

Volume 4 • Number 4 • 2017

ISSN 2312-4334

---

# **East European Journal of Physics**

---



**V.N. Karazin Kharkiv National University Publishing**

ISSN 2312-4334

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

# **East European Journal of Physics**

Volume 4 · Number 4

2017

# East European Journal of Physics

---

EEJP is an international peer-reviewed journal devoted to experimental and theoretical research on the nuclear physics, cosmic rays and particles, high-energy physics, solid state physics, plasma physics, physics of charged particle beams, plasma electronics, radiation materials science, physics of thin films, condensed matter physics, functional materials and coatings, medical physics and physical technologies in an interdisciplinary context.

Published quarterly in hard copy and online by V.N. Karazin Kharkiv National University Publishing.  
ISSN 2312-4334 (Print), ISSN 2312-4539 (Online)

The editorial policy is to maintain the quality of published papers at the highest level by strict peer review.

Approved for publication by the Academic Council of the Karazin Kharkiv National University (November 27, 2017, Protocol No. 17).

EEJP registered by the order of Ministry of Education of Ukraine № 747 of 07.13.2015, and is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine, which can be published results of dissertations for the degree of doctor and candidate of physical and mathematical sciences.

## Editor-in-Chief

Azarenkov N.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Deputy editor

Girka I.O., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Executive Secretary

Girnyk S.A., Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

## Editorial Board

Adamenko I.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Akulov V.P., City University of New York, USA

Antonov A.N., Institute of Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria

Barannik E.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Beresnev V.M., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Berezhnoy Yu.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bizyukov A.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Bragina L.L. STU Kharkiv Polytechnical Institute, Ukraine

Broda B., University of Lodz, Poland

Budagov Yu.A., Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia

Dovbnya A.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Dragovich B.G., University of Belgrade, Serbia

Duplij S.A., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Garkusha I.E., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Gofman Yu., Jerusalem College of Technology, Israel

Grekov D.L., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Karnaukhov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Khodusov V.D., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Kondratenko A.N., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Korchin A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Krivoruchenko M.I., Institute for Theoretical and Experimental Physics, Moscow, Russia

Lavrinenko S.D., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Lazurik V.T., Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Mel'nik V.N., Institute of Radio Astronomy, Kharkiv, Ukraine

Merenkov N.P., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Neklyudov I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Noterdaeme J.-M., Max Planck Institute for Plasma Physics, Garching, Germany

Nurmagambetov A.Yu., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Onyschenko I.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Ostrikov K.N., Plasma Nanoscience Centre Australia, Clayton, Australia

Peletminsky S.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Pilipenko N.N., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Radinschi I., Gheorghe Asachi Technical University, Iasi, Romania

Slyusarenko Yu.V., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Smolyakov A.I., University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada

Shul'ga N.F., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Tkachenko V.I., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Voyevodin V.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

Yegorov O.M., NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, Ukraine

## Editorial office

Department of Physics and Technologies, V.N. Karazin Kharkiv National University

Kurchatov av., 31, office 402, Kharkiv, 61108, Ukraine

Tel: +38-057-335-18-33,

E-mail: [eejp@karazin.ua](mailto:eejp@karazin.ua),

Web-pages: <http://periodicals.karazin.ua/eejp> (Open Journal System), <http://eejp.univer.kharkov.ua>

Certificate of State registration No.20644-10464P, 21.02.2014

# East European Journal of Physics

Volume 4      Number 4      2017

---

## ORIGINAL PAPERS

- Locality of Quantized Scalar Fields for Generations of Particles** 4  
Yu.V. Kulish, E.V. Rybachuk
- Anomalous Anisotropic Magnetoresistance and Magnetization in  $Mn_{3.69}Bi_{95.69}Fe_{0.62}$**  12  
A.V. Terekhov, A.L. Solovjov, A.I. Prokhvatilov, V.V. Meleshko, I.V. Zolochevskii, J. Cwik, A. Los, A.D. Shevchenko, O.M. Ivasishin, Z.D. Kovalyuk
- Spectral Behavior of Indicator Dyes in the Model Protein – Lipid Systems** 18  
V. Trusova, G. Gorbenko, U. Tarabara, K. Vus, O. Ryzhova
- Thioflavin T Binding to the Model Fibrils of Lysozyme: the Effects of Fibril Twisting** 30  
A.E. Kokorev, V.M. Trusova, K.O. Vus, U.K. Tarabara, G.P. Gorbenko
- Injection Efficiency in Compton Ring NESTOR** 37  
P.I. Gladkikh, A.A. Kalamaiko, I.M. Karnaukhov, A.O. Mytsykov, A.Y. Zelinsky
- Researches of the Properties of Materials Used for Protection from Neutron Radiation Using Bonner Sphere Spectrometer With a  $^3He$ -Counter** 42  
V.B. Ivanskyi, O.N. Letuchyy, A.N. Orobinskyi, V.E. Ostrovskykh, H.V. Siroko
- Method of Express-Evaluation of Parameters of the Spectrometric Tract** 53  
S. Reva, O. Turchin, V. Tkach, V. Ananieva
- Brief Analysis of Real-Time Data Computer Registration, Transmission and Processing Methods in Nuclear Physics** 64  
A. Yefremov, S. Reva
- Current Gain in Unipolar Pulsed Discharge in Low-Pressure Carbon Dioxide** 71  
V.A. Lisovskiy, S.V. Dudin, N.N. Vusyk, V.A. Volkov, V.D. Yegorenkov, A.N. Dakhov, P.A. Ogloblina

