внутренняя линза представляет собой отверстие для размещения светодиода. Распределение силы света, полученное в такой системе при использовании источника света – квадратной площадки, излучающей по закону Ламберта, показано на рис. 8, б.

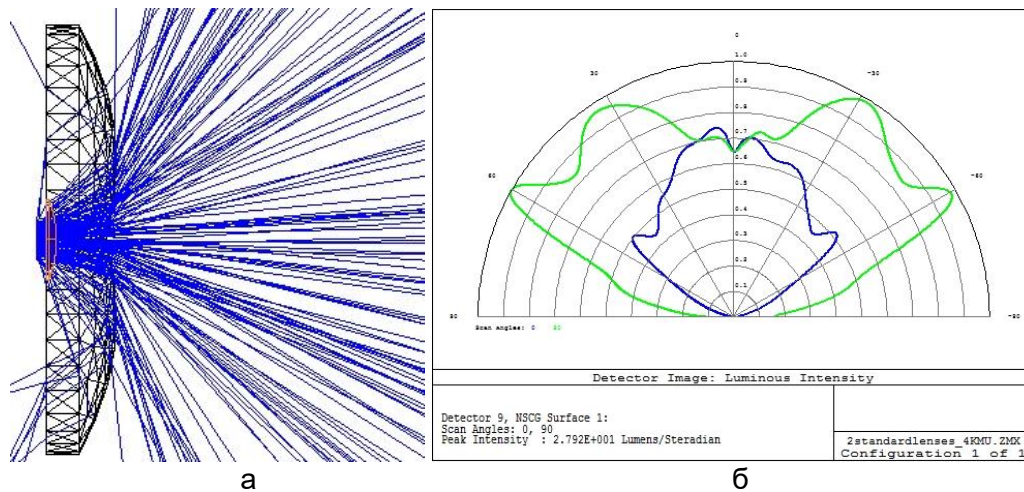


Рис. 8. Линза уличного светильника: вид линзы (а); угловое распределение в двух сечениях (б)

Следует отметить, что представленная на рис. 8 линза получена без оптимизации и представляет собой стартовую систему, которая после оптимизации может обеспечить необходимую по техническому заданию кривую силы света и эффективность. Тем не менее, вид кривой силы света, показанный на рис. 8, б, может найти применение в проектах уличного освещения.

Заключение. В работе предлагается применять базовые положения теории композиции оптических систем для проектирования осветительных систем различного назначения. Обсуждаются подходы к поиску стартовой точки, окончательная схема получается с использованием методов оптимизации с использованием специализированного программного обеспечения. Приводятся примеры проектирования систем.

Литература

1. Chaves J. Introduction to Nonimaging Optics. – 2 edition. – Crc Press, 2015. – 556 p.
2. LEDiL – LED Optics for Light that is right [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ledil.com/data/prod/Strada/12086/1208> (дата обращения: 07.02.2019).
3. LEDiL – LED Optics for Light that is right [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ledil.com/data/prod/Strada/STRADA-2X2-5050-sfds.pdf> (дата обращения: 07.02.2019).
4. Dross O., Mohedano R., Benitez P., Minano J.C., Chaves J., Blen J., Hernandez M., Munoz F. Review of SMS design methods and real world applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/5529/1/Review-of-SMS-design-methods-and-real-world-applications/10.1117/12.561336.full>, своб.
5. RXI LED collimator needs no metallization – Laser Focus World [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.laserfocusworld.com/articles/2012/01/rxi-led-collimator-needs-no-metalization.html> (дата обращения: 02.02.2019).
6. Zemax OpticStudio 18.7. User Manual. – Zemax LLC Copyright, 2014. – 859 p.

УДК 535.015

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН CdSe**Смелов В.Н.¹, Миропольцев М.А.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Маслов В.Г.¹**¹Университет ИТМО

В работе рассмотрены свойства коллоидных полупроводниковых нанопластин CdSe, синтезированных разными способами. Спектры поглощения и люминесценции, измеренные при растворении образцов в разных средах, демонстрируют явную зависимость параметров излучения от особенностей синтеза и от растворителя. Спектры магнитного кругового дихроизма показывают хорошо различимые особенности, которые являются следствием переходов с участием уровней тяжелых и легких дырок. Оценены величины характерных членов A и B для разных пластин.

Ключевые слова: коллоидные нанопластины CdSe, спектр поглощения, люминесценция, спектр МКД, растворитель.

Введение. В последние годы коллоидные полупроводниковые нанопластины (НП) стали одним из самых многообещающих типов флуоресцентных нанокристаллов. В сравнении с другими квантово-размерными кристаллами такими как квантовые точки (КТ) и стержни, НП обладают рядом важных особенностей. Дело в том, что можно контролировать толщину, т.е. число монослоев, на атомном уровне, в результате получают более чем у других типов нанокристаллов узкие пики поглощения и люминесценции. Эти свойства – ключевые для использования пластинок как простых излучателей. Второе – это плоская геометрия. Это открывает пути для использования пластинок как подложек для дальнейшего роста на них гетероструктур. Электронные спектры пластинок именно CdSe изучались ранее. Это делает НП хорошим модельным объектом для тестирования различных экспериментальных подходов, чтобы лучше понять физическую природу этих новых методов. В этой работе представлено изучение электронной структуры CdSe НП выращенных разными методами. Исследования проводились спектроскопией поглощения, люминесценции и спектроскопией магнитного кругового дихроизма (МКД). Были вычислены члены A_1 и B_0 МКД для всех наблюдаемых переходов.

Объекты исследования. Рассматриваются образцы полупроводниковых пластинок CdSe, синтезированных разными методами. Рассматриваются пластинки, обозначаемые здесь CdSe. Обозначение CdSe/Cd означает пластинки CdSe доваренные в кадмии [1]. Также рассматривались пластинки CdSe(Zn), отличающиеся добавляемыми при синтезе прекурсорами, в частности, использованием ацетата цинка. Помимо этого, пластинки CdSe(Zn) приготавливались при другой температуре и другом порядке применения дегазации. Были поставлены следующие задачи работы. Определение отличия в свойствах, доваренных и не доваренных в кадмии пластин. Оценка членов A_1 , B_0 описывающих МКД спектры. Выяснение спектральных особенностей НП в области дефектной люминесценции и поглощения. С дефектной полосой люминесценции связывается расплывчатый пик люминесценции в более длинноволновой области относительно длинноволновой экситонной полосы поглощения пластин данной толщины. Аналогичным образом рассматривается область бесструктурного поглощения, соответствующая данной люминесценции.

Результаты. На рис. 1 показаны спектры поглощения и люминесценции CdSe ядер и CdSe/Cd. Эти спектры были получены при растворении образца в хлороформе. В

спектрах поглощения CdSe и CdSe/Cd (рис. 1, а) ясно видны четыре полосы которые можно разбить на пары: 508 и 477, 460 и 430 нм. Первая полоса в каждой паре соответствует переходам от тяжелых дырок, а вторая – переходам от легких дырок. При этом первая пара отвечает пластинкам толщиной 6 монослоев, а вторая – пластинкам толщиной 5 монослоев. Спектры ФЛ CdSe имеют главный пик на 512 нм и 10 нм ширины на полувысоте, этот пик соответствует пластинкам толщины 6 монослоев. Пластинкам 5 монослоев отвечает второй максимум на 466 нм. У образца CdSe/Cd пик люминесценции сдвинут на 3 нм в длинноволновую область. Также доварка привела к уменьшению дефектной полосы, как поглощения, так и люминесценции. Видно, что на обоих графиках максимумы, соответствующие 6-монослойным пластинкам имеют большую интенсивность, отсюда можно сделать вывод, что таких пластинок в растворе больше.

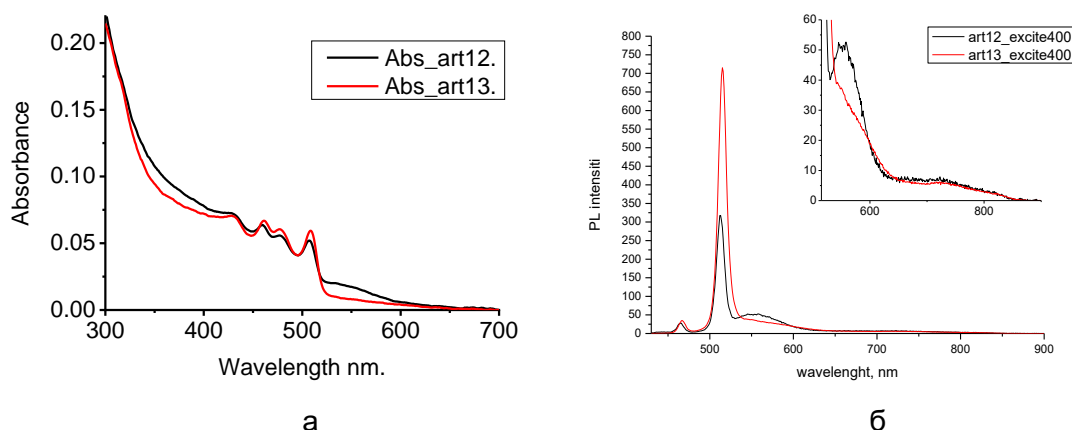


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) для образцов CdSe (черный) и CdSe/Cd (красный), растворенных в хлороформе

На рис. 2 показаны аналогичные спектры, полученные при растворении образца в толуоле. Длины волн максимумов полос поглощения и люминесценции не изменились по сравнению с теми же образцами, растворенными в хлороформе. В образце CdSe стала значительно больше дефектная люминесценция. Также растворение в толуоле привело к некоторому увеличению дефектного поглощения НП CdSe.

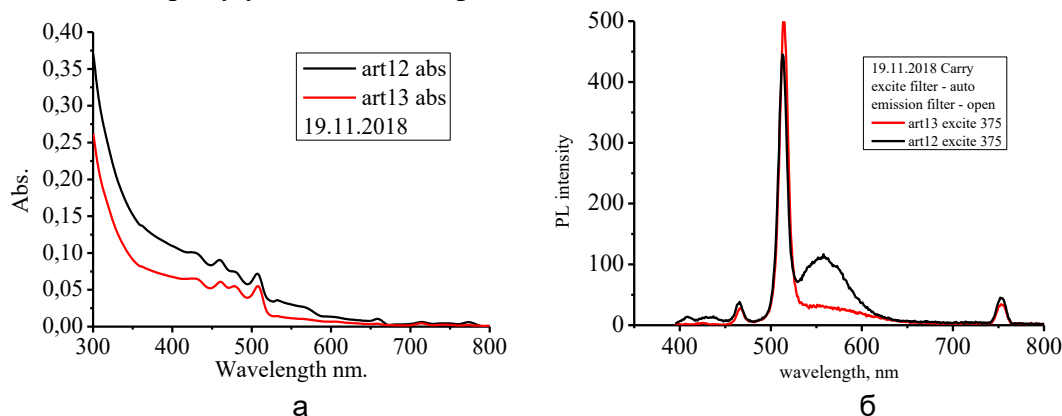


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) для образцов CdSe (черный) и CdSe/Cd (красный), растворенных в толуоле

На рис. 3 показаны спектры возбуждения люминесценции. На примере спектра с наибольшей интенсивностью (регистрация на 530 нм) видно, что его максимумы находятся точно на тех же длинах волн, что и пики в спектре поглощения. Т.е. НП излучают наиболее интенсивно при поглощении длины волны в наиболее интенсивной полосе поглощения.

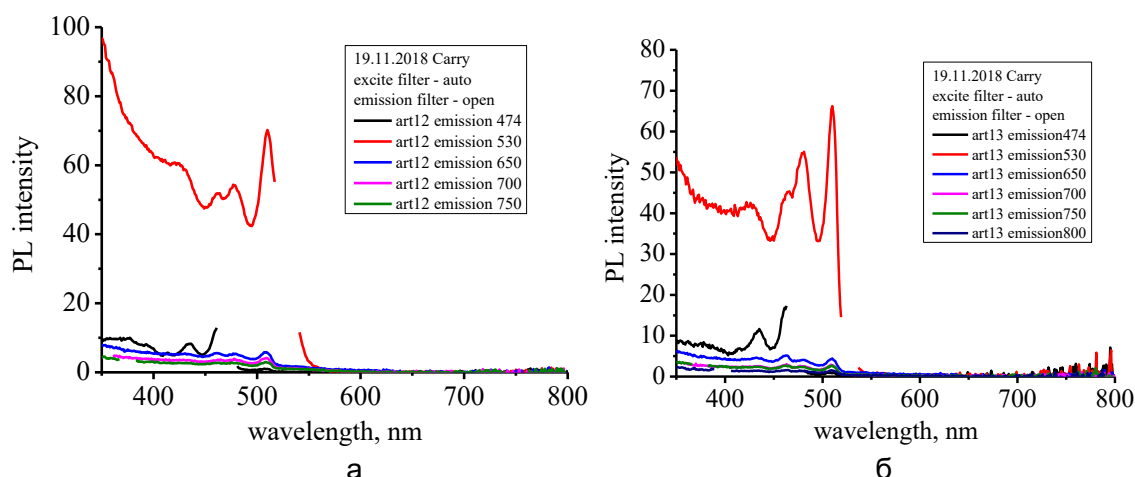


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции для образцов CdSe (а) и CdSe/Cd (б), растворенных в толуоле

На рис. 4 показано, что происходит со спектрами образца CdSe растворенного в толуоле при уменьшении концентрации, обработке ультразвуком и центрифугировании. Обработка ультразвуком и центрифугирование разрушает и убирает из раствора скопления слипшихся друг с другом НП. Поэтому такое исследование проводилось с целью выяснить, связано ли дефектное поглощение и люминесценция с образованием кластеров и агрегатов НП. Видно, что спектры поглощения по форме практически не меняются. В них наблюдается естественное уменьшение интенсивности сигнала при уменьшении концентрации. Центрифугирование образца и его дробление ультразвуком существенно не сказывается на спектрах, а уменьшение концентрации приводит к резкому уменьшению интенсивности. Из этого следует, что при измерениях в растворах не было больших кластеров и скоплений НП.

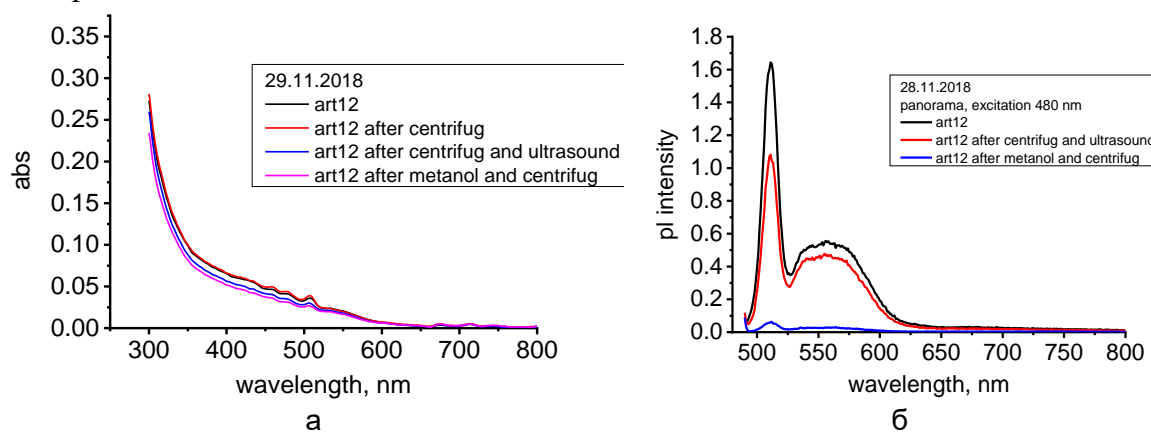


Рис. 4. Спектры поглощения образцов CdSe, растворенных в толуоле, после различных внешних воздействий (а) и спектры люминесценции образцов CdSe после тех же воздействий (б)

На рис. 5 приведено сравнение люминесценции образца CdSe в хлороформе и толуоле при одинаковой оптической плотности растворов. Видно, что люминесценция при растворении в толуоле значительно ярче, чем в хлороформе, но при этом увеличивается и дефектная полоса.

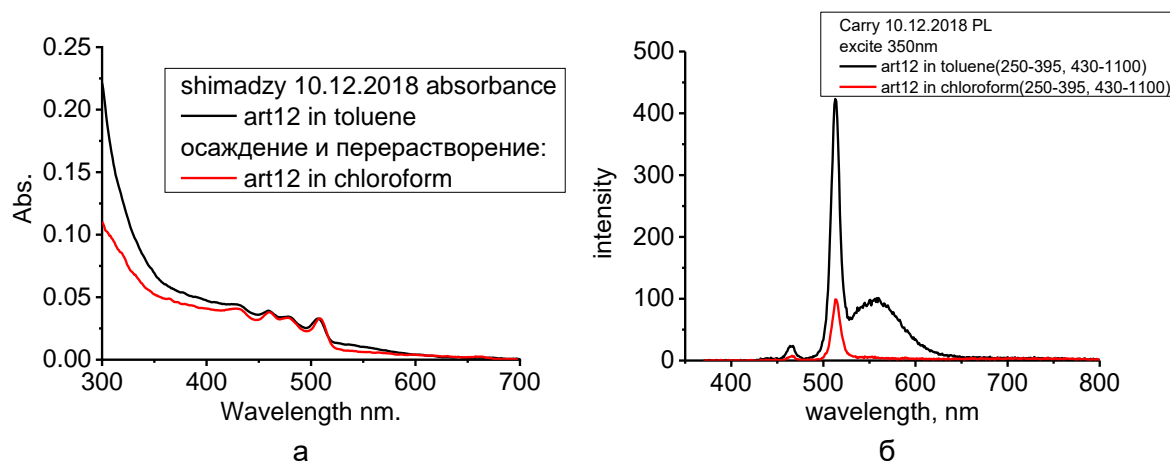


Рис. 5. Спектры поглощения образцов CdSe растворенных в толуоле (черный) и хлороформе (красный) (а) и спектры люминесценции тех же образцов CdSe растворенных в толуоле (черный) и хлороформе (красный) (б)

На рис. 6 приведены спектры образца CdSe(Zn) в разных растворителях. Как и в случае пластинок CdSe при одинаковой оптической плотности максимальная люминесценция наблюдается в толуоле, но при этом возрастает дефектная полоса. Очевидные пики поглощения на 460, 433, 390 и 369 нм. Есть небольшой пик поглощения на 508 нм. Аналогично случаю пластинок CdSe пики на 460 и 433 нм соответствуют переходам тяжелых и легких дырок в пластинках толщиной 5 монослоев. Предполагается, что пик на 390 нм соответствует переходам из спин-орбитально отщепленной зоны. Происхождение пика на 369 нм пока остается не выясненным. Малый пик поглощения на 508 нм относится к тяжелым дыркам в пластинках толщины 6 монослоев. Максимум основной полосы ФЛ во всех растворителях на 466 нм, что соответствует пластинкам толщиной 5 монослоев. Второй максимум люминесценции находится на 512 нм, что соответствует 6-монослойным пластинкам. В этом растворе 5-монослойных пластинок очевидно больше чем пластинок в 6 монослоев. Дефектная полоса люминесценции сильно размыта, а ее центр находится на 620 нм.

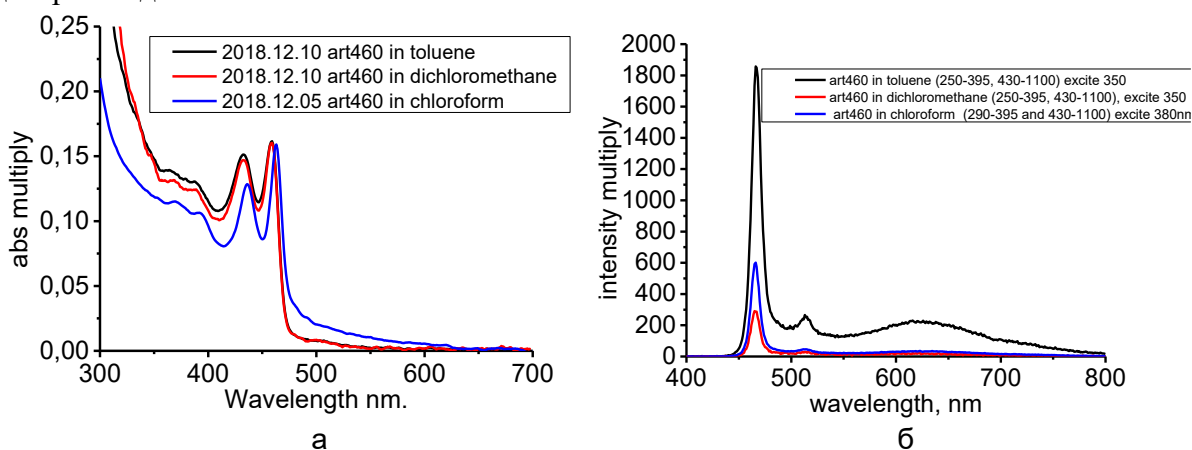


Рис. 6. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) образцов CdSe(Zn), растворенных в разных растворителях

На рис. 7 показаны спектры поглощения и МКД для образцов CdSe и CdSe/Cd.