PACS: 11.10Q, 11.30N, 11.90, 03.50. Kk, 03.65.Pm, 11.10. Jj

## LOCALITY OF QUANTIZED SCALAR FIELDS FOR GENERATIONS OF PARTICLES

**Yu.V. Kulish, E.V. Rybachuk**

*Ukrainian State University of Railway Transport  
Sq. Feuerbach 7, Kharkiv region, 61050, Ukraine  
e-mail: [Yu.V.Kulish@gmail.com](mailto:Yu.V.Kulish@gmail.com)*

Received 10 September, 2017

It is shown that an integral corresponding to the contribution of one particle to equal-time commutator of quantized scalar fields diverges in a reality, contrary to usual assumption that this integral vanishes. It means that commutator of scalar fields does not vanish for space-like intervals between the field coordinates. In relation with this divergence the generalization of the Klein-Gordon equation is considered. The generalized equation is presented as products of the operators for the Klein-Gordon equation with different masses. The solutions of derived homogeneous equations are sums of fields, corresponding to particles with the same values of the spin, the electric charge, the parities, but with different masses. Such particles are grouped into the kinds (or families, or dynasties) with members which are the particle generations. The commutator of fields for the kinds of particles can be presented as sum of the products of the commutators for one particle and the definite coefficients. The sums of these coefficients for all the generation equal zero. The sums of the products of these coefficients and the particle masses to some powers equal zero too, i.e., for these coefficients some relations exist. In consequence of these relations the commutators of the fields for the particle generations vanish on space-like intervals. Thus, the locality (the microcausality) is valid for the fields of the particle kinds. It is possible if the number of the generations is greater than two.

**KEY WORDS:** convergence of integrals, differential equations, generations of particles, microcausality principle, generations of particles, indefinite metrics

### ЛОКАЛЬНІСТЬ КВАНТОВАНИХ СКАЛЯРНИХ ПОЛІВ ДЛЯ ПОКОЛІНЬ ЧАСТИНОК

**Ю.В. Куліш, О.В. Рыбачук**

*Український державний університет залізничного транспорту  
м. Фейєрбаха 7, Харків, 61050, Україна*

Показано, що інтеграл відповідний внеску однієї частинки в одночасний коммутатор квантованих скалярних полів в дійсності розбігається, в протилежність звичайному припущенню, що цей інтеграл дорівнює нулю. Це означає, що коммутатор скалярних полів не дорівнює нулю для просторово-подібних інтервалів між координатами полів. В зв'язку з цією розбіжністю розглянуто узагальнення рівняння Клейна-Гордона. Узагальнене рівняння представляє собою добуток операторів рівняння Клейна-Гордона з різними масами. Розв'язки одержаних однорідних рівнянь представляють собою суми полів, відповідних частинкам з однаковими значеннями спіну, електричного заряду, парностей, але з різними масами. Такі частинки групуються в роди (або сім'ї, або династії) а їхні члени є покоління. Комутатор полів для поколінь частинок можна представити як суми добуток коммутаторів для однієї частинки і визначених коефіцієнтів. Суми цих коефіцієнтів для всіх поколінь дорівнюють нулю. Суми добуток цих коефіцієнтів на маси частинок у деяких степенях теж дорівнюють нулю, тобто для цих коефіцієнтів існують деякі співвідношення. Внаслідок цих співвідношень комутатори полів для поколінь частинок стають рівними нулю на просторово-подібних інтервалах. Таким чином, локальність (мікропричинність) має місце для полів родів частинок. Це можливе, якщо кількість поколінь частинок більша двох.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** збіжність інтегралів, диференціальні рівняння, принцип мікропричинності, покоління частинок, індефінітна метрика

### ЛОКАЛЬНОСТЬ КВАНТОВАННЫХ СКАЛЯРНЫХ ПОЛЕЙ ДЛЯ ПОКОЛЕНИЙ ЧАСТИЦ

**Ю.В. Кулиш, Е.В. Рыбачук**

*Украинский государственный университет железнодорожного транспорта  
пл. Фейербаха 7, Харьков, 61050, Украина*

Показано, что интеграл, соответствующий вкладу одной частицы, в одновременной коммутатор скалярных квантованных полей, в действительности расходится, в противоположность обычному предположению, что этот интеграл равен нулю. Это означает, коммутатор скалярных полей не равен нулю для пространственно-подобных интервалов между координатами полей. В связи с этой расходимостью рассмотрено обобщение уравнения Клейна-Гордона. Обобщенное уравнение представляет собой произведения операторов уравнения Клейна-Гордона с разными массами. Решения полученных однородных уравнений представляют собой суммы полей, соответствующих частицам с одними и теми же значениями спина, электрического заряда, четностей, но с разными массами. Такие частицы группируются в рода (или семьи, или династии), а их члены являются поколениями. Коммутатор полей для родов частиц можно представить как сумму произведений коммутаторов полей для одной частицы и определенных коэффициентов. Суммы этих коэффициентов соответствующих всем поколениям равны нулю. Суммы произведений этих коэффициентов на массы частиц в некоторых степенях также равны нулю, то есть для этих коэффициентов существуют некоторые соотношения. Вследствие этих соотношений коммутаторы полей для поколений частиц становятся равными нулю на пространственно-подобных интервалах. Таким образом, локальность (микропричинность) справедлива для полей поколений частиц. Это возможно, если количество поколений частиц больше двух.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сходимость интегралов, дифференциальные уравнения, принцип микропричинности, поколения частиц, индефинитная метрика

A locality of boson operators means that commutator of these operators vanishes for the space-like intervals. The locality principle is named as the microcausality principle too. As a rule, commutator is expressed through improper integrals, which must be convergent. We consider the well-known commutator of scalar fields with the  $m$  mass (for example, from Refs. [1-7]). It may be written as

$$[\varphi(x), \varphi^+(y)] = i\Delta(x-y, m), \quad (1)$$

where  $\Delta(x-y, m)$  is next function

$$\Delta(x-y, m) = -\frac{i}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 p}{2p_0} [e^{-ip(x-y)} - e^{ip(x-y)}], \quad p_0 = \sqrt{\vec{p}^2 + m^2}, \quad (2)$$

$\varphi(x)$  is an operator of the scalar field

$$\varphi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \frac{d^3 p}{2p_0} [e^{-ipx} a_p + e^{ipx} b_p^+], \quad (3)$$

and  $\varphi^+(x)$  is its hermitian conjugated operator

The function  $\Delta(x-y, m)$  has next properties: 1) it is a function of the  $x-y$  coordinate difference; 2) it is the odd function of the  $x-y$  difference; 3) it is relativistic invariant function and depends on  $(x-y)^2$  and the sign of  $x_0-y_0$  for  $(x-y)^2 \geq 0$  or on  $(x-y)^2$  for  $(x-y)^2 < 0$ ; 4) it vanishes for the space-like intervals (i.e., for  $(x-y)^2 < 0$ ). Last property means that signals with superlight velocities do not exist. A test of the locality principle is more simple for the equal-time commutator in (1), (i.e., for  $x_0 = y_0$  in (1), (2)). Then the  $\Delta(\vec{x}, m)$  function is expressed through the  $I(\vec{x}, m)$  integral:

$$\Delta(\vec{x}, m) = \frac{1}{(2\pi)^3} I(\vec{x}, m), \quad I(\vec{x}, m) = \int \frac{d^3 p}{p_0} \sin \vec{p}\vec{x}. \quad (4)$$

Usually it is assumed that the integral  $I(\vec{x}, m)$  vanishes since the integrand in (4) is the odd function of the  $\vec{p}$ -momentum. But this assumption is true only for convergent integral. In relation with the integral (4) we consider simple integral

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} x \cos x dx. \quad (5)$$

The integrands in (4), (5) are the odd functions of the integration variables and have similar asymptotical behaviors. It is well known that the integral (5) diverges. Indeed, according to usual method of a calculation of improper integral we have

$$J = \lim_{\substack{A \rightarrow \infty \\ B \rightarrow \infty - A}} \int_A^B x \cos x dx = \lim_{A \rightarrow \infty} (-A \sin A - \cos A) + \lim_{B \rightarrow \infty} (B \sin B + \cos B) \quad (6)$$

As it is known an improper integral in infinite limits converges only in the case if finite limits exist at arbitrary  $A/B$  ratio and  $A-B$  difference. The integral (5) vanishes in the case  $A=B$  only. It means that the improper integral (5) diverges and the main value of the integral (5) vanishes only. Therefore, we may expect that the integral (4) diverges also.

In the present paper the divergence of the integral (4) is studied in details. As this divergence leads to non-zero value of the commutator (1) on space-like intervals, it means that the locality principle can be violated. But it is well known that the locality principle (in particular, the absence of any signals with superlight velocities) is valid in reality. Therefore, we assume that the commutator (1) must be changed by the commutator of some proper fields, which vanishes on the space-like intervals. The present paper is devoted to the investigations of the total fields corresponding to generations of particles. We show that the commutator (1) can be changed by the sums of the commutators multiplied by some coefficients for generations of particles. Such sums vanish on the space-like intervals at the number of the generations, which is greater than two.

**DIVERGENCE OF INTEGRALS FOR COMMUTATORS OF FIELDS ON SPACE-LIKE INTERVALS**

The integral (4) is the triple improper integral. It converges only in the case of absolute convergence, i.e., if the corresponding integral of the module of integrand converges [8,9]. As  $|\sin \vec{p}\vec{x}| \geq \sin^2 \vec{p}\vec{x}$ , we can write

$$\int \frac{d^3 p}{p_0} |\sin \vec{p}\vec{x}| > \frac{1}{2} \int \frac{d^3 p}{p_0} (1 - \cos 2\vec{p}\vec{x}) = I_1 + I_2. \tag{7}$$

The  $I_1$  integral diverges as  $\pi \Lambda^2$  at  $\Lambda \rightarrow \infty$ . We evaluate a divergence of the integral  $I_2$  in a spherical frame. After integration with respect to angular variables we derive

$$I_2 = -\frac{\pi}{r} \int_0^\infty \frac{p \sin 2pr}{\sqrt{p^2 + m^2}} dp = -\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \frac{\pi}{r} \int_0^\Lambda \frac{p \sin 2pr}{\sqrt{p^2 + m^2}} dp, \tag{8}$$

where  $r = |\vec{x}|$ . For space-like intervals,  $r$  is not equal to zero. The integral (8) has not definite limit at  $\Lambda \rightarrow \infty$ . Indeed, the integrand in (8) is similar to  $\sin 2pr$  and the limit of  $\cos 2\Lambda r / 2r$  does not exist at  $\Lambda \rightarrow \infty$ . Thus, the triple integral (4) does not converge also. Therefore, according to [8,9] the integral (4) diverges and commutator (1) may not vanish for space-like intervals.