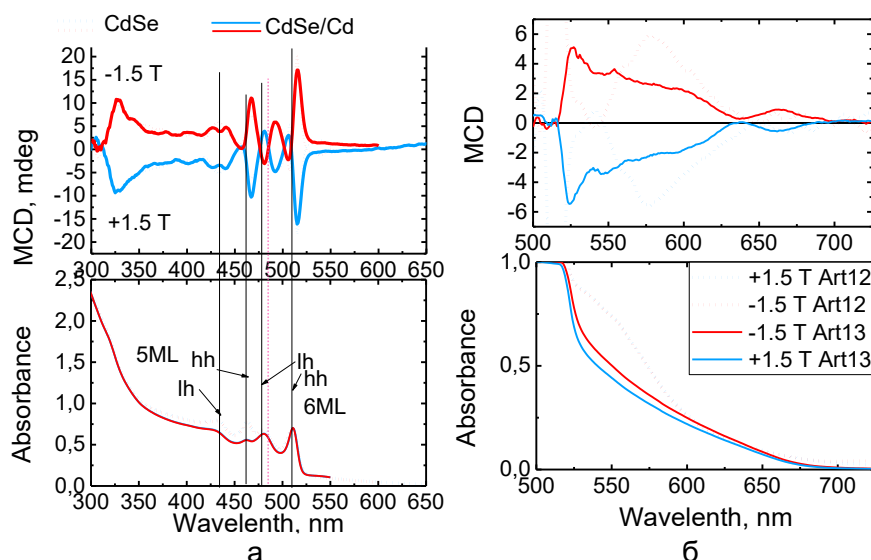


Рис. 7. Спектры поглощения и МКД для основных переходов в нанопластинах (а) и для дефектной области (б) для пластин CdSe и CdSe/Cd

Для основных переходов были оценены значения характерных для МКД членов A_1 и B_0 . Оценка была проведена для всех переходов за исключением перехода легких дырок в 5-монослойных пластинках, так как максимум спектра поглощения и перепад спектра МКД для этого перехода слишком слабые, что не позволяет достаточно точно получить эти данные. Оценка проводилась по известным формулам [2]. Результаты приведены в таблице.

Таблица. Результаты оценки параметров A и B для МКД переходов в спектрах образцов CdSe и CdSe/Cd

Переход	CdSe	CdSe/Cd
Пластинки толщиной 5 монослоев		
НН A_1/D_0	0,153	—
НН $B_0/D_0 \text{ см}^{-1}$	0,00064	—
ЛН A_1/D_0	0,118	—
ЛН $B_0/D_0 \text{ см}^{-1}$	0,00063	—
Пластинки толщиной 6 монослоев		
НН A_1/D_0	0,282	0,168
НН $B_0/D_0 \text{ см}^{-1}$	0,00051	0,00044
ЛН A_1/D_0	0,173	0,221
ЛН $B_0/D_0 \text{ см}^{-1}$	0,00013	0,000154

Найденные значения по порядку величины совпадают с данными в литературе [2], где исследовались другие CdSe НП и НП с крыльями. Видно, что значения членов для НН и ЛН переходов для пластинок разной толщины относительно близки по величине. Это означает, что сопоставляемые переходы имеют одну природу и не зависят от среды, в которую погружены НП.

В области дефектной люминесценции у образца CdSe исходя из МКД спектра (рис. 7, б) можно выделить, по меньшей мере, два перехода: приблизительно на 555 и 655 нм. Как видно из спектров МКД, в этих переходах преимущественную роль играет член B , так как в этих спектрах видны только максимумы на соответствующих длинах волн, а вклад производной от спектра поглощения не наблюдается. У образца CdSe/Cd явного максимума в этой области нет. Это отвечает тому, что дефектные переходы у этого образца гораздо слабее.

На рис. 8 приведены спектры поглощения и МКД для образца CdSe(Zn). В переходах 460 и 433 нм на МКД спектре очевиден вклад члена А. А в переходах 390 и 369 нм большую роль играет вклад члена В. Это означает, что переходы на 390 и 369 нм имеют другую природу, чем переходы тяжелых и легких дырок в пластинках разной толщины. Именно поэтому эти переходы интерпретируются нами как переходы с уровня дырок спин-орбитально отщепленной зоны, для которых преобладает член В [2]. В области дефектной люминесценции на длине волны 620 нм в спектрах поглощения и МКД полосы отсутствуют. Это означает, что дефектная полоса в этом образце слаба.

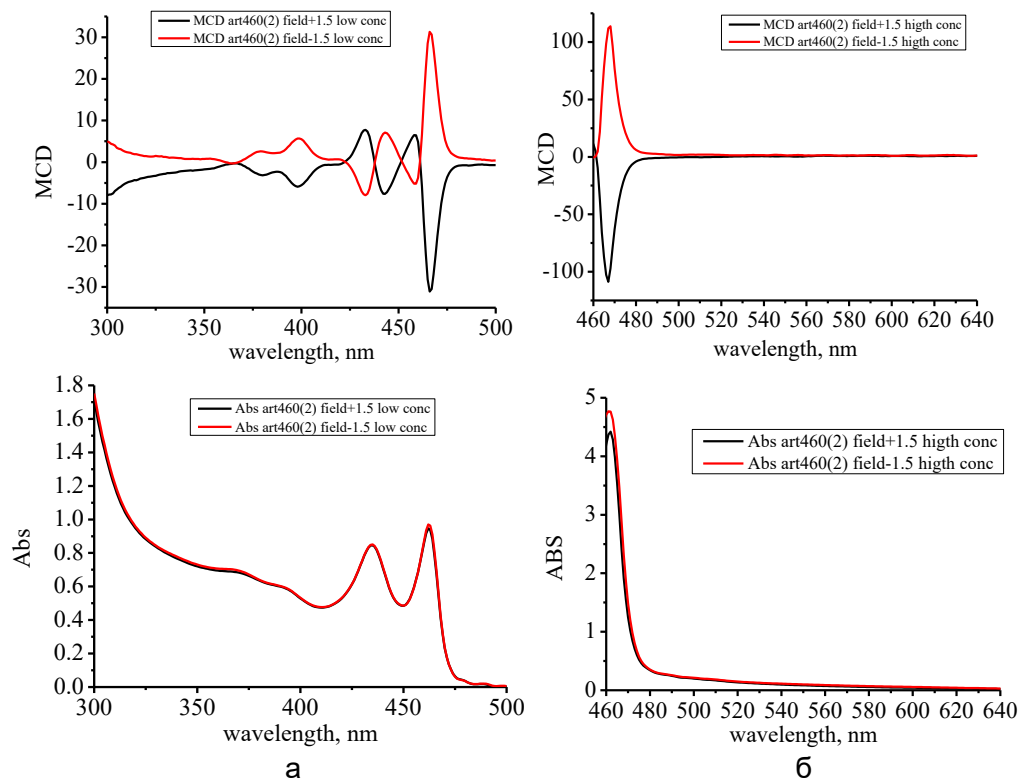


Рис. 8. Спектры поглощения и МКД для основных переходов в НП (а) и для дефектной области (б) для пластинок CdSe и CdSe/Cd

Выводы. В результате работы установлено, что доваренные в ходе синтеза НП CdSe/Cd обладают меньшей дефектной полосой в спектрах поглощения и люминесценции. Показано что пластинки CdSe в толуоле с одной стороны люминесцируют более ярко, а с другой стороны резко возрастает дефектная люминесценция. Для основных переходов в пластинах CdSe и CdSe/Cd найдены характерные члены А и В описывающие МКД спектры. Обнаружены проявления в спектрах МКД поглощения в области дефектной полосы.

Литература

1. Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M. CdSe-CdS Nanoheteroplatelets With Efficient Photoexcitation of Central CdSe Region through Epitaxially Grown CdS Wings // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – № 39. – P. 14476–14479.
2. Gromova Y.A., Miropoltsev M.A., Cherevkov S.A., Maslov V.G., Baranova A.V. and Fedorov A.V. Magnetic Circular Dichroism in 2D Colloidal Semiconductor Nanocrystals // Optics and Spectroscopy. – 2018. – V. 125. – № 5. – P. 698–702.

УДК 535.8

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ ВИСМУТА
В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТРИЦАХ ПО ОПТИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**Тузова Ю.В.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Никоноров Н.В.¹¹Университет ИТМО

В работе изучается влияние фосфатной стеклообразной матрицы на люминесценцию висмута в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Синтезирован ряд фосфатных стекол, активированных висмутом, проведена обработка стекол в восстановительной атмосфере для формирования люминесцентных центров висмута в стеклообразной матрице. Проведен спектрально-люминесцентный анализ синтезированных образцов. Измерена кинетика затухания люминесценции, рассчитано время жизни люминесцентных центров. Сделан вывод о наличии люминесцентного центра Bi^0 .

Ключевые слова: активированные висмутом стекла, фосфатные стекла, инфракрасная люминесценция, лазеры на основе висмутосодержащих материалов.

Введение. Для науки и техники представляют интерес люминесцентные устройства, способные перестраивать рабочую длину волны в широких пределах. Одним из таких источников могут являться стекла, активированные висмутом. Достоинством висмута является то, что он может обладать люминесценцией в различных областях спектра – от ультрафиолетовой области до ближней инфракрасной, в зависимости от матрицы и длины волны возбуждения. Во многих работах рассматриваются висмутосодержащие оптические материалы в качестве источников инфракрасной люминесценции, и в частности в работах Е.М. Дианова показана работа волоконных лазеров на основе висмута в диапазоне вплоть до 1550 нм [1–3]. В ближней инфракрасной области висмут, в некоторых стеклянных матрицах, например – в боратной и силикатной, может обладать широкополосной люминесценцией с полушириной порядка 250–300 нм и максимумами около 1,3 мкм, 1,5 мкм. Диапазон в районе 1,31 мкм является так называемым вторым окном прозрачности оптического волокна и используется для дальней связи. Преимуществом данного диапазона является нулевая дисперсия на данной длине волны, что существенно уменьшает искажение оптических импульсов. Волоконные лазеры и усилители света обладают следующими достоинствами по сравнению с объемными: простота эксплуатации, удобство накачки и возможность получения значительных мощностей излучения (вплоть до сотен кВт). Активной средой для таких устройств являются активированные стекла. Особенность висмутосодержащих стекол заключается в том, что висмут может обладать шестью различными степенями окисления и имеет различные спектрально-люминесцентные свойства в зависимости от координации и валентности. Более того, природа оптических центров висмута до конца не прояснена, что ограничивает возможность введения инфракрасных лазеров на основе висмутосодержащих материалов в массовое производство и эксплуатацию [1–3]. Этим фактом обуславливается актуальность работы, целью которой является исследование влияния состава фосфатной стеклообразной матрицы на спектрально-люминесцентные свойства висмута.

Результаты. Для исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств висмута от состава стеклянной матрицы была выбрана фосфатная матрица системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ с переменным составом матрицы и постоянной концентрацией активатора Bi_2O_3 . Стекла синтезировались при $T \sim 1500^\circ\text{C}$ в кварцевых тиглях в атмосфере воздуха с постоянным помешиванием. После синтеза образцов, производился их отжиг при $T = 600^\circ\text{C}$. Состав матрицы варьировался для изучения

влияния состава фосфатной матрицы стекла на люминесцентные свойства центров висмута – в ряду системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ увеличивалось содержание щелочного оксида и исследовалось влияние щелочности на спектрально-люминесцентные свойства висмутосодержащих стекол. Синтезированные стекла прозрачны в видимом диапазоне спектра и люминесцентных центров не содержат, для формирования люминесцентных центров висмута в стеклообразной фосфатной матрице, была проведена обработка стекол в водородной атмосфере. Также стекло состава было синтезировано с добавлением 2 вес% угля для создания восстановительной атмосферы при варке и формирования люминесцентных центров висмута. Состав синтезированных стекол приведен в таблице, также приведен показатель щелочности a .

Таблица. Состав синтезированных образцов

Образец	Na_2O , мол.%	Al_2O_3 , мол.%	P_2O_5 , мол.%	Bi_2O_3 , мол.%	C, вес.%	a
I	4,79	19,10	76,05	0,3	–	0,2
II	10,84	16,26	76,90	0,3	–	0,4
III	18,75	12,50	68,75	0,3	–	0,6
IV	29,57	7,38	63,11	0,3	–	0,8
V	0	25	75	0,3	–	0
VI	4,79	19,10	76,05	0,3	2	0,2

После обработки синтезированных образцов в водородной атмосфере образцы приобрели светло-коричневую окраску и типичный для люминесцирующих висмутосодержащих стекол пик поглощения в области 460 нм. Также образец VI синтезированный с углем имеет схожую окраску и пик поглощения в области 460 нм. Спектр поглощения образца I представлен на рис. 1, а.

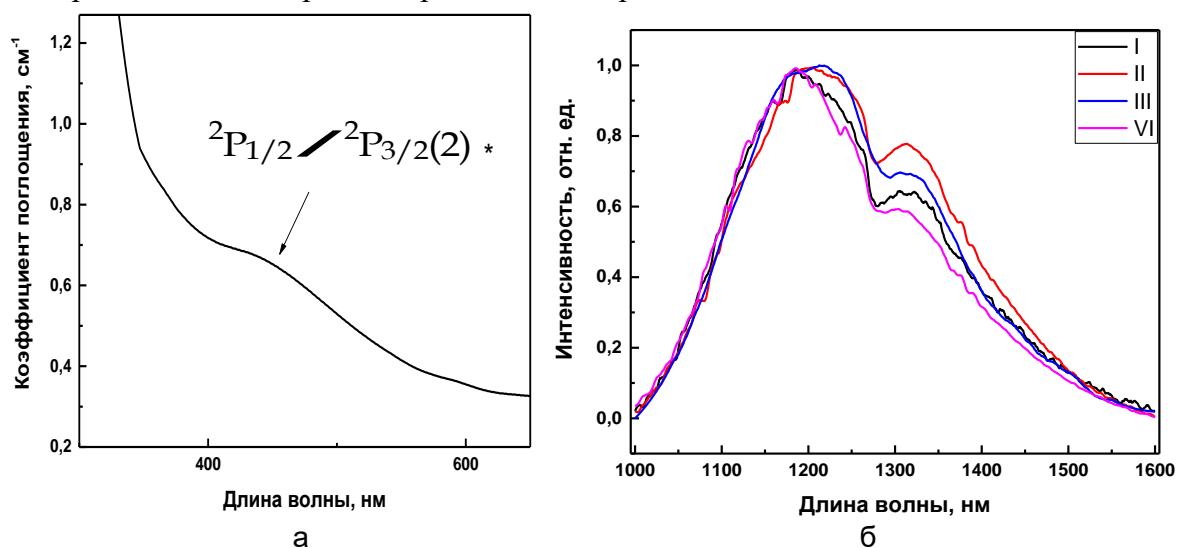


Рис. 1. Спектр поглощения образца I [4] (а); спектр люминесценции образцов I–VI при возбуждении диодным лазером 460 нм (б)

Был проведен спектрально-люминесцентный анализ синтезированных и обработанных в водородной атмосфере стекол. Был измерен спектр люминесценции образцов в инфракрасном диапазоне, спектр люминесценции представлен на рис. 1, б.

Как видно из рис. 1, б, параметры люминесценции синтезированных образцов следующие: образцы фосфатных стекол, активированных висмутом с показателями щелочности среды 0,2 (I); 0,4 (II); 0,6 (III), а также образец, синтезированный с углем (VI), обладают люминесценцией в ближней инфракрасной области спектра с полушириной ~ 270 нм и максимумами в районе 1190, 1160, 1318 нм (таблица). Образцы с показателями щелочности среды 0,8 (IV) и 0 (V) (таблица) люминесценцией

не обладают. Можно сделать вывод о том, что люминесцентные центры висмута являются чувствительными к щелочности среды, оптимальные показатели щелочности фосфатного стекла находятся в диапазоне 0,2–0,6.

Была измерена кинетика затухания люминесценции, на рис. 2 представлен вид кинетики затухания для образца I.

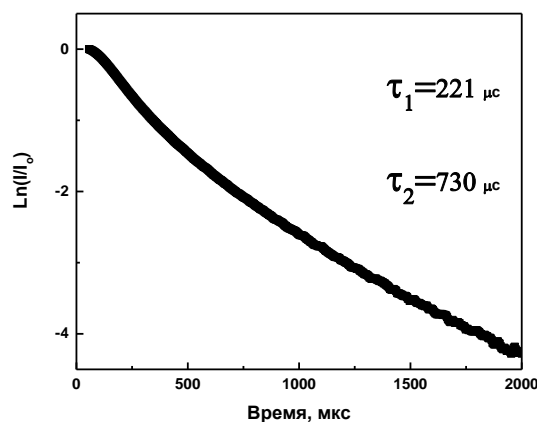


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции образца I при возбуждении диодным лазером 460 нм

Образцы I, II, III и VI имеют схожие кривые затухания люминесценции. Согласно расчету из кривых затухания люминесценции, были получены времена жизни люминесцентных центров висмута в стеклах, они составляют ~221 и ~730 мкс, по-видимому, за люминесценцию центров висмута в ближнем инфракрасном диапазоне ответственны два люминесцентных центра. Согласно литературным данным, за люминесценцию в диапазоне ~1200 нм отвечает люминесцентный центр Bi^0 , который и присутствует в синтезированных стеклах [5]. В литературе не было найдено строгого описания, какой люминесцентный центр висмута активен в ~1300 нм, для идентификации данного центра планируется более глубокое исследование структуры.

Заключение. Методом спектрально-люминесцентного анализа исследована люминесценция центров висмута в фосфатной стеклообразной матрице с вариативной щелочностью. Показано сильное влияние щелочности среды висмута на его излучательные способности. На основе полученных данных была выявлена природа люминесцентного центра висмута в диапазоне ~1200 нм – измеренные характеристики люминесценции в совокупности с литературными данными позволяют сделать вывод, что это Bi^0 . Выявление природы центра, активного в более длинноволновом диапазоне является целью дальнейшей работы.

Литература

1. Peng M., Wondraczek L. Photoluminescence of Sr 2 P 2 O 7: Bi 2+ as a red phosphor for additive light generation // Optics letters. – 2010. – V. 35. – № 15. – P. 2544–2546.
2. Дианов Е.М. и др. Висмутовые волоконные лазеры и усилители, работающие в области 1.3 мкм // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – № 7. – С. 615–617.
3. Bufetov I.A., Dianov E.M. Bi-doped fiber lasers // Laser Physics Letters. – 2009. – V. 6. – № 7. – P. 487.
4. Cao R. et al. Synthesis and luminescence properties of novel red-emitting R3P4O13: Bi2+ (R= Sr and Ba) phosphors // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 661. – P. 77–81.
5. Peng M. et al. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped Ba 2 P 2 O 7 crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers // Optics express. – 2010. – V. 18. – № 12. – P. 12852–12863.

УДК 681.7.063

РАЗРАБОТКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОГО РЕФРАКТОМЕТРА

Фролов Е.А.¹, Михнева А.А.¹, Коннов К.А.¹, Варжель С.В.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Варжель С.В.¹¹Университет ИТМО

Волоконная решетка Брэгга с наклонными штрихами – это вид специальных волоконных решеток показателя преломления, обладающих помимо всех преимуществ, присущих хорошо зарекомендовавшей себя технологии стандартной волоконной брэгговской решетки, возможностью резонансного возбуждения мод оболочки. Благодаря уникальным свойствам данные структуры открывают множество возможностей для точечного и распределенного контроля показателя преломления в различных областях промышленности и медицины. В данной работе представлены результаты экспериментов по созданию рефрактометра на основе наклонных волоконных решеток Брэгга.

Ключевые слова: наклонная волоконная брэгговская решетка, показатель преломления, интерферометр Тальбота, спектр пропускания, волоконно-оптический датчик.