To confirm non-zero value of the commutator (1) for the space-like intervals we explicitly derive the integral (4) in the cylindrical frame. Let  $\vec{x} = (0, 0, r)$ ,  $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$ ,  $\vec{p}\vec{x} = p_3 r$ ,  $p_1 = p_t \cos \alpha$ ,  $p_2 = p_t \sin \alpha$ ,  $d^3 p = p_t dp_t dp_3 d\alpha$ . The limits of integration are following:  $0 \leq \alpha < 2\pi$ ,  $0 \leq p_t \leq \Lambda$ ,  $-A \leq p_3 \leq B$ , at  $\Lambda \rightarrow \infty$ ,  $A \rightarrow \infty$ ,  $B \rightarrow \infty$ . Then the integral (4) is given by

$$I(\vec{x}, m) = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\Lambda p_t dp_t \int_{-A}^B \frac{\sin p_3 r}{\sqrt{p_t^2 + p_3^2 + m^2}} dp_3 = \tag{9}$$

$$\frac{2\pi}{r} \Lambda (-\cos Br + \cos Ar) - 2\pi \int_{-A}^B \sqrt{p_3^2 + m^2} \sin p_3 r dp_3$$

The limit of first term in the right hand of (9) does not exist at  $\Lambda \rightarrow \infty$ ,  $A \rightarrow \infty$ ,  $B \rightarrow \infty$ . Using the identity

$$\sqrt{p_3^2 + m^2} = \left( \sqrt{p_3^2 + m^2} - |p_3| \right) + |p_3| = \frac{m^2}{\sqrt{p_3^2 + m^2} + |p_3|} + |p_3|$$

the integral in (9) may be written as

$$-2\pi m^2 \int_{-A}^B \frac{\sin p_3 r}{\sqrt{p_3^2 + m^2} + |p_3|} dp_3 - \frac{2\pi}{r} (A \cos Ar - B \cos Br) - \frac{2\pi}{r^2} (\sin Br - \sin Ar) \tag{10}$$

The improper integral in (10) converges conditionally and the limits of next terms do not exist at  $A \rightarrow \infty$ ,  $B \rightarrow \infty$ . Therefore, the integral (4) diverges. Moreover, the main value of the integral (4) does not vanish, as the limit of first term in the right hand of (9) does not exist at  $\Lambda \rightarrow \infty$ ,  $A \rightarrow \infty$ ,  $B \rightarrow \infty$ . In consequence of a divergence of the

integral (4), we can write down  $\int \frac{d^3 p}{p_0} e^{i\vec{p}\vec{x}} \neq \int \frac{d^3 p}{p_0} e^{-i\vec{p}\vec{x}}$ .

We see that the commutator (1) does not vanish for the space-like intervals of coordinates in reality. It means that the locality principle is not valid for the fields corresponding to contributions of one particle and one antiparticle. From this fact we can conclude that the signals with superlight velocities can exist. But such signals have not been observed. Thus, we have contradiction between theoretical conclusions and the experimental data.

A situation with a convergence of the integrals (4) for the commutator (1) is similar to a situation with a situation with convergence of the integral for the Yukawa potential as well as the integrals for the Green functions of Klein-Gordon and Dirac equations.

**PARADOX OF GREEN FUNCTIONS AND GENERALIZATIONS OF KLEIN-GORDON EQUATION**

In [10,11] it is shown that the integral for the Yukawa potential as well as the integrals for the Green functions of Klein-Gordon and Dirac equations diverge. In relation with these divergences, the paradox of the Green functions has been formulated [10,11].

From the mathematical point of view the use of the Green functions of the Klein-Gordon and Dirac equations is

incorrect, but these Green functions (calculated by some fashion) give fairly good description of different experimental data.

To avoid the divergences in the integrals for the Green functions of the Klein-Gordon and Dirac equations these equations and their Green functions have been generalized. So, instead of the Green function of the Klein-Gordon equation

$$D(x, m) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{-q^2 + m^2} \tag{11}$$

the following functions

$$\bar{G}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{(-q^2 + m_1^2)(-q^2 + m_2^2) \dots (-q^2 + m_N^2)} = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4q}{P_N(q^2)} \tag{12}$$

where  $P_N(q^2)$  is the polynomial of the  $N$  degree with respect to  $q^2$  has been proposed [10,11]. The Green function (12) corresponds to generalized non-homogeneous Klein-Gordon equation of the  $2N$  degree

$$(\square + m_1^2)(\square + m_2^2) \dots (\square + m_N^2) \Phi(x) = \eta(x), \tag{13}$$

where  $\Phi(x)$  is the field and  $\eta(x)$  is the current (the field source). We consider the case of the polynomial with real non-negative different roots  $m_1^2 < m_2^2 < m_3^2 < \dots < m_N^2$ . Note that for the advanced, retarded and causal Green functions we must write the corresponding imaginary infinitesimal term to each  $m_k^2$ .

The general classical solution  $\Phi_{cl}(x)$  of the linear equation (13) is the sum of the general solution of the corresponding homogeneous equation  $\Phi(x)_{free}$  and partial solution  $\Phi(x)_{nh}$  of non-homogeneous equation:

$$\Phi(x)_{free} = \int d^4q \sum_{k=1}^N \delta(q^2 - m_k^2) [c_k e^{-iqx} + \tilde{c}_k e^{iqx}] \tag{14}$$

$$\Phi(x)_{nh} = \int \bar{G}(x-y) \eta(y) d^4y, \tag{15}$$

where  $c_k$  and  $\tilde{c}_k$  are the arbitrary constants. Thus,  $\Phi(x)_{free}$  is the sum of the terms corresponding to the particles with the same charge, parity, spin but with different masses. Each term in (14) corresponding to number  $k$  is the solution of the homogeneous Klein - Gordon equation as  $(\square + m_k^2)(c_k e^{-iqx} + \tilde{c}_k e^{iqx}) \delta(q^2 - m_k^2) = 0$ . In Ref. [10] it is shown that the case of equal masses in Eq. (13) must be excluded. It was shown that the functions  $\Phi(x)_{free}$  are non-normalizable if at least two masses are equal. Thus the masses in the generalized Klein Gordon equation must be different. The  $\Phi(x)$  fields we shall name as total fields, the fields for the particle generations, and the fields of a kind (or a family or a dynasty).

For the rational fraction in (12) the expansion can be written [10, 11]

$$\frac{1}{P_N(q^2)} = \frac{1}{(-q^2 + m_1^2)(-q^2 + m_2^2) \dots (-q^2 + m_N^2)} = \sum_{k=1}^N \frac{A_k}{-q^2 + m_k^2}, \tag{16}$$

$$A_k = -\frac{1}{P'_N(m_k^2)} = \lim_{q^2 \rightarrow m_k^2} \frac{-q^2 + m_k^2}{P_N(q^2)}, \quad A_k = (-1)^{k+1} |A_k|.$$

The  $A_k$  coefficients obey the relations:

$$\sum_{k=1}^N A_k m_k^{2l} = 0, \quad l = 0, 1, 2, \dots, N-2, \tag{17}$$

$$\sum_{k=1}^N A_k m_k^{2N-2} = (-1)^{N+1}, \tag{18}$$

Using the equalities (16) we can express the Green function (12) of Eq. (13) in terms of the Green functions (11)



$$\bar{G}(x) = \sum_{k=1}^N A_k D(x, m_k). \quad (19)$$

As the dimension of the time-space is equal to four, the integral (12) can be convergent at  $N \geq 3$ . Consequently, for each spinless particle two (or greater) particles with the same charges, isospin,  $C$  - and  $P$  parity, but different masses, must exist in addition. We may say that such particles are members of some set (a family or a kind or a dynasty). In (14,16)  $k$  is the number of the particle generation. We may assume that the number of members in kinds for the elementary particle is less than the number of member in kinds for the composite particle. Each particle belongs to some kind and some generation.

In Ref. [12] the causal Green functions of generalized Klein-Gordon equations (13)

$$\bar{G}(x)_c = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{e^{-iqx} d^4 q}{(-q^2 + m_1^2 - i\varepsilon)(-q^2 + m_2^2 - i\varepsilon) \dots (-q^2 + m_N^2 - i\varepsilon)} \quad (20)$$

have been considered. The expressions (11) and (19) have been used for calculation of the Green function (20). According to Ref. [1] the causal Green function (11) is expressed through the cylindrical  $K_1(m\sqrt{x^2})$  function, which has singularities on the light cone ( $x^2 = 0$ ). The series for the  $K_1(m\sqrt{x^2})$  function has been used from Refs. [13, 14]. The use of the relations (17) at  $l = 0, 1$  allowed us to eliminate all the singularities. It has been shown that the integral (20) converges at  $N \geq 3$  in all the space-time. Thus, it may be concluded that minimal quantity of the generations in the kinds of the spinless particles equals three. Consideration of the causal Green function for generalized Dirac equations has shown that similar minimal quantity of the spin-1/2 fermion equals six [12].

#### ELIMINATION OF DIVERGENCES IN COMMUTATORS OF TOTAL FIELDS

For one particle the imaginary (absorptive) part of the causal Green function (11) (with  $x - y$  instead of  $x$ ) can be expressed through the commutator of the scalar fields (1). Therefore, we can expect that integrals for the commutators of total fields will converge and these commutators will vanish for space-like intervals. Using the formulae (1) and (19) the commutator of total fields may be written as

$$[\Phi(x), \Phi^+(y)] = i \sum_{k=1}^N A_k \Delta(x - y, m_k), \quad (21)$$

where the  $A_k$  coefficients are defined in (16). Notice that (21) can be derived also using the expansion for the total quantized scalar fields

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \sum_{k=1}^N \sqrt{A_k} e^{i\delta_k} \int \frac{d^3 p}{2\omega_k} [e^{-ipx} a_{pk} + e^{ipx} b_{pk}^+], \quad (22)$$

where  $\omega_k = \sqrt{\vec{p}^2 + m_k^2}$ ,  $\delta_k$  are some phases. The  $\delta_k$  phases can give parameters of mixing for composite states. We use the indefinite metrics. The non-zero commutators of the  $a_{pk}$  ( $b_{pk}$ ) annihilation operators for particles (antiparticles) and the  $a_{pk}^+$  ( $b_{pk}^+$ ) creation operators are the generalization of usual commutators for one particle:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}_2, k_2 | \vec{p}_1, k_1 \rangle &= (-1)^{k_1+1} \delta_{k_1 k_2} 2\omega_{k_1} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2), \\ [a_{p_1 k_1}, a_{p_2 k_2}^+] &= (-1)^{k_1+1} \delta_{k_1 k_2} 2\omega_{k_1} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2), \\ [b_{p_1 k_1}, b_{p_2 k_2}^+] &= (-1)^{k_1+1} \delta_{k_1 k_2} 2\omega_{k_1} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2). \end{aligned} \quad (23)$$