Определение окружающего показателя преломления (Surrounding refractive index, SRI) имеет большое значение в химической, биологической и пищевой отраслях, поскольку многие вещества могут быть обнаружены путем измерения показателя преломления.

Основная часть рефрактометров, которые используются сегодня в промышленности, построены на основе рефрактометра Аббе [1]. Принцип его работы основан на критическом угле. Образец помещается между двумя призмами – измерительной и осветительной (рис. 1). Проходя через исследуемый образец, свет преломляется под критическим углом на нижней поверхности измерительной призмы. Для измерения положения границы между яркими и светлыми областями используется телескоп. Так как телескоп переворачивает изображение, темная область находится снизу. Зная угол и показатель преломления измерительной призмы, нетрудно рассчитать показатель преломления образца. Одна из поверхностей светящейся призмы матовая, так что свет, рассеиваясь, проникает в образец под всеми возможными углами, в том числе и почти параллельными поверхностями.

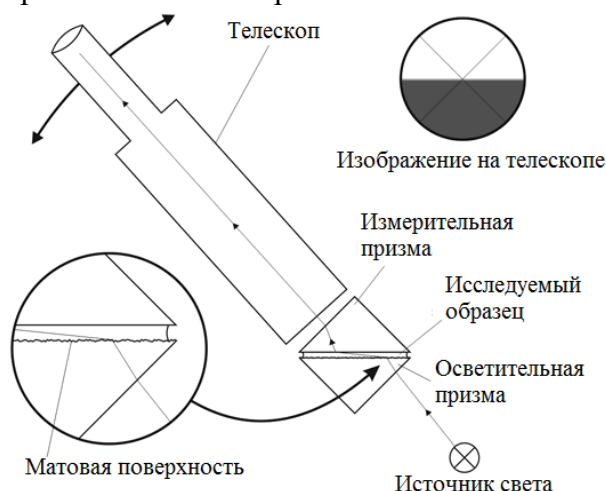


Рис. 1. Рефрактометр Аббе

Хотя приборы на основе рефрактометра Аббе могут быть достаточно точными (точность современных рефрактометров может достигать значений 10^{-5}), размеры и сложность конструкции затрудняют использование подобных датчиков для многих

применений. Для решения данной проблемы были разработаны датчики на основе дифракционных решеток, индуцированных в фоторефрактивном оптическом волокне.

Датчики показателя преломления на основе волоконных решеток играют важную роль во многих областях благодаря прямым преимуществам, таким как компактный размер, низкая стоимость изготовления, высокая чувствительность и интегрированная структура. Волоконные решетки достаточно просты в изготовлении, при этом датчики такого типа могут определять показатель преломления окружающей среды путем как отслеживания смещения резонансной длины волны волоконной решетки, так и измерения оптической мощности.

По сравнению с другими типами волоконных датчиков, такими как датчики на короткопериодных [2] и длиннопериодных [3] брэгговских решетках, датчики на наклонных волоконных брэгговских решетках (НВБР) представляются наиболее многообещающим решением для использования в качестве чувствительного элемента рефрактометра. НВБР представляют собой вид короткопериодных решеток с наклонной относительно оси волокна картиной модуляции показателя преломления. Такая структура позволяет улучшить чувствительность датчика путем увеличения количества излучения, проникающего в окружающую среду.

В одномодовом волокне введение угла наклона между плоскостями штрихов решетки и поперечным сечением волокна позволяет увеличить взаимодействие моды сердцевинной и мод оболочки, распространяющихся в противоположных направлениях. В спектре пропускания данное явление наблюдается в виде появления множественных резонансных пиков в коротковолновой области. При этом взаимодействие противоположно направленных мод сердцевинной уменьшается, но резонансный брэгговский пик в спектре пропускания сохраняется (рис. 2).

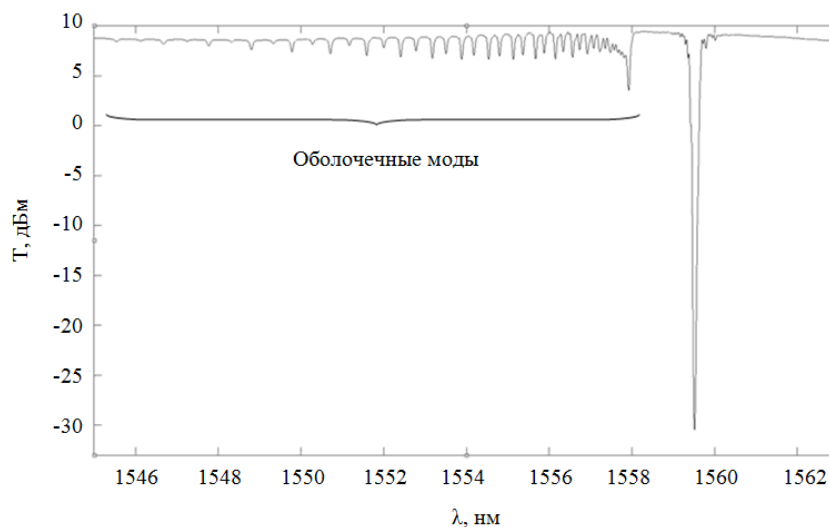


Рис. 2. Спектр пропускания НВБР с внешним углом наклона $1,5^\circ$

Моды оболочки распространяются вдоль границы оболочка-окружающая среда, в результате чего их эффективный показатель преломления зависит от показателя преломления внешней среды. Данную особенность можно использовать для создания чувствительного элемента волоконно-оптического рефрактометра.

Для объяснения работы рефрактометра на основе НВБР обратимся к рис. 3. Чувствительность мод оболочки к изменениям SRI возрастает с ростом порядка мод, поскольку глубина проникновения затухающего поля больше для более высоких порядков мод. С увеличением SRI центральная резонансная длина волны испытывает сдвиг в сторону более высоких длин волн. В дополнение к их спектральному сдвигу постепенно падает глубина пиков, что приводит к проявлению эффекта «сглаживания» в области оболочечных мод в спектре пропускания. Таким образом, с помощью

отслеживания сдвигов мод оболочки относительно брэгговского резонанса или измерения нормированной огибающей резонансов мод оболочки в спектре пропускания можно точно измерить показатель преломления SRI.

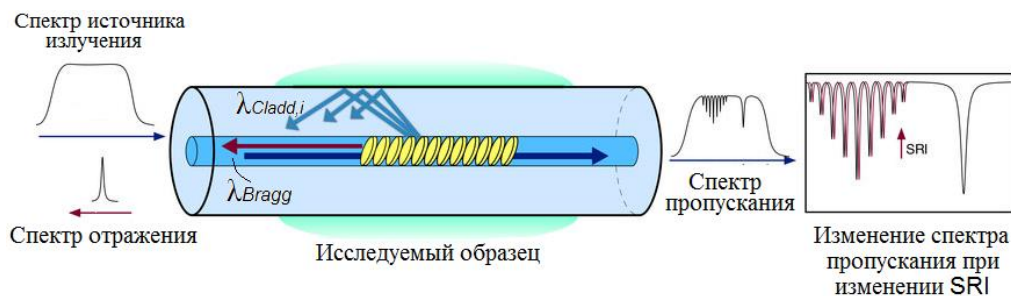


Рис. 3. Принцип работы рефрактометра на основе НВБР

На рис. 4 показана схема лабораторной установки для проведения экспериментов по исследованию чувствительности спектра пропускания НВБР к показателю преломления внешней среды. Источником света служит широкополосный источник излучения, для наблюдения и отслеживания изменения спектра пропускания на противоположном конце НВБР оптическое волокно подключается к оптическому анализатору спектра Yokogawa AQ6370C (диапазон измерений 600–1700 нм, разрешающая способность 20 пм).

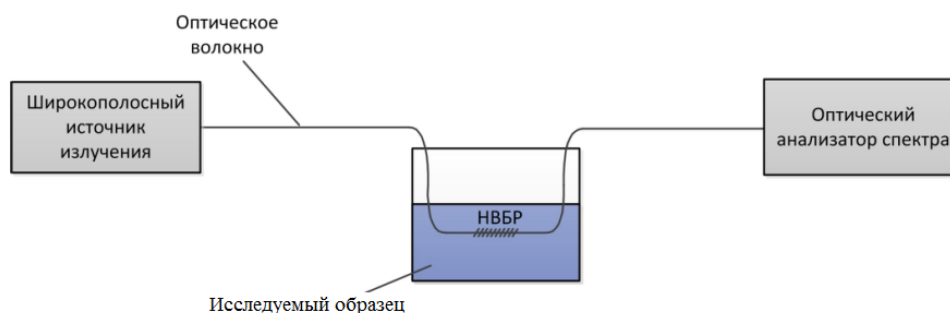


Рис. 4. Экспериментальная схема для исследования чувствительности спектральных характеристик НВБР к изменению показателя преломления

В данной работе представлены результаты экспериментов по созданию чувствительного элемента на основе НВБР, представлены зависимости чувствительности к изменению показателя преломления в зависимости от различных углов наклона НВБР. Для записи решеток использовался интерферометрический метод записи с помощью интерферометра Тальбота. Описание лабораторной установки записи представлено в статье [4]. Образцы были записаны в изотропное одномодовое оптическое волокно с повышенной фоторефрактивностью. Полученные результаты исследований можно использовать при разработке компактного, долговечного волоконно-оптического рефрактометра с высокой чувствительностью.

Литература

1. Niemczyk T.M. Refractive index measurement // *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*. – 1980. – V. 2. – P. 337–400.
2. Baek S., Jeong Y., Lee B. Characteristics of short-period blazed fiber Bragg gratings for use as macro-bending sensors // *Applied optics*. – 2002. – V. 41. – № 4. – P. 631–636.
3. Bey S.K.A.K., Sun T., Grattan K.T.V. Simultaneous measurement of temperature and strain with long period grating pairs using low resolution detection // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2008. – V. 144. – № 1. – P. 83–89.
4. Griboev A.I. et al. Laboratory setup for fiber Bragg gratings inscription based on Talbot interferometer // *Optical and Quantum Electronics*. – 2016. – V. 48. – № 12. – P. 540.

УДК 536.016;538.958

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS В ПММА МАТРИЦЕ НА ПОВЕРХНОСТИ Au НАНОЧАСТИЦХмелевская Д.¹Научный руководитель – д.ф.-м.н., ст.н.с. Коншина Е.А.¹¹Университет ИТМО

В данной работе было получено усиление фотолюминесценции (ФЛ) полупроводниковых квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS с диаметром ядра 3,2 нм с помощью локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), возбуждаемого в Au наночастицах (НЧ). Гранулированная золотая пленка с эффективной толщиной 2 нм была нанесена на поверхность пленки аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) методом вакуумного испарения при комнатной температуре. Пленка а-С:Н наносилась химическим осаждением из паров толуола в плазме тлеющего разряда на стеклянную подложку. Для достижения эффективного расстояния экситон-плазмонного взаимодействия и уменьшения безызлучательного переноса энергии КТ в растворе толуола перемешивались с раствором полиметилметакрилата (ПММА). Концентрация ПММА варьировалась от 0,7 до 3,3 мг/мл. Нанесение этого композита на поверхность гибридной структуры Au NPs/a-C:H осуществлялось методом «drop casting» (объем капли 0,5 мкл). Интенсивность фотолюминесценции КТ увеличилась в 5 раз при повышении концентрации ПММА до 3,3 мг/мл. Десятикратное усиление интенсивности ФЛ КТ CdSe/ZnS на поверхности Au НЧ было получено за счет перекрытия пика ЛППР и максимума люминесценции КТ в результате отжига гибридной структуры Au NPs/a-C:H.

Ключевые слова: наночастицы, композитные наноструктуры, полупроводниковые квантовые точки, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, экситон-плазмонное взаимодействие.

Введение. Развитие технологий, позволяющих достичь усиления интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) квантовых точек (КТ), расширяет возможности потенциального применения таких нано-объектов. Полупроводниковые КТ являются уникальными люминофорами и обладают рядом свойств, успешно реализуемых при создании сенсоров [1]. КТ обладают симметричным профилем люминесценции с относительно узкой полушириной полосы, обусловленной квантово-размерным эффектом. Светодиоды на основе КТ перспективно используются при создании современных дисплеев [2, 3]. Кроме того, научный и практический интерес вызывает экситон-плазмонное взаимодействие полупроводниковых КТ и наночастиц (НЧ) металла, возникающего под действием электромагнитного (ЭМ) излучения. На интенсивность ФЛ КТ в ближнем поле плазмонных НЧ влияют положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), степень перекрытия спектров поглощения НЧ и КТ, а также расстояние между ними [4, 5]. Оптическая эффективность коллоидных КТ CdSe/ZnS была повышена за счет серебряных нано-островковых пленок [6]. Шестикратное увеличение интенсивности флюоресценции КТ CdSe/ZnS наблюдалось на шероховатой поверхности Ag [7]. Вместе с тем увеличение скорости затухания и перенос энергии по механизму Ферстера в коллоидных КТ могут препятствовать фотоиндуцированному усилению флюоресценции КТ, расположенных вблизи гранулированной пленки Ag. Переизлучение энергии резонанса внутри агрегатов КТ, на поверхности гибридной структуры Ag НЧ/a-C:H, приводило к значительному тушению ФЛ КТ CdSe/ZnS [8]. Увеличению интенсивности ФЛ КТ способствует обеспечение эффективного расстояния между КТ и НЧ металла вследствие сокращения безызлучательных переносов энергии. Для этого используют пассивацию поверхности КТ материалом с большей шириной запрещенной зоны. В качестве такого материала использовался прозрачный в видимой области спектра полиметилметакрилат (ПММА) [9]. Усиление флюоресценции в композитных

материалах, состоящих из КТ CdSe/ZnS в полимерной ПММА матрице и Ag НЧ, было получено в работе [10]. Частичное перекрытие спектров поглощения КТ CdSe/ZnS и Au НЧ позволило повысить их ФЛ [11]. Достигнуть более полного перекрытия в спектрах КТ и Au НЧ можно за счет сдвига ЛППР пика в гибридной металлической наноструктуре с диэлектриком. Смещение ЛППР пика в синюю область спектра было получено в гибридных структурах Au НЧ/ а-С:Н в результате вариации ширины оптической щели [12], а также ее отжига [13].

Целью работы было многократное усиление фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS в ближнем поле Au НЧ в тонкопленочной гибридной структуре с а-С:Н в результате экситон-плазмонного взаимодействия. Главная задача эксперимента состояла в получения эффективного расстояния между Au НЧ и КТ CdSe/ZnS, и перекрытии максимумов полос их поглощения и излучения в спектрах. Для уменьшения безызлучательного переноса энергии растворы КТ смешивались с ПММА в специальном шейкере в течение нескольких часов. После перемешивания композит наносился на поверхность наноструктурированной островковой пленки Au. Эффективное расстояние между КТ и металлическими НЧ достигалось путем вариации концентрации ПММА в растворе. Оптимальное перекрытие спектров люминесценции КТ и поглощения металлических НЧ было достигнуто в результате синего смещения длины волны ЛППР пика путем отжига гибридной структуры Ag НЧ/ а-С:Н.

Методы и материалы. Гранулированная наноструктурированная Au пленка с эффективной толщиной 2 нм была получена термическим испарением в вакуумной камере (PVD 75, Kurt J. Lesker Company) при остаточном давлении $\sim 10^{-7}$ Торр и комнатной температуре. Эта пленка наносилась на поверхность а-С:Н тонкой пленки на кварцевой подложке. Пленка а-С:Н осаждалась из паров толуола в плазме тлеющего разряда на постоянном токе, поддерживаемом магнетронной плазмой, при комнатной температуре [14]. Толщина пленки а-С:Н составляла около 50 нм. В качестве люминофоров использовались полупроводниковые гидрофобные КТ CdSe/ZnS с диаметром ядра $\sim 3,2$ нм в оболочке ТОРО. КТ были получены методом высокотемпературного металлоорганического синтеза [15]. КТ с концентрацией $\sim 10^{-6}$ М. КТ в растворе толуола с помощью механического перемешивания в шейкере смешивались с раствором ПММА в толуоле в течение двух часов. Концентрация ПММА варьировалась от 0,7 до 3,3 мг/мл. Перед нанесением на поверхность гибридной структуры Au НЧ/а-С:Н приготовленный раствор помещался в ультразвуковую ванну и перемешивался в течение 15 мин. Раствор КТ в ПММА наносился методом «drop casting», объем капли составлял 0,5 мкл. Далее подготовленные образцы помещали в вытяжной шкаф на один час для испарения растворителя с их поверхности при температуре 70°C. Спектры фотолюминесценции КТ и КТ в матрице ПММА записывались на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (LSM 710, Carl Zeiss, Германия) на длине волны возбуждающего света 405 нм и комнатной температуре. Спектр поглощения КТ в толуоле измерялся с помощью спектрофотометра (UV-3600, Shimadzu, Japan), а спектр флуоресценции КТ с использованием спектрофлуорометра (Cary Eclipse, Varian, Австралия). Спектры оптической плотности приготовленных образцов гибридных тонкопленочных структур измерялся на спектрофотометре (СФ-56, ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия).

Результаты. Спектральные характеристики полупроводниковых КТ CdSe/ZnS приведены на рис. 1.

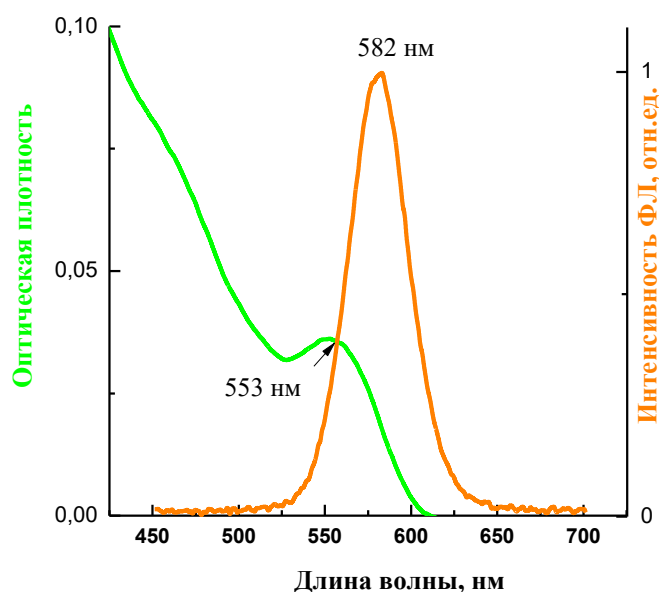


Рис. 1. Спектры поглощения и фотолюминесценции гидрофобных КТ CdSe/ZnS с размером ядра $\sim 3,2$ нм и оболочкой ТОПО в растворе толуола

Длинноволновому пику поглощения, обусловленному экситонным переходом в КТ, соответствует длина волны ~ 553 нм. Максимуму люминесценции исследуемых КТ соответствует длина волны ~ 582 нм.

Спектры поглощения тонкопленочных структур Au НЧ на поверхности a-C:H до и после отжига в течение 10 мин при температуре 300°C показаны на рис. 2.

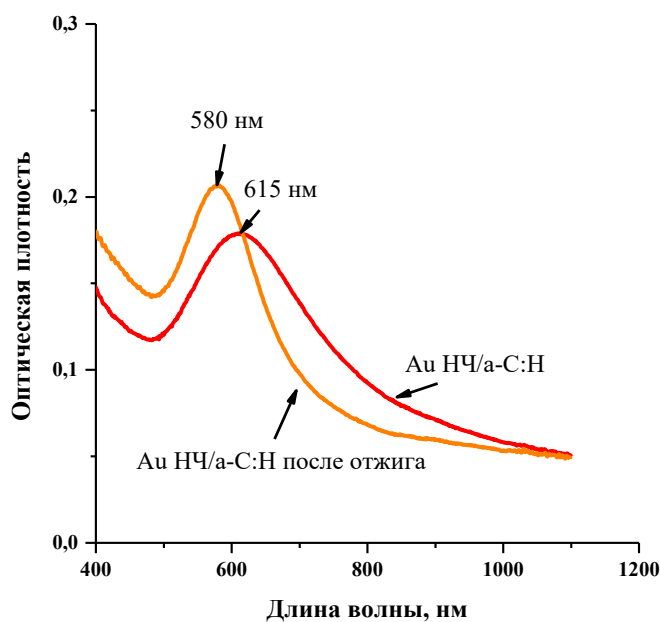


Рис. 2. Спектры оптической плотности гибридной структуры на основе Au НЧ на поверхности a-C:H до и после отжига при температуре 300°C в течение 10 мин

Пик ЛППР наночастиц Au после нанесения на a-C:H находится на длине волны 615 нм. В результате отжига гибридной структуры Au NPs/a-C:H этот пик сдвинулся в синюю область к 580 нм. Следует обратить внимание на то, что полоса поглощения при этом сужается, а интенсивность увеличивается в результате изменения морфологии Au НЧ на границе раздела с a-C:H.