The commutator (21) can be expressed through the integral:

$$I(x) = \sum_{k=1}^N A_k I(\vec{x}, m_k) = \int d^3 p \sin \vec{p}\vec{x} \sum_{k=1}^N \frac{A_k}{\omega_k}. \quad (24)$$

We decompose the domain of integration in (24) on a sum of two domains: the  $D_{int}$  internal domain and the  $D_{ext}$  external domain. For example, the intervals of variations for the momentum components in the internal domain for different frames are following: 1) in the spherical frame  $|\vec{p}| \leq R, R \gg m_N$ ; 2) in the cylindrical frame  $0 \leq p_t \leq \Lambda, -A \leq p_3 \leq B, \Lambda \gg m_N, A \gg m_N, B \gg m_N$ ; 3) in the Descartes frame  $-A_1 \leq p_1 \leq B_1, -A_2 \leq p_2 \leq B_2, -A_3 \leq p_3 \leq B_3, A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3 \gg m_N$ . Similarly, the intervals of variations for the momentum components in the external domain for these frames are following: 1) in the spherical frame  $|\vec{p}| \in [R, \infty)$ ; 2) in the cylindrical frame  $p_t \in [\Lambda, \infty), p_3 \in (-\infty, -A] \cup [B, \infty)$ ; 3) in the Descartes frame  $p_1 \in (-\infty, -A_1] \cup [B_1, \infty), p_2 \in (-\infty, -A_2] \cup [B_2, \infty), p_3 \in (-\infty, -A_3] \cup [B_3, \infty)$ .

The integrand in (24) is continuous function in the internal domain and integral is a restricted function of spatial coordinates. Therefore, in symmetrical internal domains these integrals vanish (e.g., in the spherical frame, in the cylindrical frame with  $A = B$ , and in the Descartes frame with  $A_1 = B_1, A_2 = B_2, A_3 = B_3$ ). Now, we consider the integral (24) in the external domain. This integral can diverge on upper limits, i.e., at  $p \rightarrow \infty$ . Then the  $1/\omega_k$  value can be expanded in the binomial series with respect to  $m_k/p$ , as  $m_k/p \ll 1$ . The integrand in (24) may be written at upper limits as:

$$\begin{aligned} \sin \vec{p}\vec{x} \cdot \sum_{k=1}^N \frac{A_k}{\omega_k} &= \frac{\sin \vec{p}\vec{x}}{p} \sum_{k=1}^N A_k \left(1 + \frac{m_k^2}{p^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sin \vec{p}\vec{x}}{p} \sum_{k=1}^N A_k \sum_{n=0}^{\infty} C_{-\frac{1}{2}}^n \left(\frac{m_k^2}{p^2}\right)^n = \\ &= \frac{\sin \vec{p}\vec{x}}{p} \left[ \sum_{k=1}^N A_k - \frac{1}{2p^2} \sum_{k=1}^N A_k m_k^2 + \frac{\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)}{2p^4} \sum_{k=1}^N A_k m_k^4 + \dots \right], \end{aligned} \tag{25}$$

where the  $C_{\frac{1}{2}}^n$  coefficients are the generalization of the binomial coefficients for non-natural  $\beta$ -numbers

$$C_{\beta}^n = \frac{\beta(\beta-1)(\beta-2)\dots(\beta-n+1)}{n!}. \text{ In consequence of the relations (17) } \left(\sum_{k=1}^N A_k = 0 \text{ and } \sum_{k=1}^N A_k m_k^2 = 0\right)$$

the integrand (25) is given by at  $N \geq 3$

$$\frac{\sin \vec{p}\vec{x}}{p} \cdot \sum_{k=1}^N A_k \cdot \sum_{n=2}^{\infty} C_{-\frac{1}{2}}^n \left(\frac{m_k^2}{p^2}\right)^n. \tag{26}$$

Thus, the integral (24) in the external domain equals

$$I(\vec{x})_{ext} = \int_{D_{ext}} \frac{d^3 p}{p} \sin \vec{p}\vec{x} \sum_{n=2}^{\infty} C_{-\frac{1}{2}}^n \left(\frac{m_k^2}{p^2}\right)^n. \tag{27}$$

This integral converges. Therefore, the integral (24) converges in all the domain of the integration. Now, in consequence of that this integrand is odd function of the integration variables, the integral (24) and the commutator (21) vanish for space-like intervals at  $N \geq 3$ . Besides, we can write the important equality

$$\sum_{k=1}^N A_k \int \frac{d^3 p}{\omega_k} e^{i\vec{p}\vec{x}} = \sum_{k=1}^N A_k \int \frac{d^3 p}{\omega_k} e^{-i\vec{p}\vec{x}}. \tag{28}$$

**CONCLUSIONS**

We have shown that integral, corresponding to the commutator of usual scalar quantized fields on space-like intervals between the field coordinates [1-7], diverges. It is confirmed by explicit calculations. In consequence of this

divergence, the commutator of scalar fields for one particle can be non-zero value. It means that the locality principle can be violated for these fields. But we believe that the causality principle must be valid for the commutator of the scalar fields. Therefore, we consider the total scalar fields, which correspond to the contributions of the kinds (or the families, or the dynasties) for spinless particles. The total fields are the solutions of generalized homogeneous Klein-Gordon equations proposed in [10,11]. We have shown that the commutator of the total scalar fields vanishes on space-like intervals between the field coordinates, when the number of generations is greater than or equals three. Thus, the locality principle is valid for this number of the generations in the kinds. Note that the same number of the generations in the kinds ensures the continuity of the causal Green functions for the generalized Klein-Gordon equations in all the space-time [12].

Besides the locality of the scalar fields, it is of interest study the locality for the spin-1/2 fields. Such studies are great of importance, as quarks have the spin  $\frac{1}{2}$ . As it is known, hadrons consist of the quarks and the antiquarks.

The elimination of divergences in the commutator (21) of the total fields (22) is induced by the relations (17) and the use of the indefinite metrics. Possibly, the use of the relations (17) opens new capabilities for an elimination of some divergences in physical values. It is known that in the quantum theory of fields a lot of the infinity values exist. The divergences in physical values are eliminated by means of the renormalization procedures with infinity renormalization constants. Among such values the vacuum energy and the self energy operators (in particular, the polarization operator of photon for the contributions of charged particles) are important. All these values are related to the diverging integrals. Changes of fields for one particle on total fields (which include this particle) allow us to use the relations (17) and possibly to eliminate divergences. We may assume that some such values will have finite renormalization constants at the use of total fields. However, some values can be presented as sums of contributions for all particles from a kind with the same sign. As the example, we consider the polarization operator. In second order of a perturbation theory, with respect to the electromagnetic interactions, this operator is given by [7,15]

$$\Pi(q)_{\mu\nu} = -i \int d^4x e^{iqx} \left\langle 0 \left| T^* (j(x)_\mu j(0)_\nu) \right| 0 \right\rangle = \Pi(q) \left( g_{\mu\nu} - \frac{q_\mu q_\nu}{q^2} \right), \quad (29)$$

where  $T^*$  is the covariant chronological product of the electromagnetic currents. In agreement with the optical theorem the imaginary part of the polarization operator is related to the total cross section of the electron-positron annihilation:

$$\sigma_{tot}(e^+e^- \rightarrow anything) = \frac{e^2}{q^4} \text{Im} \Pi(q). \quad (30)$$

Thus, the imaginary part of the polarization operator must be positive. In second order of the perturbation theory with respect to the electromagnetic interactions, the polarization operator is determined by the one-loop diagrams. The contribution of the total fields to the imaginary part of the polarization operator gives the sum of terms for the particles on their mass shells. These terms are positive, as they are products of positive value and the  $A_k^2$ -coefficient for the  $k$  – number of the generation determined in (16) and (22). For the spin-1/2 particles, instead of the  $A_k^2$ -coefficients, similar  $B_k^2$ -coefficients [10-12] must stand. Therefore, the contribution of the total fields to the imaginary part of the polarization operator must be positive.

For calculations of different values, in terms of the total fields, a lot of topics must be investigated. For example, the vacuum energy (and the density of the vacuum energy) for the total fields can be calculated with known the Lagrangians of the total fields and the energy-momentum tensors for the total fields. In relations with this we note that the Lagrangians for the total fields of the  $\frac{1}{2}$ -spin have been derived in [16]. For calculations of the polarization operator and reaction amplitudes, the Lagrangians of interactions and the scattering matrix for total fields must be derived. In particular, the operators of the electric charge and currents of the electromagnetic interactions in terms of total fields have to be obtained.

#### REFERENCES

1. Bogolubov N.N., Shirkov D.V. Introduction to theory of quantized fields. – Moscow: Nauka, 1967. – 465p. (in Russian)
2. Schweber S.S. An introduction to relativistic quantum field theory. – N.Y.: Brandeis Univ. – Row, Peterson and Co. Evanston, Ill., 1961; Moscow: Izlftel'stvo Inostrannoj Literatury, 1963. – 843 p. (in Russian)
3. Bjorken J.D., Drell S.D. Relativistic quantum fields. Relativistic quantized fields. – Vol.2. – N.Y.: Mc Graw. Hill Book Company, 1965; Moscow: Nauka, 1978. – 408 p. (In Russian)
4. Itzykson C., Zuber J.-B. Quantum field theory. Vol. 1. – N.Y.: Mc Graw. – Hill Book Company; Moscow: Mir, 1984. – 448 p. (in Russian)
5. Barton G. Introduction to dispersion techniques in field theory. – New York, Amsterdam: Univ. of Sussex. W.A. Benjamin. Inc., 1965; Moscow: Atomizdat, 1968. – 392 p. (In Russian)
6. Gaziorowicz S. Elementary particle physics. – New York-London-Sydney: John Wiley & Sons Inc.; Moscow: Nauka, 1969. – 743 p. (in Russian)

7. Akhiezer A.I., Peletminskij S.V. Theory of fundamental interactions. – Kiev: Naukova Dumka, 1993. – 570p. (in Russian)
8. Fikhtengolts M. G. Course of differential and integral calculus. Vol. 3. – Moskow: Nauka, 1966. – P.221. (in Russian)
9. Budak B.M., Fomin S.V. Multiple integrals and series. – Moskow: Nauka, 1967. – P.387 – 401. (in Russian)
10. Kulish Yu., Rybachuk E.V. Necessary generalization of Klein-Gordon and Dirac equations and existence of particle generations // Problems of Atomic Science and Technology. – 2012. – No.1 (77). – P. 16–20.
11. Kulish Yu. V., Rybachuk E. V. Divergences of integrals for Green functions and necessary existence of particle generations // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2011. – No. 955. – Iss.2(50). – P.4-14.
12. Kulish Yu.V. Elimination of singularities in causal Green functions for generalized Klein-Gordon and Dirac equations on light cone // EEJP. – 2016. – Vol. 3. – No. 3. – P. 73-83.
13. Whittaker E.T., Watson G.N. A course of modern analysis. Vol. 2. – Cambridge: University Press, 1927; Moscow: Gosizdat phys-math. Lit., 1963. – 215p.
14. Berezhnoj Yu.A., Gakh A.G. Functions of theoretical physics. – Kharkov: Karazin V.N. Kharkov National University, 2011. – 124p. (In Russian)
15. Akhiezer A.I., Peletminskij S.V. Fields and fundamental interactions. – Kiev: Naukova Dumka, 1986. – 552p. (in Russian)
16. Kulish Yu.V. Classification of particles at arbitrary quantity of generations. I. Hadrons // EEJP. – 2016. – Vol. 3. – No. 4. – P. 22-33.