Результаты исследования фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS в ПММА матрице на поверхности Au НЧ/a-C:H приведены на рис. 3.

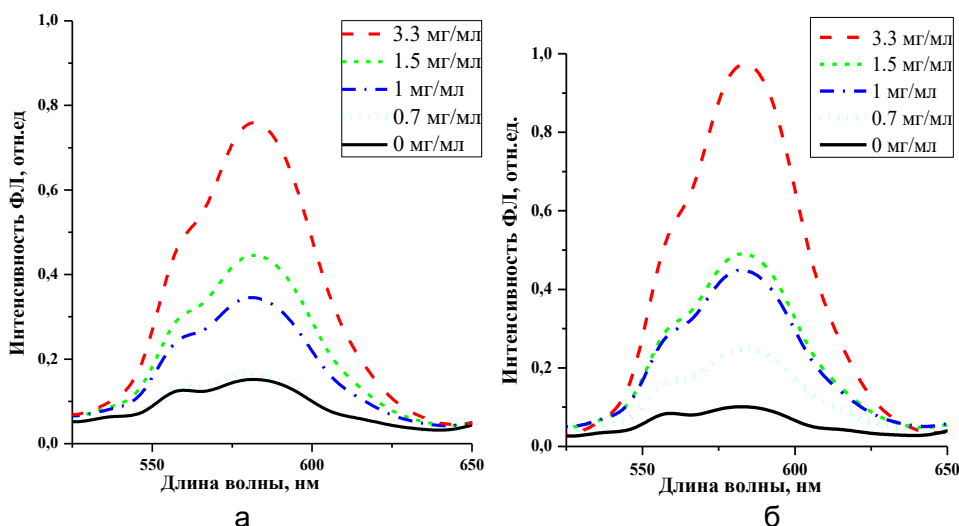


Рис. 3. Спектры ФЛ КТ CdSe/ZnS в ПММА матрице на поверхности гибридной структуры Au НЧ/a-C:H до (а) и после отжига (б)

С увеличением концентрации ПММА в растворе от 0 до 3,3 мг/мл наблюдается усиление интенсивности ФЛ КТ. Введение квантовых точек в ПММА матрицу позволило улучшить их эмиссионные свойства по сравнению с непосредственным нанесением на поверхность Au НЧ/a-C:H. Пятикратное усиление интенсивности люминесценции КТ было получено при концентрации ПММА 3,3 мг/мл за счет уменьшения безызлучательного переноса энергии (рис. 3, а). Интенсивность люминесценции КТ удалось увеличить в 10 раз (рис. 3, б) в результате использования отожженной Au НЧ/a-C:H структуры. В этом случае длина волны пика ЛППР в спектре оптической плотности соответствует 580 нм, как показано на рис. 2, и совпадает с длиной волны максимума ФЛ CdSe / ZnS на рис. 1.

Следует заметить, что спектры фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS на рис. 3 имеют несимметричный вид. Можно выделить два пика, соответствующие следующим длинам волн: $\lambda_1=582\pm 1$ нм и $\lambda_2=553\pm 1$ нм. При этом λ_1 соответствует максимуму люминесценции коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле (рис. 1). Заметная асимметрия в спектрах ФЛ КТ CdSe/ZnS проявляется после их осаждения на поверхность наночастиц Au, что видно на рис. 3. Положение полосы λ_2 практически совпадает с экситонным поглощением КТ в растворе толуола (рис. 1). Причина появления λ_2 может заключаться в самопоглощении квантовых точек в результате образования их агломератов на поверхности Au НЧ как в ПММА матрице, так и без нее. Самопоглощение части излучения, КТ может снизить интенсивность ФЛ в области коротких длин волн [16].

Закключение. Усиление фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS было достигнуто в ближнем поле Au НЧ в результате экситон-плазмонного взаимодействия между ними при одновременном воздействии как на безызлучательный, так и на излучательный механизмы переноса энергии. Для уменьшения безызлучательного переноса энергии между наночастицами, КТ были внедрены в ПММА матрицу. Пятикратное увеличение интенсивности ФЛ КТ было получено при концентрации 3,3 мг/мл ПММА в растворе, при которой было достигнуто эффективное расстояние между наночастицами. Десятикратное усиление интенсивности свечения КТ CdSe/ZnS было получено за счет перекрытия максимума ФЛ люминофора с плазмонным пиком Au НЧ в спектрах поглощения. Перекрытие спектров было получено в результате синего сдвига пика ЛППР после отжига гибридной структуры Au НЧ/ a-C:H. Полученные результаты будут использованы в дальнейшем для разработки оптических биосенсоров, основанных на усилении люминесценции КТ CdSe/ZnS ближнем полем плазмонных НЧ.

Литература

1. Frasco M., Chaniotakis N. Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors // *Sensors*. – 2009. – V. 9. – № 9. – P. 7266–7286.
2. Qian L. et al. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures // *Nature photonics*. – 2011. – V. 5. – № 9. – P. 543.
3. Shirasaki Y. et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies // *Nature photonics*. – 2013. – V. 7. – № 1. – P. 13.
4. Wang H. et al. Controllable photoluminescence enhancement of CdTe/CdS quantum dots thin films incorporation with Au nanoparticles // *Nanoscale research letters*. – 2015. – V. 10. – № 1. – P. 128.
5. Chan Y.H. et al. Using patterned arrays of metal nanoparticles to probe plasmon enhanced luminescence of CdSe quantum dots // *Acs Nano*. – 2009. – V. 3. – № 7. – P. 1735–1744.
6. Langhuth H. et al. Strong photoluminescence enhancement from colloidal quantum dot near silver nano-island films // *Journal of fluorescence*. – 2011. – V. 21. – № 2. – P. 539–543.
7. Ahmed S.R. et al. Photoluminescence enhancement of quantum dots on Ag nanoneedles // *Nanoscale research letters*. – 2012. – V. 7. – № 1. – P. 438.
8. Khmelevskaya D., Shcherbinin D.P., Konshina E.A., Abboud M.M., Dubavik A., Gladskikh I.A. The Interaction of CdSe/ZnS Quantum Dot with Plasmonic Ag Nanoparticles Deposited on Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films // *Optics and spectroscopy*. – 2018. – V. 125. – № 5. – P. 731–734
9. Song H., Lee S. Photoluminescent (CdSe) ZnS quantum dot–polymethylmethacrylate polymer composite thin films in the visible spectral range // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18. – № 5. – P. 055402
10. Bakanov A.G., Toropov N.A., Vartanyan T.A. Optical Properties of Planar Nanostructures Based on Semiconductor Quantum Dots and Plasmonic Metal Nanoparticles // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – V. 120. – № 3. – P. 477–481.
11. Kurochkina M. et al. Hybrid structures based on gold nanoparticles and semiconductor quantum dots for biosensor applications // *Nanotechnology, science and applications*. – 2018. – V. 11. – P. 15.
12. Konshina E.A. et al. The shift of the peak of a localized plasmon resonance in granulated gold films on the surface of aC: H // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – V. 125. – № 2. – P. 290–292.
13. Konshina E.A. et al. Hybrid nanostructures of plasmonic gold nanoparticles with aC: H thin films // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 471. – P. 652–657.
14. Mandracci P. (ed.). *Crystalline and Non-crystalline Solids*. – ITexLi, 2016. – P. 126.
15. Sukhanova A. et al. Engineering of ultra-small diagnostic nanoprobe through oriented conjugation of single-domain antibodies and quantum dots [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://protocols.scienceexchange.com/protocols/engineering-of-ultra-small-diagnostic-nanoprobes-through-oriented-conjugation-of-single-domain-antibodies-and-quantum-dots>, своб.
16. Hong M. et al. Size-dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots // *Chinese Physics B*. – 2008. – V. 17. – № 4. – P. 1280.

УДК 621.373.8

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ЮСТИРОВКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ
ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНОГО ДИОДНОГО МОДУЛЯ****Хорьков А.А.¹, Щербакова А.В.¹, Петренко А.А.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Бугров В.Е.¹****Научный консультант – Котова Е.И.¹**¹Университет ИТМО

В данной работе приведены результаты разработки экспериментального стенда юстировки оптической системы лазерного диодного модуля. В ходе юстировки компонентов оптической системы были изучены оптические характеристики: размер пучка и расходимость излучения после прохождения элементов оптической системы. Произведено сравнение полученных экспериментальных данных с результатами расчета компьютерной модели оптической системы лазерного диодного модуля.

Ключевые слова: лазерный диод, лазерный диодный модуль, оптическое волокно, оптическая система, юстировка, моделирование, Zemax.

Работа выполнена в рамках темы НИОКТР № 417016 «Разработка лазерного диодного модуля с волоконным выходом для аддитивных технологий».

Введение. В последние годы все больший интерес приобретают технологии создания лазерных диодных модулей (ЛДМ) с волоконным выходом. Одним из принципов построения ЛДМ является согласование нескольких единичных лазерных диодов с оптическим волокном [1].

Лазерный диод (ЛД) с торцевым излучением обладает различной расходимостью излучения в двух взаимно – перпендикулярных плоскостях распространения и, как следствие, эллиптический профиль пучка в поперечном сечении [2]. Таким образом, важным элементом ЛДМ является оптическая система, позволяющая обеспечить высокую степень эффективности ввода излучения лазерного диода в оптическое волокно (ОВ), обеспечив высокую продуктивность лазерного модуля. Комбинация нескольких лазерных диодов и ввод излучения в ОВ позволяет не только увеличить суммарную выходную оптическую мощность ЛДМ, но и получить более симметричный лазерный пучок на выходе из оптического волокна.

ЛДМ с волоконным выходом, в течение последних нескольких лет зарекомендовали себя в широком спектре областей практического применения: источники оптической накачки твердотельных и волоконных лазеров, медицинские и промышленные приборы, аддитивные технологии производства изделий и т.п. [3]. Подобное признание и большой спрос связаны с высокими значениями коэффициента полезного действия, компактными размерами, превосходной надежностью, приемлемыми экономическими затратами.

Целью данной работы является разработка экспериментального стенда для юстировки компонентов оптической системы ЛДМ и изучение оптических характеристик, таких как расходимость излучения и размер пучка.

Оптическое моделирование. Первым этапом исследования являлось моделирование оптической системы (ОС) для ввода излучения лазерных диодов в ОВ. Проектирование ОС выполнялось в программном пакете Zemax в непоследовательном режиме с трассировкой лучей по методу Монте–Карло с учетом расщепления лучей в геометрическом приближении, волновые эффекты не учитывались [4].

Наиболее распространенной конфигурацией ОС для ввода излучения в оптическое волокно является конфигурация, включающая в себя цилиндрические линзы для коллимации лазерных пучков по обоим взаимно-перпендикулярным осям и сферическую линзу для фокусировки единого лазерного пучка на торец ОВ [5]. В некоторых

конфигурациях могут использоваться зеркала или призмы для объединения нескольких пучков ЛД в общий симметричный пучок для упрощения ввода излучения в ОВ.

В качестве излучателя выбран ЛД LD-10XX-CoC-6W фирмы INNOLUME с выходной оптической мощностью 6 Вт и длиной волны генерируемого излучения 1020 нм, расходимость излучения в двух ортогональных плоскостях составляет 8° и 33° . Лазерный пучок фокусируется на торец ОВ с диаметром сердцевины 400 мкм и числовой апертурой $NA=0,22$.

На рис. 1 представлена оптическая система для ввода излучения 3 ЛД в оптическое волокно.

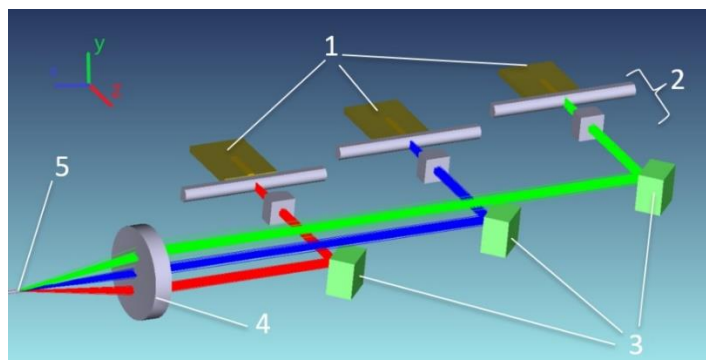


Рис. 1. Схема оптической системы ЛДМ: 1 – лазерный диод; 2 – коллимирующая система линз; 3 – наклонные зеркала; 4 – фокусирующая линза; 5 – ОВ

Излучение лазерных диодов 1 коллимируется по обоим взаимно-перпендикулярным осям с помощью двух ортогональных цилиндрических линз 2 далее с помощью системы наклонных зеркал 3 формируется общий симметричный пучок, который фокусируется в ОВ с помощью сферической линзы 4 с учетом апертуры и диаметра сердцевины волокна.

Юстировка оптической системы ЛДМ проводится по ранее разработанному алгоритму [6]. По данному алгоритму каждый канал оптической системы ЛДМ юстируется одинаково и последовательно друг за другом, поэтому первым этапом для проработки юстировки ОС модуля является проработка юстировки одного канала ЛДМ (рис. 2).

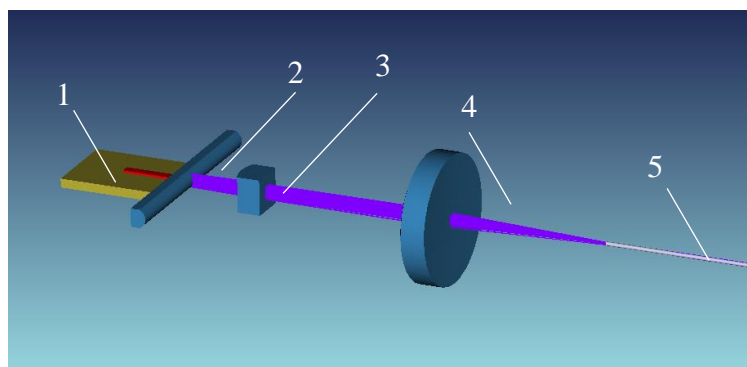


Рис. 2. Схема оптической системы экспериментального стенда: 1 – лазерный диод; 2, 3 – коллимирующая система линз; 4 – фокусирующая линза; 5 – ОВ

Наклонные зеркала отсутствуют, излучение ЛД 1 коллимируется по двум взаимно-перпендикулярным осям с помощью цилиндрических линз 2 и 3 и далее фокусируется в ОВ 5.

Экспериментальный стенд. Для юстировки и исследования оптических характеристик ОС ЛДМ, таких как расходимость излучения и размер пучка, была разработана конструкция измерительного стенда, схематичное изображение которого

представлено на рис. 3. Источник излучения 8 установлен на монтажную подложку 5, к нижней грани которой прикреплен элемент Пельтье 4, служащий для отвода тепла от ЛД. С помощью специальной оснастки 6 с прижимными контактами 7 ЛД присоединяется к источнику питания Keysight N6507C фирмы Keysight 1, параметры питания: $U=2,5$ Вт, $I=0,6$ А. Заданные параметры питания обеспечивают стабильную генерацию оптического излучения при малой тепловой нагрузке на лазерный кристалл.

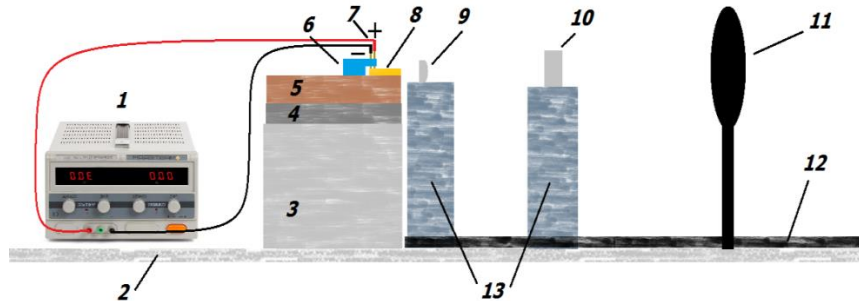


Рис. 3. Схема измерительного стенда для коллимации лазерного пучка: 1 – блок питания; 2 – оптический стол; 3 – микрометрическая механическая подвижка; 4 – термоэлектрический элемент Пельтье; 5 – монтажная подложка; 6 – оснастка для прижимных контактов; 7 – прижимные контакты; 8 – лазерный диод; 9 – первая цилиндрическая линза; 10 – вторая цилиндрическая линза; 11 – измеритель профиля пучка; 12 – рельса измерителя профиля пучка; 13 – подвижки для закрепления оптических элементов

На подвижках для закрепления оптических элементов 13 были установлены и съюстированы цилиндрические линзы 9, 10. После системы цилиндрических линз излучение регистрировалось с помощью измерителя профиля лазерного пучка на основе ПЗС – камеры VC106N-VIS фирмы Thorlabs (разрешение 1360×1024 пикс, размер пикселя $8,77 \times 6,6$ мкм) 11.

Результаты измерений. С помощью измерительного стенда были изучены оптические характеристики выходного пучка: размер и остаточная расходимость после прохождения каждой из линз. Компоненты ОС последовательно устанавливались и закреплялись на подвижках и юстировались согласно алгоритму. После юстировки двух цилиндрических линз с помощью измерителя профиля лазерного пучка были зарегистрированы картины распределения энергетической освещенности в ближнем (рис. 4, а) и дальнем поле (рис. 4, б). На рис. 4 по осям X и Y приведены распределения энергетической освещенности в соответствующих сечениях лазерного пучка (желтая линия) и аппроксимация данных профилей к распределению Гаусса (красная линия).

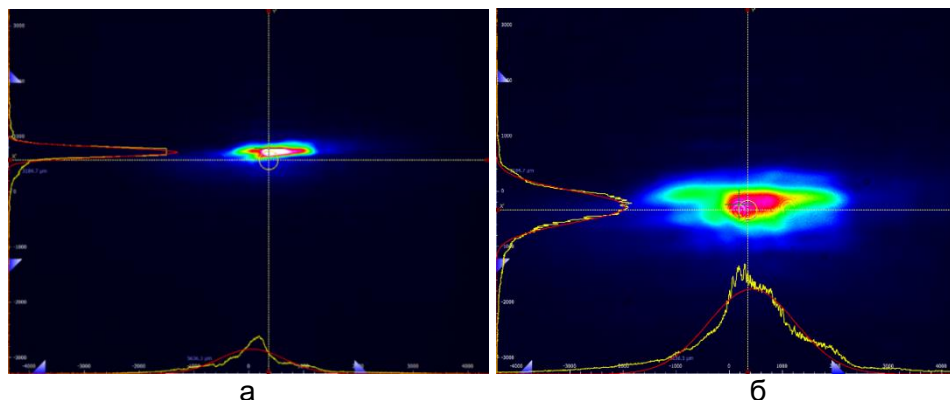


Рис. 4. Картина распределения энергетической освещенности после прохождения системы коллимирующих линз: на расстоянии 30 мм от источника (а); на расстоянии 130 мм от источника (б)

Для нахождения остаточной расходимости с помощью измерителя профиля лазерного пучка был зарегистрирован профиль пучка на расстоянии 30 мм (рис. 5, а, б) и 130 мм от источника (рис. 5, в, г).

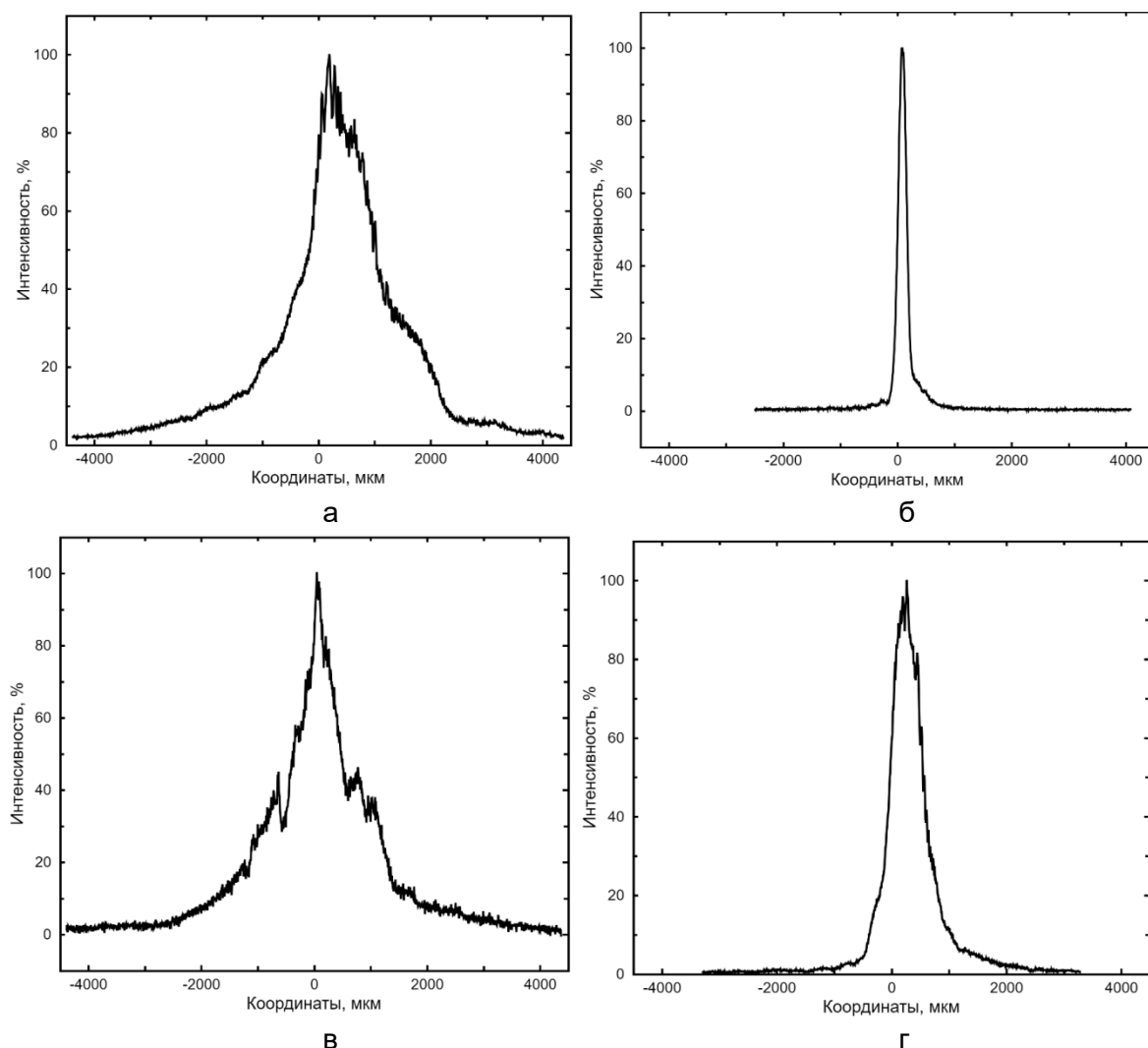


Рис. 5. Картины распределения энергетической освещенности после прохождения системы коллимирующих линз в ближнем и дальнем поле: профиль пучка вдоль оси X на расстоянии 30 мм (а); профиль пучка вдоль оси Y на расстоянии 30 мм (б); профиль пучка вдоль оси X на расстоянии 130 мм (в); профиль пучка вдоль оси Y на расстоянии 130 мм (г)

Далее методом двух сечений [7] рассчитана остаточная расходимость излучения ЛД. Экспериментальные расходимости излучения составляют $0,8^\circ$ и $0,34^\circ$ вдоль осей x и y . Остаточные расходимости, полученные с помощью компьютерной модели, составляет $0,7^\circ$ и $0,55^\circ$. Полученные экспериментальным путем значения остаточной расходимости соответствуют компьютерной модели и предъявляемым требованиям, являются достаточными для обеспечения необходимой эффективности ОС.

После изучения остаточной расходимости и профиля пучка производился ввод излучения в оптическое волокно. Для данных целей экспериментальный стенд был перестроен, схема экспериментального стенда представлена на рис. 6.

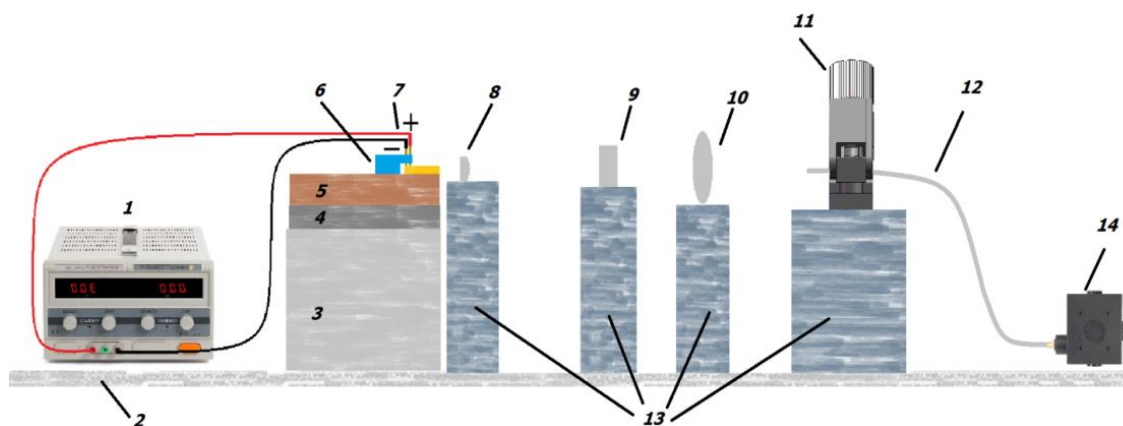


Рис. 6. Схема второй конфигурации измерительного стенда: 1 – блок питания; 2 – оптический стол; 3 – микрометрическая механическая подвижка; 4 – термоэлектрический элемент Пельтье; 5 – монтажная подложка; 6 – оснастка для прижимных контактов; 7 – прижимные контакты; 8 – первая цилиндрическая линза; 9 – вторая цилиндрическая линза; 10 – фокусирующая линза; 11 – держатель оптического волокна; 12 – оптическое волокно; 13 – подвижки для закрепления элементов экспериментального стенда; 14 – интегрирующая сфера

После успешной юстировки коллимирующей системы, состоящей из линз 8 и 9 осуществлялось измерение оптической мощности пучка после коллимации с помощью измерительной интегральной сферы S146C 14, сопряженной с цифровой панелью управления PM100D Thorlabs. Зарегистрированное значение мощности при питающем токе 0,6 А составляет 85 мВт.

Далее фиксировалось оптическое волокно 12 с помощью держателя 11, установлена и съюстирована фокусирующая линза 10. Свободный конец волокна сопряжен с измерительной интегральной сферой S146C, после чего была измерена мощность на выходе из волокна (параметры питания: 0,5 А, 1,38 В). Полученное значение мощности на выходе – 60 мВт, эффективность ввода излучения в волокно составляет 73%. При стабильной работе единичного лазерного излучателя в режиме непрерывной генерации (параметры питания: 6 А, 2,05 В) зафиксированное значение мощности оптического излучения на выходе волокна составило 3,49 Вт. Влияющие на уменьшение эффективности потери оптической мощности излучения могут возникать вследствие действия паразитных эффектов, например, отражения от скола на торце ОВ.

Заключение. В ходе работы была разработана конструкция экспериментального стенда, необходимого для юстировки компонентов оптической системы и изучения выходных характеристик ЛДМ. Исследованы размеры и остаточная расходимость лазерного пучка после прохождения системы цилиндрических линз. Произведено экспериментальное исследование эффективности ввода излучения единичного лазерного диода в оптическое волокно. Зарегистрированное значение эффективности составляет не менее 70%. Результаты проведенных испытаний хорошо согласуются с данными разработанной ранее компьютерной модели.

Литература

1. Kleine K., Balu P. High-power diode laser sources for materials processing // IEEE High Power Diode Lasers and Systems Conference. – 2017. – P. 3–4.
2. Айрапетян В.С., Ушаков О.К. Физика лазеров: учебное пособие. – Новосибирск: СГГА, 2012. – 134 с.

3. Брунс П., Кубаки Ф. Мощные диодные лазеры – новые возможности для применений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.photonics.su/files/article_pdf/2/article_2637_286.pdf, своб.
4. Sun H. Laser Diode Beam Basics, Manipulations and Characterizations. – New York, London: Springer Dordrecht Heidelberg, 2012. – 82 p.
5. Liu X., Zhao W., Xiong L. Packaging of High Power Semiconductor Lasers. – New York: Springer, 2015. – 412 p.
6. Щербакова А.В., Хорьков А.А., Петренко А.А., Дерменева М.С., Котова Е.И., Щеглов С.А. Юстировка оптической системы лазерного диодного модуля // Сб. тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://openbooks.itmo.ru/ru/file/7600/7600.pdf>, своб.
7. ГОСТ 26086-84. Лазеры. Методы измерения диаметра пучка и энергетической расходимости лазерного излучения. Введен 30.06.1985. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 13 с.

УДК 53.08

МАКСИМАЛЬНО ЗАПУТАННЫЕ СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛЬНО-ВОЛНОВЫХ СОЛИТОНОВ ДЛЯ КВАНТОВОЙ МЕТРОЛОГИИ**Царев Д.В.¹, Нго В.Т.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н. Алоджанц А.П.¹**¹Университет ИТМО

В работе изучено формирование максимально запутанных состояний материально-волновых солитонов в слабосвязанных Бозе-конденсатах, помещенных в W -потенциал. На основе интерферометра Маха–Цендера предложена схема возможного эксперимента по прецизионной интерферометрии с использованием данных состояний. Показано достижение предела Гейзенберга при измерении набега фаз в плечах интерферометра, а также расстояния между центрами масс солитонов.

Ключевые слова: конденсат Бозе–Эйнштейна, солитон, $N00N$ -состояние, квантовая метрология, предел Гейзенберга.

Введение. В настоящее время пристальное внимание уделяется квантовой метрологии и квантовой сенсорике – молодым разделам современной квантовой физики, предлагающим новые подходы к измерению и оценке физических параметров с предельной точностью, доступной в рамках современных квантовых технологий [1, 2]. Основным инструментом квантовой метрологии остаются интерферометры различных конфигураций, причем точность измерений во многом зависит от квантового состояния, подаваемого на вход. Так, для традиционной интерферометрии характерно использование когерентного лазерного излучения, подаваемого на один из входов интерферометра, в то время как состояние на другом входе является вакуумным. Точность интерферометрии в таком случае ограничена стандартным квантовым пределом (СКП), определяемым как

$$\sigma \geq \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (1)$$

где N – среднее число частиц, участвующих в измерении.

Было экспериментально показано, что преодоление СКП возможно на любых двухмодовых системах, таких как интерферометры, гироскопы и устройства литографии, если в качестве входных состояний применять неклассические сжатые или коррелированные состояния [3–5]. В таком случае точность линейного измерения фазы ограничена пределом Гейзенберга, определяемым как

$$\sigma \geq \frac{1}{N}. \quad (2)$$

В то же время было теоретически доказано, предел Гейзенберга достигается для любых двухмодовых интерферометров, использующих максимально запутанные состояния, в качестве входных [5–7]. Такие состояния известны как $NOON$ -состояния:

$$|NOON\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|NO\rangle + e^{i\theta} |ON\rangle). \quad (3)$$

Генерация многочастичных $NOON$ состояний остается нетривиальной, и пока не решенной задачей. В работе [8] был предложен подход к формированию $NOON$ -состояний материально-волновых солитонов, формируемых в двух слабосвязанных конденсатах Бозе–Эйнштейна (БЭК), помещенных в W -потенциал.

В данной работе мы рассматриваем случай, когда асимметрия сигарообразных ловушек, составляющих W -потенциал, достаточно велика для обеспечения солитонам пространственной степени свободы. Наличие у солитонов пространственной свободы открывает новые возможности для интерферометрии, например, измерение расстояния между центрами масс солитонов.

Квантовая модель запутанных солитонов. Мы рассматриваем два идеальных БЭК, суммарно состоящие из N частиц, помещенные в W -потенциал и слабо (туннельно) связанные между собой [8]. Полный Гамильтониан такой системы может быть записан в форме вторичного квантования, как

$$H = H_1 + H_2 + H_{\text{int}}, \quad (4a)$$

где H_j – Гамильтониан уединенного конденсата j -й ямы, тогда как H_{int} – Гамильтониан их взаимодействия:

$$H_j = \int_{-\infty}^{+\infty} a_j^+(x) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{u}{2} a_j^+(x) a_j(x) \right) a_j(x) dx, \quad (4b)$$

$$H_{\text{int}} = \kappa \int_{-\infty}^{+\infty} (a_1^+(x) a_2(x) + a_2^+(x) a_1(x)) dx. \quad (4b)$$

Здесь параметр u характеризует двухчастичное взаимодействие атомов в конденсате, тогда как κ определяет скорость туннелирования между ямами. Далее, в рамках подхода Хартри–Фока [9], предполагая, что основное состояние бозонной системы является произведением N одночастичных состояний:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (\Psi_1(x) a_1^+(x) + \Psi_2(x) a_2^+(x)) dx \right]^N |O\rangle, \quad (5)$$

где $|O\rangle = |O\rangle_1 |O\rangle_2$ – двухмодовое вакуумное состояние, где $\Psi_j(x)$ волновые функции удовлетворяют уравнениям Гросса–Питаевского с Гамильтонианом (4) в отсутствие туннелирования, $\kappa = 0$. Для атомных сред с отрицательной длиной рассеяния они допускают решения в форме светлых солитонов:

$$\Psi_j = \frac{N_j}{2} \sqrt{\frac{u}{N}} \operatorname{sech} \left[\frac{N_j u}{2} (x - x_j) \right] e^{i\theta_j + iP_j(x - x_j)}, \quad (6)$$

где N_j – населенность j -й ловушки; θ_j – коллективная фаза j -го конденсата; x_j и P_j – координата центра масс солитона и его одномерный импульс, соответственно. Используя инвариантность Галилея можно выбрать систему отсчета, в которой $P_1 = -P_2$. Следуя методу Рэлея–Ритца полагаем, что решение (6) сохраняет свою форму (гиперболического секанса) и при наличии небольшого туннельного взаимодействия, $\kappa > 0$; описанные выше четыре параметра становятся функциями времени.

Усредняя (4) по состояниям (5) и интегрируя по всему пространству, можно записать функцию Лагранжа, из которой далее получаем систему из четырех уравнений динамики параметров солитонов:

$$\theta = \Lambda z - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} [(1 - z^2) I], \quad (7a)$$

$$z = \frac{1}{2} (1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial \theta}, \quad (7b)$$

$$\delta = \frac{1}{2k} P + (1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial P}, \quad (7b)$$

$$P = -(1 - z^2) \frac{\partial I}{\partial \delta}, \quad (7b)$$

где введены четыре новых параметра: $\theta = \theta_2 - \theta_1$, $z = (N_2 - N_1)/N$ – разности фаз и населенностей солитонов; $\delta = X_2 - X_1$ – расстояние между центрами масс солитонов и $P = P_2 - P_1$ – импульс их относительного движения. Точками в (7) обозначены производные по безразмерному времени $\tau = 2\kappa t$. Также в (7) вводится ключевой (материальный) параметр среды, определяющий динамику солитонов $\Lambda = u^2 N^2 / 16\kappa$. Наконец, I – функционал следующего вида:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos\left[\theta + \frac{Px'}{2\sqrt{k\Lambda}}\right] dx'}{\cosh\left[x' - z\sqrt{k\Lambda}\delta\right] + \cosh\left[zx' - \sqrt{k\Lambda}\delta\right]}. \quad (8)$$

Максимально запутанное NOON-состояние. Функционал (8) в общем случае не может быть выражен через элементарные функции, однако он имеет решение в интересующем нас пределе максимальной запутанности, когда $z^2 \approx 1$:

$$I = A \cos[\theta], \quad (9)$$

где $A = \frac{\pi}{2} \operatorname{sech}\left[\frac{\pi P}{4\sqrt{k\Lambda}}\right] \cos\left[\frac{P\delta_0}{2}\right]$; $\delta_0 = \delta(0)$ – расстояние между «центрами масс» солитонов в начальный момент времени.

В исследуемом пределе (9) система уравнений (7) существенно упрощается. Уравнения (7б) и (7г) в данном пределе солитоны движутся с постоянной скоростью ($P = \text{const}$). В то же время уравнение (7а) в данном пределе имеет стационарное решение ($\dot{\theta} = 0$):

$$\theta_0 = \arccos\left[-\frac{\frac{2\Lambda}{\pi} \cosh\left[\frac{\pi P}{4\sqrt{k\Lambda}}\right]}{\cos\left[\frac{P\delta_0}{2}\right]}\right]. \quad (10)$$

Примечательно, что в пределе неподвижных солитонов $P = 0$ решение (10) сводится к $\theta = \arccos\left[-\frac{2\Lambda}{\pi}\right]$, использованному в [8] для формирования NOON-состояния. Дело в том, что разность населенностей в исследуемом пределе определена с точностью до знака. В таком случае квантовая физика предписывает нам рассматривать одновременное существование в среде двух решений с $z = -1$ и с $z = +1$, т.е. суперпозицию состояния, при котором все N частиц находятся в первой ловушке, и состояния, при котором все частицы есть в правой ловушке. Это и есть NOON-состояние

$$|N00N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_1\rangle + e^{iN\theta_0} |\Psi_2\rangle), \quad (11a)$$

где

$$|\Psi_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (\Phi_{1,2}(x) a_{1,2}^{\pm}(x) e^{\mp iPx}) dx \right]^N |0\rangle, \quad (11б)$$

$$\Phi_j = \frac{\sqrt{Nu}}{4} \operatorname{sech}\left[\frac{Nu}{4}x\right]. \quad (11в)$$

Прецизионная квантовая интерферометрия. Помимо конфигурации интерферометра и состояния, подаваемого на вход, большое влияние на точность и даже принципиальную возможность измерения оказывает способ детектирования. Традиционно в экспериментах такого рода вычисляются параметры Стокса, которые, однако, как показал расчет, в нашем случае не зависят от набега фазы, а значит, не позволяют ее вычислить.

Мы предлагаем схему эксперимента, изображенную на рисунке. Основу схемы составляет интерферометр Маха–Цендера, в котором вход вместе с первым делителем пучков заменен на W -потенциал, генерирующий NOON-состояния.

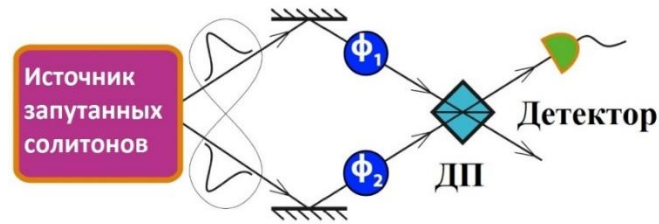


Рисунок. Схематическое изображение интерферометра Маха–Цендера для прецизионного измерения разности фаз $\phi = \phi_2 - \phi_1$. Здесь ДП – «делитель пучков»; ϕ_j – набег фазы в j -м плече

Схема, изображенная на рисунке, содержит детектор, работающий в режиме счета числа частиц. Это условие необходимо, поскольку вместо параметров Стокса в данной схеме измеряется четность числа частиц. В том случае, если детектор помещен во второе плечо, как изображено на рисунке, оператор четности имеет следующий вид:

$$\Pi_2 = (-1)^{a_2^\dagger a_2}. \quad (12)$$

Тогда среднее значение оператора четности (12) при использовании состояния (11) на входе имеет вид

$$\Pi_2 = \begin{cases} (-1)^{N/2} \cos[N(\phi + \theta_0)], & \text{если } N - \text{четное число} \\ (-1)^{(N+1)/2} \sin[N(\phi + \theta_0)], & \text{если } N - \text{нечетное число} \end{cases}. \quad (13)$$

Согласно теории оценок, чувствительность фазового параметра ϕ для схемы, изображенной на рисунке, определяется как

$$(\Delta\phi)^2 = \frac{(\Delta\Pi_2)^2}{\left| \frac{\partial\Pi_2}{\partial\phi} \right|^2}, \quad (14)$$

что с учетом (13) дает значение погрешности измерения фазового сдвига $\sigma_\phi = \sqrt{\langle(\Delta\phi)^2\rangle}$:

$$\sigma_\phi = \frac{1}{N}, \quad (15)$$

т.е. достигает предела Гейзенберга (2).

Поскольку разность фаз (10) мод $N00N$ -состояния (11) зависит от многих параметров, эти параметры также могут быть принципиально измерены по предложенной схеме. Для этого в ходе измерения необходимо обеспечить отсутствие дополнительного сдвига $\phi = 0$. Так, например, фаза (10) зависит от расстояния между центрами масс солитонов в начальный момент времени δ_0 . С учетом (10), (13) и (14) погрешность измерения этого расстояния составляет

$$\sigma_{\delta_0} = \frac{\Lambda/2}{N} \left| \frac{\sqrt{A^2 - \Lambda^2}}{P \tan\left[\frac{P\delta_0}{2}\right]} \right| \sim \frac{1}{N} \frac{1}{\delta_0 P^{2.1}}, \quad (16)$$

т.е. для измерения расстояния между солитонами также достигается предел Гейзенберга.

Заключение. В данной работе продолжено изучение максимально-запутанных состояний солитонов в БЭК, ср. с [8]. В случае сильно вытянутых ловушек солитоны обладают пространственной степенью свободы, которая должна быть учтена с помощью более общего солитонного анзаца для волновой функции.

Используя вариационный подход получено четыре уравнения на динамику параметров солитонов. Эти уравнения имеют стационарное решение, приводящее к

формированию максимально запутанных NOON-состояний. На основе методов и подходов прецизионной интерферометрии, т.е. с использованием данных состояний и детектора четности показано как измерять фазовый сдвиг с точностью, достигающей предел Гейзенберга. Также данный подход позволяет измерять с указанной точностью собственные параметры солитонов, такие как расстояние, между центрами их масс в начальный момент времени. Данные результаты представляют не только теоретический, но и прикладной интерес, поскольку потенциально позволяют повысить точность интерферометрии, а значит точность любых измерительных приборов, имеющих в своей основе интерферометр материальных волн.

Литература

1. Wiseman H.M. Quantum Measurement and Control. – Cambridge: Cambridge University, 2010. – 459 p.
2. Wieman C.E. Atom cooling, trapping, and quantum manipulation // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71. – № 2. – P. S253.
3. Dowling J.P. Correlated input-port, matter-wave interferometer: Quantum-noise limits to the atom-laser gyroscope // Physical Review A. – 1998. – V. 57. – № 6. – P. 4736.
4. Wineland D.J. Spin squeezing and reduced quantum noise in spectroscopy // Physical Review A. – 1992. – V. 46. – № 11. – P. R6797.
5. Boto A.N. Quantum interferometric optical lithography: exploiting entanglement to beat the diffraction limit // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – № 13. – P. 2733.
6. Dowling J.P. Quantum optical metrology—the lowdown on high-NOON states // Contemporary physics. – 2008. – V. 49. – № 2. – P. 125–143.
7. Pezzé L. Mach-Zehnder interferometry at the Heisenberg limit with coherent and squeezed-vacuum light // Physical review letters. – 2008. – V. 100. – № 7. – P. 073601.
8. Tsarev D.V. Quantum metrology beyond Heisenberg limit with entangled matter wave solitons // Optics express. – 2018. – V. 26. – № 15. – P. 19583–19595.
9. Alodjants A.P. Quantum chaos and its observation in coupled optical solitons // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1995. – V. 80. – № 6. – P. 995–1012.

УДК 544.72

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СОРБИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВШаймадиева Д.С.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Бурункова Ю.Э.¹¹Университет ИТМО

В данной работе исследованы полимерные композиционные материалы для создания основы оптического сенсора, принцип работы которого основан на изменении интенсивности люминесценции при сорбции исследуемой среды. Изучены их оптические и механические характеристики. Предложены способы модификации состава с целью улучшения сорбирующих и люминесцентных свойств. Определены составы материала наиболее устойчивые в водной среде, отличающиеся высокой сорбционной способностью, и характерным изменением спектра люминесценции.

Ключевые слова: сенсор, люминесценция, полимерный материал, наночастицы, водная среда, редкоземельные элементы.

Введение. Одной из проблем экологии является очистка сточных вод. Этому способствуют повышенная концентрация патогенных веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, образующаяся в результате выбросов отходов в водную среду. В последние несколько лет наблюдается рост использования сенсоров для анализа жидких сред, которые обеспечивают быстрое детектирование веществ с высокой точностью. Создание и изучение различных функциональных материалов, особенно на основе полимерных композитов, для оптических сенсоров привели к росту новых технологических решений [1] в таких областях как биология, медицина, защита окружающей среды. Несмотря на большое разнообразие материалов, используемых при создании сенсоров, разработка и исследование новых материалов позволяет улучшить аналитические характеристики имеющихся и создать принципиально новые устройства. Материалы для оптических сенсоров должны отвечать следующим требованиям: высокая прозрачность в заданном диапазоне длин волн, малое светорассеяние, определенный показатель преломления, химическая стойкость, высокие механические показатели и другие, что представляет собой нетривиальную задачу. Из вышперечисленного следует, что создание материала и изучение его свойств, для формирования на его основе сенсора оптического назначения, является актуальной на сегодняшний день задачей.

Целью данной работы является разработка и исследование люминесцентного полимерного материала. Изменение люминесценции наночастиц эрбия/иттербия в полимерном композите при сорбции ионов тяжелых металлов из водной среды обеспечивают регистрацию последних. Таким образом, для того чтобы материал был пригоден для создания оптического сенсора он должен обладать высокими сорбирующими свойствами и устойчивыми люминесцентными характеристиками.

Материалы исследования. Объектами исследования являются акрилат-уретановые полимерные композиты и пленки, полученные на их основе. Для создания композитов были использованы: Бисфенол А глицелорат, 2-Карбоксиэтил акрилат, Изодецил акрилат, Диуретан диметакрилат, Поливинилпирролидон (ПВП, 10353, Союзмпром), Полиамид (ПА, Веткон), субмикронные частицы оксида цинка (ZnO), наночастицы оксида кремния (SiO₂), субмикронные частицы оксида титана (TiO₂), наночастицы золота функционализированные додекантиолом (AuNPs) наночастицы эрбия/иттербия (Er/Yb) полученные по методике [2].

Методы исследования:

1. оптические характеристики. Определение показателя преломления выполнялась с применением рефрактометра ИРФ-454. Измерение мутности пленок производилось при помощи нефелометра НАСН 2100P ISO. Регистрация спектров поглощения проводилось при помощи спектрофотометра UV-1800 компании SHIMADZU в области 190–1100 нм;
2. исследование стабильности состава полимерных пленок в водной среде определялось весовым методом. Определялась потеря массы пленок композитов при выдерживании их в воде:

$$E = (m_{\text{месяц}} - m_{\text{нач}}) / m_{\text{месяц}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

3. измерение степени конверсии исследуемых образцов определялась методом ИК-спектроскопии по уменьшению полосы связей $C=C(1637 \text{ см}^{-1})$ мономерных композитов и полимерных пленок. Для того чтобы исключить вклад соседних полос проводили обработку полосы 1637 см^{-1} методом аппроксимации кривыми Лоренца (программное обеспечение «OPUS»). Степень конверсии рассчитывалась следующим образом:

$$C = (A - B) / A \cdot 100\% , \quad (2)$$

где A – значение интенсивности в максимуме поглощения полосы $C=C$ в начальный момент времени; B – в конечный;

4. степень влагопоглощения поверхностью композитов определяли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле:

$$B = (m_{\text{после}} - m_{\text{до}}) / m_{\text{после}} \cdot 100\% , \quad (3)$$

где $m_{\text{до}}$ – масса пленки до контакта с тестовой жидкостью; $m_{\text{после}}$ – масса пленки после контакта с тестовой жидкостью;

5. для определения сорбции ионов тяжелых металлов использовали гравиметрический метод. В качестве тестового раствора использовался водный раствор сульфат меди (II) – CuSO_4 . Концентрация: $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
6. люминесценция пленок исследовалась на лазерном конфокальном люминесцентном микроскопе LSM 710 Zeiss по стандартной методике при длине волны возбуждения 514 нм.

Результаты и обсуждение. В зависимости от состава мономеров и наночастиц в области от 350 нм и до 1100 нм формируются оптически прозрачные и однородные композиты, с показателем преломления от 1,4 до 1,6, при этом коэффициент рассеяния не превышает рассеяния известного оптического полимера ПММА пленок 100 мкм.

Стабильность полимерных пленок в водной среде зависит от состава и концентрации мономеров. Наибольшие потери веса до 12% наблюдались у композитов, содержащих более 50 вес.% мономера 2Саг. Данный мономер практически не полимеризуется в таких условиях, и композиты, содержащие более 50% 2Саг имеют небольшую степень полимеризации (30–40%) и, соответственно, обладают большим количеством остаточного мономера, который при выдерживании в воде вымывается из пленки.

Разрабатываемые композиты – материалы для сенсоров должны обладать хорошим влагопоглощением, которое обеспечит за короткий период времени возможность диффузии и накопление в полимерной пленке растворенных в воде ионов тяжелых металлов, что в свою очередь будет способствовать изменению люминесценции наночастиц Er/Yb.

С целью увеличения сорбирующей способности полимерной матрицы было введены специальные добавки – полиамид, поливинилпирролидон и наночастицы оксида кремния. Для придания композиту люминесцентных свойств были выбраны

наночастицы эрбия/иттербия. Таким образом, были получены композиты 206а и 207с, для которых была проведена серия испытаний на влагопоглощение и сорбцию ионов меди.

Таблица 1. Степень влагопоглощения пленок композитов 206 и 207 в течение 30 мин

№ состава	Степень влагопоглощения [В], %
206а (UDMA+2Car/ПА/ПВП) 60/10/30	5,1
206аEr/Yb (+0,75%)	9,3
206аSiO ₂ (+5% SiO ₂)	4,7
207с (UDMA+IDA+2Car/ПА/ПВП) 70/10/20	8,9
207сEr/Yb (+0,75%)	4,1
207с SiO ₂ (+5% SiO ₂)	4,2

Влагопоглощение полимерных композитов в зависимости от состава изменяется в пределах от 4 до 9%. Как видно из табл. 1, для композитов 206а и 207с введение наночастиц SiO₂ и эрбия/иттербия по-разному влияют на их влагопоглощение за короткий промежуток времени (в течение 30 мин). Для 206а композита введение наночастиц SiO₂ практически не влияет на влагопоглощение, а добавка наночастиц Er/Yb увеличивают способность влагопоглощения в два раза. Для 207с введение как наночастиц SiO₂, так и наночастицы Er/Yb уменьшает влагопоглощение вдвое. Важно отметить, что форма композитного материала в результате влагопоглощения не изменяется.

Для исследования сорбции ионов меди исследуемые композитные пленки были помещены на сутки в дистиллированную воду и водный раствор CuSO₄.

Таблица 2. Результаты сорбции водного раствора CuSO₄ композитами 206а и 207с в течение суток

Образец	H ₂ O	Водный раствор CuSO ₄
	В, %	В, %
206а	14	13,5
206аEr/Yb	14,8	17
206аSiO ₂	2,4	15,2
207с	12	8,7
207сEr/Yb	7	11
207с SiO ₂	2,7	8

Как видно из данных табл. 2, для 206а способность влагопоглощения пленок при введении наночастиц эрбия/иттербия не изменяется, тогда, как для 207с уменьшается. Наночастицы оксида кремния значительно понижают влагопоглощение для обоих составов. Для обоих составов наличие наночастиц оксида кремния и Er/Yb заметно увеличивает сорбционную способность композитов раствора CuSO₄. В зависимости от состава нанокompозитов величина сорбции изменялась от 8% до 17%.

При исследовании люминесценции (исследования люминесценции проводились после высушивания образцов) нанокompозитов серий 206 и 207 без Er/Yb после вымачивания их в водном растворе CuSO₄ наблюдался максимум на 557–560 нм, что соответствует люминесценции меди. При введении наночастиц эрбия/иттербия в разработанные полимерные композиты их люминесценция сохраняется как до, так и после сорбции из водного раствора CuSO₄. Результаты исследования люминесценции композитов 207 серии до и после сорбции раствора CuSO₄ представлены на рисунке.

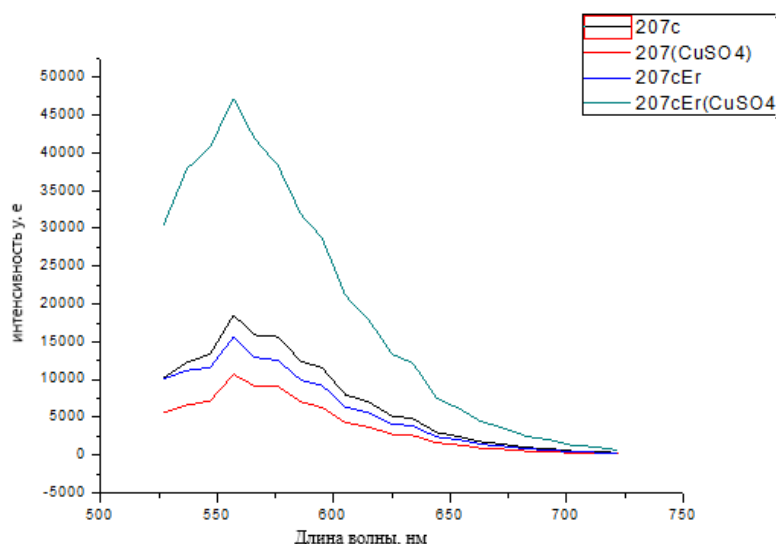


Рисунок. Спектр люминесценции композитов 207с и 207с Er/Yb до и после сорбции

Интересным фактом является то, что для составов 207 серии в результате сорбции меди люминесценция увеличивается в три раза. Этот факт требует дальнейших исследований.

Заключение. В работе были созданы и исследованы полимерные композиты. Разработанные полимерные материалы являются прозрачными в области от 400 до 1100 нм, коэффициент рассеяния в основном не превышает коэффициент рассеяния ПММА. Вариация составов позволяет получить композиты с показателем преломления от 1,4 до 1,6.

Исследование стабильности состава полимерных композитов в водной среде позволило установить, что материалы с содержанием мономера 2Саг более 60% имеют потерю веса порядка 10%. Оптимальное содержание 2Саг не должно превышать 50%, чтобы композит сохранял стабильность формы и состава в воде.

Были разработаны два перспективных композита с большой степенью влагопоглощения и сорбцией ионов меди, формирующие стабильные по составу и форме пленки при помещении их в водную среду. При введении наночастиц эрбия/иттербия в разработанные полимерные композиты их люминесценция сохраняется как до, так и после сорбции из водного раствора CuSO₄. Для одного из составов в результате сорбции меди люминесценция увеличивается в три раза.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших работ по созданию полимерных люминесцентных материалов для оптического сенсора ионов тяжелых металлов [3–7].

Литература

1. Yoo S.M., Lee S.Y. Optical biosensors for the detection of pathogenic microorganisms // Trends in biotechnology. – 2016. – V. 34. – № 1. – P. 7–25.
2. Burunkova J.A. et al. Fabrication and properties of luminescence polymer composites with erbium/ytterbium oxides and gold nanoparticles // Beilstein journal of nanotechnology. – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 630–636. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов. – М.: Химия, 1981.
3. Eggin B.R. Chemical Sensors and Biosensors. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2002. – 273 p.
4. Barja B.C., Remorino A., Aramendia P.F. Luminescence quenching of Eu(III) carboxylates by Cu(II) in a composite polymer xerogel film // Photochemistry and photobiology. – 2006. – P. 43–49.

5. Vilar-Vidal N., Rivas J., López-Quintela M.A. Copper clusters as novel fluorescent probes for the detection and photocatalytic elimination of lead ions // *Phys. Chem.* – 2014. – V.16. – № 48. – P. 26427–30.
6. Shi W.-J., Hou L., Wang Y.-Y., Zhang L.-L., Zhao L., Shi Q.-Z. A new mixedazolate Cu(I)-framework based on dinuclear and tetranuclear clusters: Synthesis, structure and luminescence // *Inorg. Chem. Com.* – 2012. – V. 20. – P. 243–246.
7. Kim H.N. et al. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors // *Chemical Society Reviews.* – 2011. – V. 40. – № 1. – P. 79–93.

УДК 548.4

**ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СУПЕРКОНТИНУУМА
В ДИССИПАТИВНЫХ СРЕДАХ**Шельгина С.Н.¹, Самохвалов А.А.¹Научный руководитель – к.ф.-м.н. Кудряшов С.И.¹¹Университет ИТМО

В работе исследованы возможности нелинейной широкополосной спектроскопии коллоидных растворов наночастиц. Экспериментально исследована генерация суперконтинуума при филаментации лазерного излучения фемтосекундной длительности импульсов со сверхкритической плотностью мощности в диссипативных средах (коллоидных растворах наночастиц, растворах солей). В результате экспериментов выявлены эффекты насыщающегося двухфотонного межзонного поглощения наночастиц в спектральной области генерации суперконтинуума и усиления выхода СК в области плазмонного резонанса наночастиц.

Ключевые слова: филаментация, нелинейная спектроскопия, суперконтинуум, коллоидные растворы, локализованный плазмонный резонанс.

Введение. Генерация суперконтинуума (СК) – явление, сопровождающее филаментацию мощного лазерного излучения в среде с керровской нелинейностью. Филаментация лазерного излучения применяется для дистанционного зондирования, дистанционной спектроскопии и ультрабыстрой абсорбционной спектроскопии, как одного из направлений развития метода «pump probe», позволяющего исследовать динамику возбужденных молекул, и недостаточного исследованного на текущий момент времени. Двухимпульсное лазерное воздействие обладает определенной динамикой релаксации вещества, зависящее от времени задержки между импульсами [1–3].

Схема экспериментальной установки. Излучение титан-сапфирового лазера с длиной волны 800 нм, длительностью импульса 100 фс, пиковая мощность 12 ГВт фокусировалось в кювету с дистиллированной водой, коллоидными растворами наночастиц, растворами солей (рис. 1). Измерения проводились методами оптико-эмиссионной спектроскопии и фотоакустическим методом.

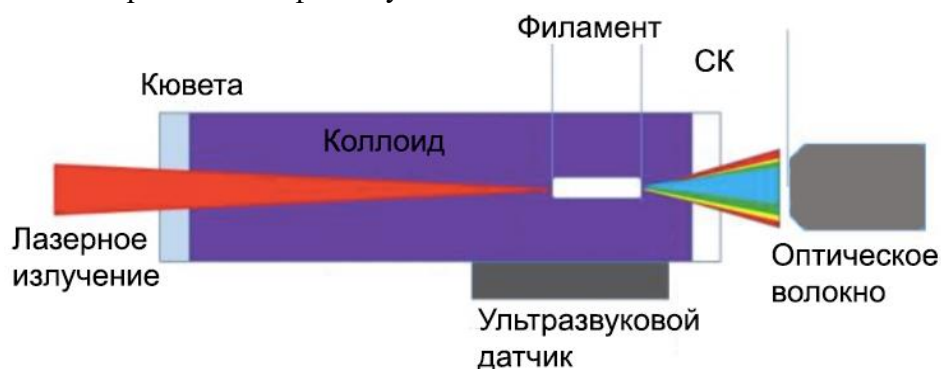


Рис. 1. Схема эксперимента

Результаты. В ходе работы получены зависимости интенсивности излучения СК в дистиллированной воде, растворах наночастиц, растворах солей от мощности лазерного излучения для моноимпульса (рис. 2) и сдвоенных импульсов в зависимости от времени задержки между ними. По построенным спектрам видно, что интенсивность излучения СК в зависимости от мощности меняется нелинейно (рис. 3).

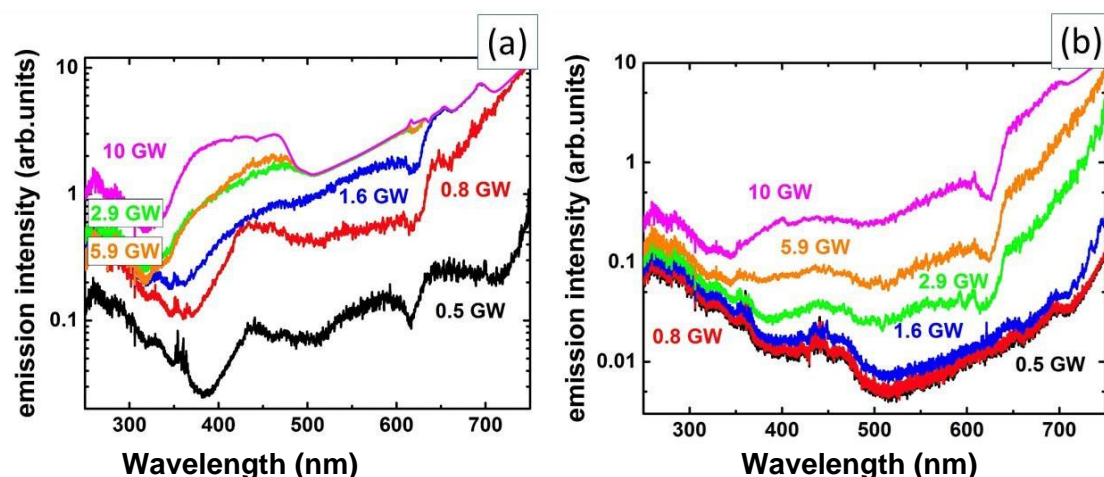


Рис. 2. Выход излучения СК при филаментации в воде (a) и коллоидном растворе золотых наночастиц (b) для разных пиковых мощностей лазерного излучения

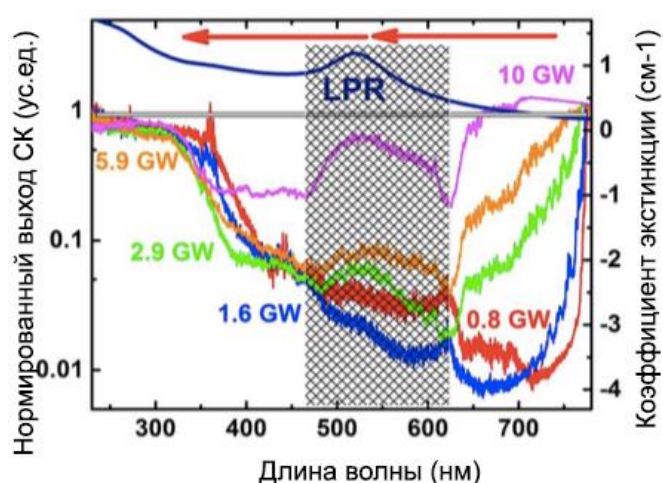


Рис. 3. Спектры СК при филаментации в коллоидном растворе золотых наночастиц, нормированные на спектры СК при филаментации в воде для аналогичных значений пиковой мощности импульсов. Справа: спектр экстинкции коллоидного раствора золотых наночастиц с пиком плазмонного резонанса (LPR) и двухфотонными переходами в зонном спектре золота

Наблюдается усиление выхода излучения СК в растворе наночастиц в спектральной области их плазмонного резонанса, выход излучения также растет при определенных временах задержки между двоекными импульсами. Акустические измерения показали рост давления в воде по кубическому закону, в коллоиде наночастиц по квадратичному, что связано с соответствующими нелинейными восприимчивостями сред.

Для растворов коллоидных замечено сильное подавление излучения СК сразу по краю полосы генерации лазерного импульса. Возможно, дынный эффект связан с поглощением излучения на наночастицах, которое может проявляться: в активной зоне филамента и генерации СК; в пассивной зоне, при поглощении излучения СК преимущественно коллоидным раствором наночастиц.

Влияние наночастиц коллоида на генерацию СК наибольший интерес представляет видимый диапазон длин волн, где спектры показывают поглощение и усиление излучения суперконтинуума наночастицами в активной зоне филамента. С увеличением пиковой мощности излучения выше порога образования филамента, при мощности выше 0,5 ГВт, провал спектров по положению минимума монотонно сдвигается в синюю область (725–500 нм) и уменьшается по глубине. «Синий» край диапазона также (на 30–40 нм) сдвигается в «синюю» область.

Стоит заметить, что при различных значениях мощности излучения при выше 3 ГВт в центре провала появляется и растет по амплитуде максимум, спектральное положение которого соответствует положению плазмонного резонанса наночастиц золота в спектре экстинкции. Что позволяет выдвинуть предположение о том, что на фоне сильного поглощения излучения СК наночастицами (провал нормированных спектров) максимум соответствует усилению генерации СК в воде близкими полями плазмонных наночастиц в области их резонанса. При максимальной мощности более 10 ГВт выход излучения суперконтинуума в области плазмонного резонанса увеличивается более чем в 3 раза, в 2 раза при мощности 6 ГВт, и в 3 раза – при 3 ГВт, т.е. нелинейно. При значениях мощности менее 3 ГВт максимум становится почти незаметным на фоне шумов (рис. 3).

Таким образом, провал спектров в видимом диапазоне может быть связан с поглощением излучения СК золотыми наночастицами, как линейным, так и нелинейным. В объемном золоте вблизи 300 нм есть сильная полоса межзонного поглощения на переходах из компактной серии узких d -зон с высокой плотностью сильно связанных электронов в широкие s -, p -зоны с меньшей плотностью электронов. В результате этого, интенсивное излучение самого СК может возбуждать двухфотонные межзонные переходы d - s -типа. Возможность двухфотонных переходов подтверждается переходом от кубической к квадратичной зависимости при генерации акустического сигнала в чистой воде и коллоидных растворах, когда нелинейная зависимость для воды предполагает ее собственное, нелинейное трехфотонное поглощение лазерного излучения, в то время как в коллоидах реализуется примесное двухфотонное поглощение наночастиц (рис. 4).

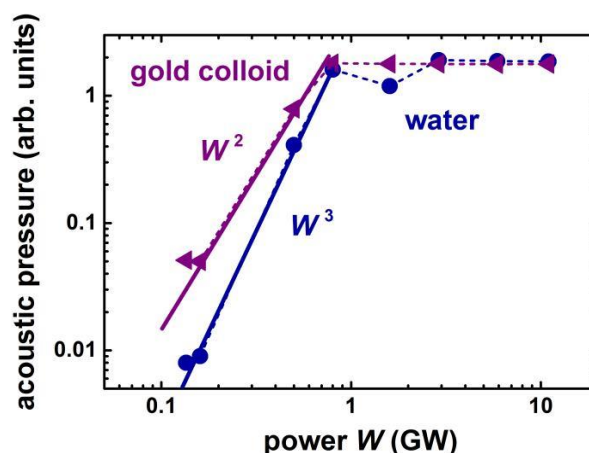


Рис. 4. Акустический сигнал, генерируемый при филаментации ЛИ в воде и в коллоиде золотых наночастиц в зависимости от пиковой мощности. Результаты их аппроксимации отражают показатели нелинейностей собственного поглощения воды и примесного поглощения коллоидных наночастиц

Заключение. В работе исследована генерация СК в диссипативных средах при филаментации мощного лазерного излучения в результате моноимпульсного и двухимпульсного воздействия при различных значениях мощности и времен задержек между сдвоенными импульсами. Выявлено усиление выхода генерации СК вблизи спектральной области локализованного плазмонного резонанса наночастиц.

Результаты акустических измерений связаны с соответствующими нелинейными восприимчивостями сред. Излучение СК может возбуждать двухфотонные межзонные переходы d - s -типа. Возможность двухфотонных переходов подтверждена переходом от кубической к квадратичной зависимости при генерации акустического сигнала в дистиллированной воде и коллоидных растворах, где нелинейная зависимость для воды

предполагает ее собственное нелинейное трехфотонное поглощение излучения накачки, а в коллоидных растворах реализуется несобственное (примесное) двухфотонное поглощение золотых наночастиц.

Литература

1. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media // *Physics reports*. – 2007. – V. 441. – № 2-4. – P. 47–189.
2. Chekalin S.V., Kandidov V.P. From self-focusing light beams to femtosecond laser pulse filamentation // *Physics-Uspokhi*. – 2013. – V. 56. – № 2. – P. 123.
3. Dharmadhikari J.A. et al. Femtosecond supercontinuum generation in water in the vicinity of absorption bands // *Optics letters*. – 2016. – V. 41. – № 15. – P. 3475–3478.

УДК 535.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ**Шурыгина Н.А.¹, Борисов В.Н.¹****Научный руководитель – д.ф.-м.н. Вениаминов А.В.¹**¹Университет ИТМО

Работа посвящена расчету эффективного показателя преломления композитных сред, содержащих квантовые точки. Приближение эффективной среды позволяет установить взаимосвязь между эффективным показателем преломления композита и объемной долей добавленных наночастиц. Параметры квантовых точек могут быть определены путем решения обратной задачи эффективной среды.

Ключевые слова: квантовые точки, наночастицы, эффективный показатель преломления.

Введение. Высокая дифракционная эффективность, стабильность записи, возможность управления селективными свойствами и относительная дешевизна материала делают голограммы на основе фотополимеров перспективными кандидатами для использования в качестве дифракционных оптических элементов. Добавление наночастиц в фотополимерные голографические среды позволяет увеличить модуляцию показателя преломления. А использование таких люминесцирующих наночастиц как квантовые точки (КТ) позволяет получить усиление спонтанного излучения и возможность лазерной генерации [1] в созданном голографическом методе резонансе с распределенной обратной связью.

Можно влиять на параметры возбуждаемого лазерного излучения, например, на ширину спектра, меняя модуляцию показателя преломления голограммы путем варьирования объемной доли КТ. Для определения оптимальной концентрации КТ, обеспечивающей требуемую модуляцию показателя преломления, в работе было рассчитано распределение эффективных характеристик голограммы в приближении эффективной среды [2] в зависимости от объемной доли наноразмерных включений.

Модель. Для получения пространственного распределения показателя преломления должна быть рассчитана эффективная диэлектрическая проницаемость среды, являющаяся фундаментальной характеристикой материала. При наличии поглощения диэлектрическая проницаемость связана с показателем преломления среды следующим образом:

$$n^2 = (\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon') / 2, \quad (1)$$

где n – показатель преломления; ε' и ε'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, соответственно.

В расчете учитываются диэлектрические проницаемости компонент и их геометрические параметры. Для наноразмерных включений типа «ядро-оболочка» в расчет добавляется соотношение радиусов их ядра и оболочки. Уравнение, связывающее эффективную диэлектрическую проницаемость среды с параметрами ее компонент, выглядит следующим образом:

$$0 = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*} + f_2 \left(\frac{3\varepsilon^* (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + \beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_3 + 2\varepsilon^*)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2(\varepsilon_2 - \varepsilon^*)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\beta} \right), \quad (2)$$

где ε^* – эффективная диэлектрическая проницаемость композитной среды; ε_1 – диэлектрическая проницаемость основного материала среды; ε_2 и ε_3 – диэлектрическая проницаемость оболочки и ядра наночастиц, соответственно; $\beta = (a_3/a_2)^3$ – куб отношения радиуса ядра к диаметру наночастицы; f_1 и f_2 – объемные доли материала среды и наночастиц, соответственно.

Большинство моделей для расчета эффективной диэлектрической проницаемости предназначены для многокомпонентных систем, состоящих из компонентов, которые сами по себе являются однородными. Коллоидные КТ в большинстве случаев состоят из ядра и оболочки, состоящих из различных полупроводников. Для удобства расчета слоистые частицы рассматриваются как их гомогенизированные варианты со средней эффективной диэлектрической проницаемостью, как показано на рис. 1.

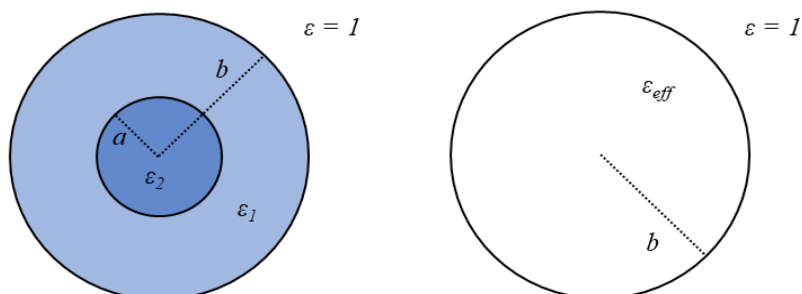


Рис. 1. Слоистая частица и ее гомогенизированная версия

Подход к математической гомогенизации таких частиц был предложен в [3]. Эффективная диэлектрическая проницаемость слоистой наночастицы должна быть рассчитана следующим образом:

$$\varepsilon_{QD} = 1 + \frac{a_k}{1 - a_k/3}, \quad (3)$$

где α_k – нормализованная поляризуемость КТ.

Результаты. Как видно из (2), параметр β играет ключевую роль в поляризуемости слоистых структур, определяя вклад материалов ядра и оболочки в эффективную диэлектрическую проницаемость. Было выполнено моделирование зависимости эффективного показателя преломления от различных значений β . Для расчета использовались макроскопические характеристики наиболее популярных материалов для изготовления КТ: CdSe в качестве ядра и ZnS в качестве оболочки.

Из рис. 2 видно, что зависимость эффективного показателя преломления от β является линейной. Результат моделирования удовлетворяет граничным случаям: при $\beta=0$ (наночастица состоит только из материала ядра), эффективный показатель преломления равен показателю преломления CdSe; при $\beta=1$ (наночастица состоит только из материала оболочки), эффективный показатель преломления равен показателю преломления ZnS, что подтверждает справедливость теории.

Тем не менее, моделирование двухкомпонентной системы недостаточно для целей анализа голографической записи.

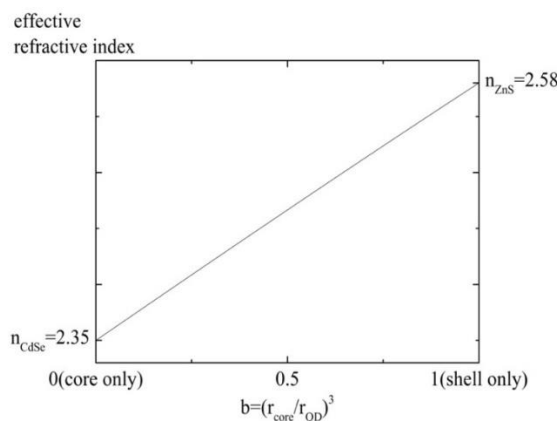


Рис. 2. Изменение эффективного показателя преломления среды в зависимости от геометрических параметра КТ: отношения радиуса ядра ко всему диаметру КТ

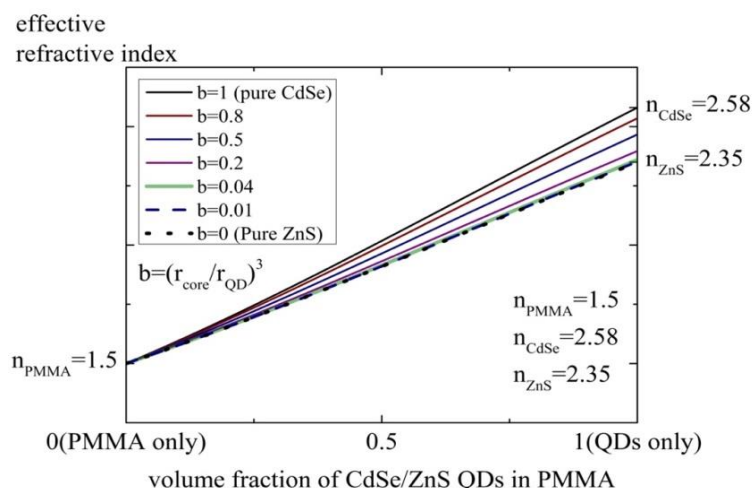


Рис. 3. Эффективный показатель преломления среды в зависимости от объемной доли КТ для разных геометрических параметров КТ

Предположим, что среда-носитель не однородна, т.е. она состоит из нескольких материалов с различной геометрией и физическими параметрами (рис. 3). Это предположение очень реалистично для случая голографической записи в фотополимерах, поскольку процесс фотополимеризации влияет на состав смеси посредством фотоиндуцированных изменений. Кроме того, сам фотополимер обычно состоит из различных компонентов (например, различных типов мономеров и соответствующих полимеров, а также различных нейтральных (не чувствительных к воздействию света) компонентов для придания желаемых свойств). Для этого случая может быть использована многокомпонентная модель смешения Брюггемана, поскольку она позволяет рассчитать эффективную диэлектрическую проницаемость системы, содержащей N материалов.

Уравнение для общего случая N компонентов:

$$\sum_{n=1}^N f_N \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_{BG}} = 0, \quad (4)$$

где ε_{BG} – эффективная диэлектрическая проницаемость Брюггемана; ε_n – описывает значение диэлектрической проницаемости n -го компонента.

Для осуществления расчета распределения эффективного показателя преломления на заключительном этапе записи голограммы была использована многокомпонентная формула смешивания Брюггемана (4). Процесс записи моделировался в рамках расширенной модели фотополимеризации и многокомпонентной диффузии, которая является расширением двухкомпонентных диффузионных моделей Карпова [4, 5] и Келли [6].

Смоделированная смесь среды состоит из исходного мономера – ММА, который был полимеризован в ПММА в ходе голографического воздействия, а также КТ CdSe/ZnS в качестве нейтрального (нечувствительного к воздействию света) компонента. Поскольку эффекты сжатия также учитывались в расширенной модели, компонент «свободное пространство» также был сохранен. Диэлектрическая проницаемость компонента свободного пространства здесь считается равной единице. Пространственное распределение компонентов композита на заключительном этапе разработки голограммы представлено на рис. 4, а.

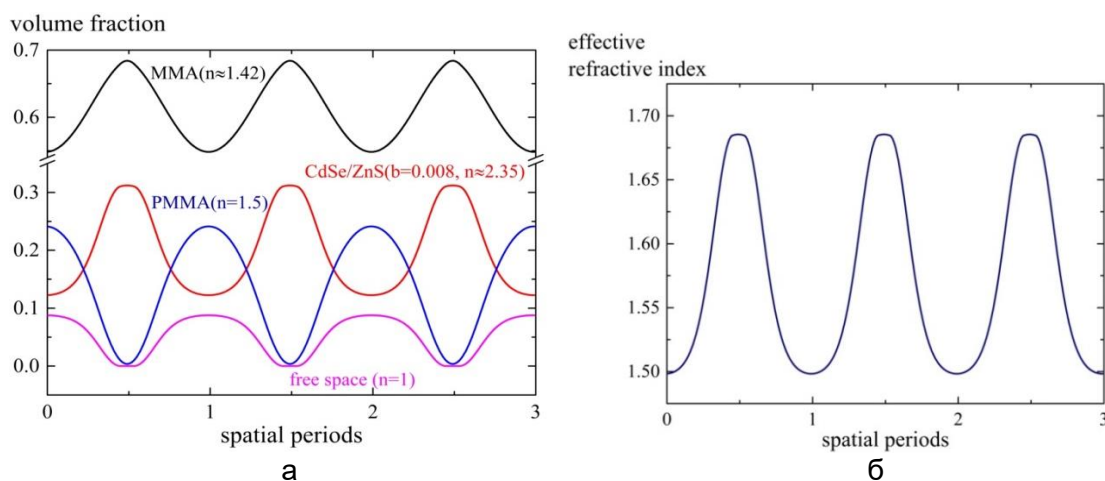


Рис. 4. Пространственное распределение эффективного показателя преломления композитной среды, состоящей из ПММА, MMA, наночастиц CdSe/ZnS и свободного пространства (а); результат моделирования пространственной модуляции фотополимерной голограммы (б)

В результате применения модели Брюггемана был рассчитан пространственный профиль преломления голограммы. Полученное решение представлено на рис. 4, б.

Заключение. В работе были рассмотрены композитные среды с наноструктурными включениями. С помощью моделирования были получены зависимости эффективного показателя преломления композита от соотношения ядра и оболочки КТ и объемной доли наночастиц. Обе зависимости удовлетворяют граничным условиям и носят линейный характер. Кроме того, с использованием модифицированной формулы многокомпонентной смеси Бруггемана было рассчитано пространственное распределение эффективного показателя преломления в композитной среде, состоящей из ПММА, MMA, КТ CdSe/ZnS и свободного пространства. Пространственная модуляция полученной голограммы превысила средние значения, вероятно, из-за значительной модуляции объемной доли КТ.

Полученный результат можно объяснить следующим образом: из-за очень малого размера КТ их фактические характеристики могут значительно отличаться от характеристик материала. Подлинные характеристики КТ могут быть установлены путем решения обратной задачи эффективной среды. Расчет реальных характеристик КТ может быть выполнен аналитически путем решения системы линейных уравнений. Поскольку в задаче используются КТ типа «ядро-оболочка», для расчета значений диэлектрической проницаемости требуется система двух уравнений. Для построения уравнений эффективные характеристики композита с наночастицами при известных объемных долях КТ следует измерять экспериментально. Для правильного расчета все параметры системы, концентрация КТ и эффективные характеристики (показатель преломления и коэффициент поглощения) должны быть известны с точностью до 10^{-4} .

Литература

1. Smirnova T.N. et al. Amplified spontaneous emission in polymer–CdSe/ZnS-nanocrystal DFB structures produced by the holographic method // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – № 24. – P. 245707.
2. Апресян Л.А. и др. О модели эффективной среды для частиц со сложной структурой // *Журнал технической физики*. – 2017. – Т. 87. – № 1. – С. 10–17.
3. Markel V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial // *JOSA A*. – 2016. – V. 33. – № 7. – P. 1244–1256.

4. Karpov G.M., Obukhovskii V.V., Smirnova T.N. Theory of hologram formation in photopolymer materials with a polymerization diffusive recording mechanism: I. General system of equations // Optics and Spectroscopy. – 1996. – V. 81. – P. 947–952.
5. Karpov G.M. et al. Theory of hologram formation in photopolymer materials with a polymerization diffusive recording mechanism: II. Regularities of the process and criterion of holographic recording efficiency // Optics and Spectroscopy. – 1997. – V. 82. – P. 131–137.
6. Kelly J.V. Analysis of holographic grating formation in photopolymer with applications to data storage. – University College Dublin, 2006.

УДК 535.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ АППАРАТНОЙ ФУНКЦИИ АКУСТООПТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФРАКЦИИ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

Яблокова А.А.¹Научный руководитель – к.т.н. Батшев В.И.¹¹Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН

В настоящей работе рассмотрена задача определения аппаратной функции для различных конфигураций акустооптического взаимодействия при дифракции необыкновенно поляризованного света. Приведены аналитические расчетные формулы. Проведен анализ топологии изменения аппаратной функции. Результаты представлены в виде наглядных графиков.

Ключевые слова: акустооптика, акустооптические устройства, спектроскопия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-20095.

Введение. Акустооптическое (АО) взаимодействие представляет собой рассеяние света на объемной дифракционной решетке, созданной ультразвуковой волной. Это явление широко используется для создания таких устройств как фильтры, дефлекторы, модуляторы и прочие. Их достоинствами являются высокое пространственное и спектральное разрешение, произвольная перестройка по спектру, отсутствие подвижных элементов, компактность.

Основной характеристикой АО ячейки является ее аппаратная функция T , которая определяет пространственную и спектральную селективность. Она зависит от показателей преломления среды, длины волны падающего света, геометрии и длины АО взаимодействия, мощности акустической волны. Множество этих параметров приводит к многообразию форм функции пропускания. На данный момент известны функции пропускания только для отдельных самых распространенных геометрий. Целью данной работы является исследование функции пропускания T для широкого диапазона углов падения света θ и звука γ , которые представляют практический интерес.

Модель. Как известно, для эффективной дифракции световой волны на акустической необходимо, чтобы волновые векторы падающего \bar{k}_i и дифрагированного \bar{k}_d света и звука \bar{q} удовлетворяли условию Брэгга (условию синхронизма) $\bar{k}_d - \bar{k}_i - \bar{q} = 0$. Графически это условие выражается в том, что три волновых вектора должны образовывать треугольник (рис. 1).

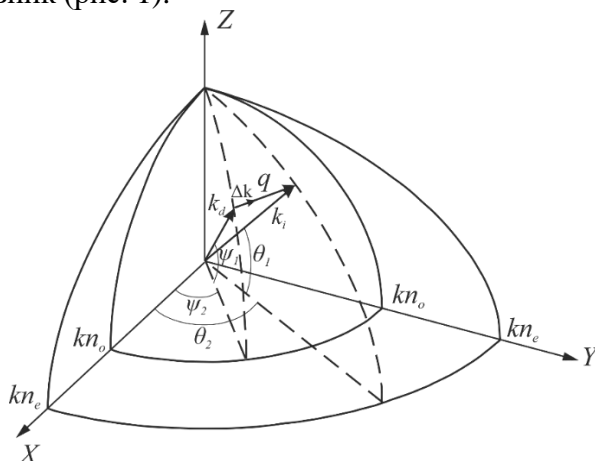


Рис. 1. Волновая диаграмма при дифракции необыкновенно поляризованной волны

в положительном кристалле; Z – оптическая ось кристалла

Однако так как падающий пучок не является строго коллимированным, появляется волновая расстройка $\Delta\bar{k} = \bar{k}_d - \bar{k}_i - \bar{q}$. Ее величина и определяет функцию пропускания.

Рассмотрим случай, когда падающая волна имеет необыкновенную поляризацию, а дифрагированная – обыкновенную. Тогда показатель преломления для падающей волны будет зависеть от угла падения $n_e(\theta_1) = n_e n_o / \sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta_1 + n_e^2 \sin^2 \theta_1}$, а для дифрагированной он равен константе $n_o(\theta_1) = n_o$.

Найдем проекции волновых векторов на оси X, Y, Z , принимая во внимание, что частота звука Ω пренебрежимо мала по сравнению с частотой света ω . Для удобства сразу перейдем к безразмерным величинам, разделив все уравнения на $|\bar{k}_d| = kn_o$. В итоге получена следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \cos \psi_1 \cos \psi_2 - \xi(\theta_1) \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \eta \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 &= \chi \cos \psi_1 \cos \psi_2 \\ \cos \psi_1 \sin \psi_2 - \xi(\theta_1) \cos \theta_1 \sin \theta_2 - \eta \cos \gamma_1 \sin \gamma_2 &= \chi \cos \psi_1 \sin \psi_2, \\ \sin \psi_1 - \xi(\theta_1) \sin \theta_1 - \eta \sin \gamma_1 &= \chi \sin \psi_1 \end{aligned} \quad (1)$$

где θ, ψ, γ – углы распространения падающей, дифрагированной световой волны и звуковой волны соответственно, причем индекс «1» относится к полярной плоскости, а «2» – к азимутальной; $\xi(\theta_1) = n_e(\theta_1)/n_o$ – параметр, характеризующий двулучепреломление; $\chi = \Delta k / kn_o$ – приведенная волновая расстройка; $k = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор света; $\eta = q/kn_o = \lambda/\Lambda n_o$ – параметр, определяющий соотношение между длиной волны света λ и звука Λ .

В результате решения системы уравнений (1) ранее были получены аналитические выражения [1, 2], которые позволяют определить углы дифракции света (ψ_1, ψ_2) , а также величину волновой расстройки Δk для данных углов падения света (θ_1, θ_2) и звука (γ_1, γ_2) :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \arctg \left[\frac{\xi(\theta_1) \sin \theta_1 - \eta \sin \gamma_1}{\sqrt{(\xi(\theta_1) \cos \theta_1 - \eta \cos \gamma_1)^2 + 2\xi(\theta_1) \eta \cos \theta_1 \cos \gamma_1 (1 - \cos(\theta_2 - \gamma_2))}} \right] \\ \psi_2 &= \arctg \left[\frac{\xi(\theta_1) \cos \theta_1 \sin \theta_2 - \eta \cos \gamma_1 \sin \gamma_2}{\xi(\theta_1) \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \eta \cos \gamma_1 \cos \gamma_2} \right], \\ \chi &= \sqrt{(\xi(\theta_1) - \eta)^2 + 2\xi(\theta_1) \eta [1 - \cos(\theta_1 - \gamma_1) + \cos \theta_1 \cos \gamma_1 (1 - \cos(\theta_2 - \gamma_2))]} \end{aligned} \quad (2)$$

Функция пропускания T зависит от коэффициента связи (мощности акустической волны) $\Gamma \sim \sqrt{P}$, длины взаимодействия L и волновой расстройки Δk :

$$T = (\Gamma L)^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\sqrt{\Gamma^2 + \left(\frac{\Delta k}{2} \right)^2} \frac{L}{\pi} \right), \quad (3)$$

Волновая расстройка Δk , в свою очередь, зависит от угла распространения падающей волны $\Delta\theta_i = \theta_i - \theta_i^0$, который удобно отсчитывать от угла падения θ_i^0 некоторой «центральной» волны, которая соответствует центральной точке исследуемого

объекта. Каждому такому отклонению соответствует отклонение дифрагированной волны, которое определяется аналогичным образом как $\Delta\psi_i = \psi_i - \psi_i^0$.

На основе приведенных выражений (2), (3) была создана модель АО ячейки, которая позволяет производить расчеты в программе автоматического расчета оптических систем [1].

Результаты. Расчеты были проведены при условии 100% дифракции, т.е. считается, что мощность падающей волны полностью передается дифрагированной. Это достигается, когда коэффициент связи Γ и длина взаимодействия L удовлетворяют выражению $\Gamma L = \pi/2$. Также было принято, что падающая «центральная» световая и акустическая волны распространяются в полярной плоскости, т.е. $\theta_2 = \gamma_2 = 0$. Длина волны звука Λ определяется из условия точного синхронизма. Для расчета был взят один из самых распространенных на практике кристаллов – парателлуриит TeO_2 .

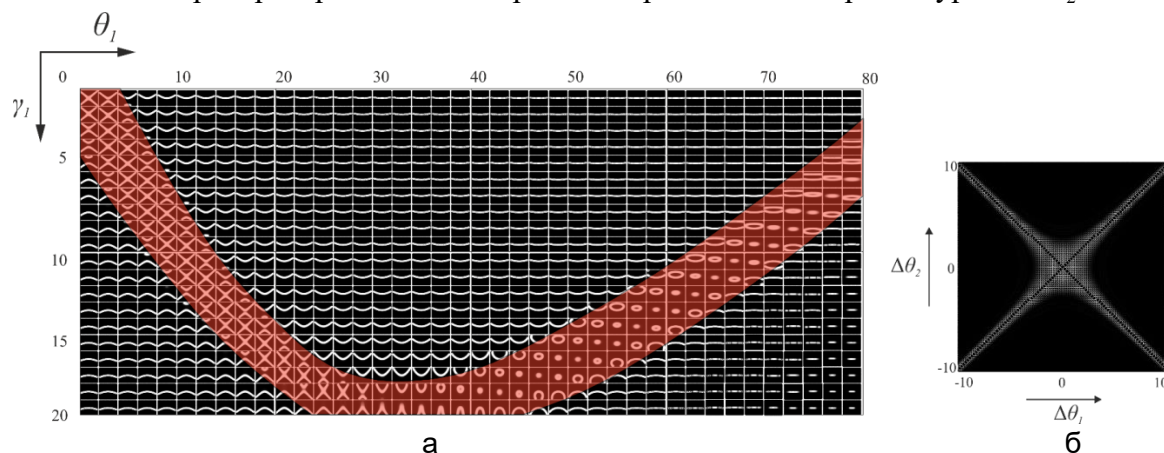


Рис. 2. Многообразие видов функции пропускания для углов падения света в диапазоне $0^\circ - 80^\circ$ и звука – $0^\circ - 20^\circ$ (красным цветом выделена область широкоугольной геометрии) (а); на примере функции пропускания для коллинеарной геометрии ($\theta_1 = \gamma_1 = 0$) (б)

На рис. 2, а показано, что каждая ячейка представляет собой график зависимости $T(\theta_1, \Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \gamma_1)$. Полученные результаты применимы как для положительных, так и для отрицательных одноосных кристаллов. Известные до этого виды функции пропускания [2, 3] также были получены и в данном исследовании, что подтверждает эффективность и применимость предложенного подхода.

Заключение. В настоящей работе проведен расчет и анализ множества различных топологий функции пропускания в зависимости от геометрии АО взаимодействия. Наглядно представлены виды функции пропускания для углов падения света в диапазоне $0^\circ - 80^\circ$ и звука в диапазоне $0^\circ - 20^\circ$. Знание вида функции пропускания играет существенную роль при проектировании устройств. Особенно это важно учитывать в тех случаях, когда требуется обеспечить большую апертуру или же высокую однородность распределения интенсивности дифрагированного пучка.

Литература

1. Batshev V. Aberration analysis of AOTF-based spectral imaging systems // J. of the Optical Society of America – 2017. – V. 34. – № 7. – P. 1109–1113.
2. Pozhar V. Image aberrations caused by light diffraction via ultrasonic waves in uniaxial crystals // App. Opt. – 2012. – V. 51. – № 19. – P. 4513–4519.
3. Balakshy V. Acousto-optic image processing // Appl. Opt. – 2009. – V. 48. – № 7. – P. C24–C32.

СОДЕРЖАНИЕ

Направление «ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ФОТОНИКА»	5
Авсеенко А.А. Разработка программного комплекса для изучения нагрева биологических объектов при воздействии ТГц излучением для задач диагностики и терапии заболеваний.....	6
Агафонова Д.А., Зырянова К.С. Исследования люминесцентных свойств щелочноалюмооборатных стекол, легированных ионами хрома.....	11
Алхлеф А., Колобкова Е.В. Спектрально-люминесцентные свойства фторофосфатных стекол с малыми добавками фосфатов, активированных ионами неодима	16
Alkhalil G. Acrylate urethane composites with chalcogenide nanoparticles in porous glasses.....	21
Андреева Я.М., Варламов П.В., Сергеев М.М. Изучение диффузионного роста наночастиц Ag/Au в поле лазерного излучения для управления оптическими свойствами композитов	24
Арефина И.А. (Университет ИТМО), Степаниденко Е.А. (Университет ИТМО), Курдюков Д.А. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), Голубев В.Г. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), Черевков С.А. (Университет ИТМО), Дубовик А.Ю. (Университет ИТМО), Баранов А.В. (Университет ИТМО), Ушакова Е.В. (Университет ИТМО). Создание светоизлучающих наноструктурированных материалов на основе углеродных точек и пористых твердотельных матриц	29
Арцер И.Р. Световое давление на неоднородную сферическую частицу в поле лазерного пинцета.....	33
Баженов А.Ю., Алоджанц А.П. Сверхизлучательные фазовые переходы в обобщенной спин-бозонной модели с бихроматическим полем	38
Быкадоров М.В., Волков А.В., Плотников М.Ю. Исследование влияния амплитудного ограничения интерференционного сигнала на выходной сигнал волоконно-оптического датчика.....	43
Васильева А.В., Васильев А.С. Экспериментальное исследование кодирующей апертуры, реализованной методом лазерной абляции	47
Вовк И.А., Леонов М.Ю., Вовк Т.А. Моделирование электрооптических свойств суперкристаллов из перовскитных квантовых точек	51
Волкова Н.А. Фотоокисление органического красителя Chicago Sky Blue в водных растворах, содержащих нитраты металлов и поливинилпирролидон.....	58
Волокитина А.А. (Университет ИТМО), Лойко П.А. (Университет ИТМО), Павлюк А.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск), Трифонов В.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск). Анизотропия люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в моноклинных кристаллах $\text{K}_2(\text{WO}_4)_2$	61
Григоренко К.М. Перестраиваемый лазер с внешним зеркалом для оптической когерентной томографии.....	65
Григорьева А.А., Горбьяк В.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в фото-термо-рефрактивном серебродержащем стекле	69
Гурьев В.И., Сухинец А.В., Смирнов Д.С., Мехреньгин М.В. Применение спектральной пирометрии для измерения температуры среды в камерах сгорания авиационных двигателей	73
Дмитриев П.С., Ковалев А.В. Импульсная генерация полупроводниковых лазеров с узкополосным фильтром	77
Ермолаев А.В. Спектры отражения резонансного излучения от тонкого слоя разреженной газовой среды	82

Корсаков И.В. (Университет ИТМО), Громова Ю.А. (Trinity College Dublin, School of Chemistry). Спектры магнитного кругового дихроизма квантовых точек AgInS и способы их обработки	87
Кубланова И.Л. (Университет ИТМО), Кононова Ю.А. (Университет ИТМО; Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова). Изучение влияния состава крови человека на ее оптические свойства в терагерцовом диапазоне частот для задач диагностики диабета	91
Кузьменко Н.К. Исследование влияния добавок на спектрально-люминесцентные свойства щелочногерманатных стекол и стеклокерамик, легированных эрбием.....	95
Кыльчик А.Л. Мультиплексирование оптических несущих в системе квантовой коммуникации на боковых частотах	100
Ле Куок Фам. Анализ морфологии ПВХ электроформованных нановолокон методом оптической микроскопии.....	104
Лутошина Д.С., Сергеев М.М., Щедрина Н.Н. Моделирование спектральных характеристик лазерно-синтезированных наночастиц драгоценных металлов	109
Мазур Я.В. Моделирование оптического элемента свободной формы для сигнального освещения, методом отображения лучей	113
Маковецкая А.В., Колесова Е.П. Фотоиндуцированный перенос электрона в гибридных структурах на основе наночастиц диоксида титана и CdSe квантовых точек.....	117
Медведева С.С. Исследование однозначного различения квантовых состояний с неравными априорными вероятностями посылки.....	122
Мусихина Е.С., Булыга Д.В. Исследование влияния концентрации церия в фото-термо-рефрактивном стекле на толщину объемных брэгговских решеток	126
Мясникова М.А. Исследование метода определения перфузии крови в кровеносных сосудах на основе оценивания контраста спеклов.....	130
Набиуллина Р.Д., Старовойтов А.А. Оптические свойства молекул цианиновых красителей на островковых пленках серебра и золота	134
Нассер Х. Спектрально-люминесцентные свойства фото-термо-рефрактивных стекол, активированных ионами неодима	138
Нго В.В., Нго З.Т. Формирование и исследование оптических свойств ориентированных серебряных наносфероидов в стекле	143
Нго З.Т. Рамановская спектроскопия серебросодержащих фосфатных стекол.....	146
Нго В.Т., Царёв Д.В. Динамика запутанных материально-волновых солитонов в сильно асимметричных потенциальных ямах	149
Нигматулин Ф.О. Резонансные взаимодействия металлических наночастиц с атомами щелочного металла	152
Никитин М.М. Анализ структуры проекционного канала лазерного уровня	157
Осипова В.А. Исследование оптических свойств коллоидных квантовых точек на основе AgInS	162
Останин С.А. Природа внутримолекулярных водородных связей в циклоалифатических полимочевинах, изученная методом ЯМР-спектроскопии.....	167
Павлов К.В. Анализ химического состава синтетических алмазов методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии	171
Песняков В.В. Конформные отображения для нестационарных задач трансформационной оптики	175
Пономарева Е.А. (Университет ИТМО), Путилин С.Э. (Университет ИТМО), Смирнов С.В. (Университет ИТМО; Астонский университет, Бирмингем, Великобритания), Штумпф С.А. (Университет ИТМО), Мельник М.В. (Университет ИТМО), Ийвэнь Е. (Рочестерский Университет, США; Столичный педагогический университет, Пекин, Китай), Цыпкин А.Н. (Университет ИТМО),	

Козлов С.А. (Университет ИТМО), Жанг К.-Ч. (Университет ИТМО; Рочестерский Университет, США; Столичный педагогический университет, Пекин, Китай). Исследование генерации терагерцового излучения при лазерной филаментации в плоских струях воды и этанола	179
Ризванова К.М., Волков Р.О., Камалиева А.Н., Торопов Н.А. Изучение эффекта Парселла при резонансном взаимодействии аллоидных квантовых точек с серебряными наночастицами.....	184
Розанов А.М. Моделирование когнитивных нарушений методом голографии Фурье. 189	
Севергин Н.В., Цяо Сюаньлинь. Проектирование оптики осветительных приборов с использованием метода композиции.....	195
Смелов В.Н., Миропольцев М.А. Спектры поглощения, люминесценции и магнитного кругового дихроизма коллоидных полупроводниковых пластин CdSe.....	200
Тузова Ю.В. Идентификация люминесцентных центров висмута в фосфатных стеклообразных матрицах по оптической спектроскопии.....	206
Фролов Е.А., Михнева А.А., Коннов К.А., Варжель С.В. Разработка чувствительного элемента волоконно-оптического рефрактометра.....	209
Хмелевская Д. Плазмонное усиление фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS в ПММА матрице на поверхности Au наночастиц.....	212
Хорьков А.А., Щербакова А.В., Петренко А.А. Экспериментальный стенд для юстировки и исследования оптических характеристик лазерного диодного модуля	217
Царев Д.В., Нго В.Т. Максимально запутанные состояния материально-волновых солитонов для квантовой метрологии	223
Шаймадиева Д.С. Разработка и исследование полимерного сорбирующего материала для создания оптического сенсора ионов тяжелых металлов.....	228
Шелыгина С.Н., Самохвалов А.А. Двухимпульсная генерация суперконтинуума в диссипативных средах.....	233
Шурыгина Н.А., Борисов В.Н. Определение оптических характеристик раствора квантовых точек с использованием модели эффективной среды	237
Яблокова А.А. (Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН). Исследование топологии аппаратной функции акустооптического взаимодействия при анизотропной дифракции в одноосном кристалле	242

**СБОРНИК ТРУДОВ VIII КОНГРЕССА
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
Том 1**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Дизайн обложки

Н.А. Потехина

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Редактор

А.М. Смирнов

Подписано к печати 11.07.2019

Заказ № 4233

Тираж 100 экз.