PACS: 75.30.-m; 75.47.De; 75.47.-m

## ANOMALOUS ANISOTROPIC MAGNETORESISTANCE AND MAGNETIZATION IN $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$

**A.V. Terekhov<sup>1,2</sup>, A.L. Solovjov<sup>1,2</sup>, A.I. Prokhyatilov<sup>1</sup>, V.V. Meleshko<sup>1</sup>, I.V. Zolochevskii<sup>1</sup>,  
J. Cwik<sup>2</sup>, A. Los<sup>2</sup>, A.D. Shevchenko<sup>3</sup>, O.M. Ivasishin<sup>3</sup>, Z.D. Kovalyuk<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of National Academy of Science of Ukraine  
47 Nauky ave., 61103 Kharkov, Ukraine*

<sup>2</sup>*W. Trzebiatowski Institute for Low Temperatures & Structure Research PAS  
2 Okolna str., Wroclaw, Box 1410, 50-950, Poland*

<sup>3</sup>*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine  
36 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, UA-03142, Ukraine*

<sup>4</sup>*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science. Chernivtsi Branch of National Academy of Sciences of Ukraine  
5 I. Vil'dy str., Chernivtsi, 58001, Ukraine  
e-mail: terekhov.andrii@gmail.com*

Received 13 October, 2017

It was found that the  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  consists of two phases, namely of a bismuth matrix and  $\alpha\text{BiMn}$  inclusions. It is shown that the samples have a crystalline texture. Independently on the applied field orientation, maximum on the temperature dependence of magnetization is detected at  $T_{max} \approx 85$  K, which is associated with the reorientation transition of the magnetic moments of Mn for  $\alpha\text{BiMn}$  phase. In turn, the electrical resistivity  $\rho(T)$  also demonstrates maximum at  $T_{max} \approx 58$  K in a magnetic field of 800 kA/m when  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ . It is established that the maximum of  $\rho(T)$  increases and is shifted toward higher temperature  $T_{max} \approx 94$  K when field increasing up to 2400 kA/m. At the same time no clear maximum on  $\rho(T)$  is observed for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . It is shown that the relative magnetoresistance,  $\Delta\rho/\rho_0$ , is increased both with decreasing temperature and with increase of the magnetic field. The measured enhancement reaches  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 250\%$  for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2400\%$  for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  in magnetic field of 2400 kA/m. Thus, the strong anisotropy of  $\rho(T)$  and  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  is established both for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  and  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . Possible explanation of observed anomalous behavior of the temperature dependences of the electrical resistivity in magnetic fields has been proposed.

**KEYWORDS:** huge anisotropic magnetoresistance, reorientation transition, electron and hole Fermi surfaces, MnBi alloys, crystalline texture, bismuth

### АНОМАЛЬНИЙ АНІЗОТРОПНИЙ МАГНІТООПІР І НАМАГНІЧЕНІСТЬ В $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$

**А.В. Терехов<sup>1,2</sup>, А.Л. Соловйов<sup>1,2</sup>, А.І. Прохвятилов<sup>1</sup>, В.В. Мелешко<sup>1</sup>, І.В. Золочевський<sup>1</sup>,  
Я. Цвік<sup>2</sup>, А. Лось<sup>2</sup>, А.Д. Шевченко<sup>3</sup>, О.М. Івасишин<sup>3</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України  
пр. Науки 47, 61103 Харків, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебіатовського Польської академії наук  
ул. Окульна 2, 1410, 90-950, Польща*

<sup>3</sup>*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
бульвар Академіка Вернадського 36, 03142 Київ, Україна*

<sup>4</sup>*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівціцьке відділення  
вул. І. Вільде 5, 58001 Чернівці, Україна*

Було встановлено, що  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  складається з двох фаз – висмутової матриці та включень  $\alpha\text{BiMn}$ . Показано, що зразки мають кристалічну текстуру. На температурній залежності намагніченості виявлено максимум при  $T_{max} \approx 85$  К, який не залежить від орієнтації прикладеного поля і пов'язан з переорієнтаційним переходом магнітних моментів Mn в фазі  $\alpha\text{BiMn}$ . В свою чергу, електроопір також демонструє максимум при  $T_{max} \approx 58$  К в магнітному полі 800 кА/м, коли  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ . Встановлено, що максимум на  $\rho(T)$  зростає і зсувається до більш високої температури  $T_{max} \approx 94$  К, у міру збільшення поля до 2400 кА/м. У той же час максимум на  $\rho(T)$  відсутній для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . Показано, що відносний магнітоопір  $\Delta\rho/\rho_0$  зростає з пониженням температури і зростанням магнітного поля.  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 250\%$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  та  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2400\%$  для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  в магнітному полі 2400 кА/м. Таким чином, встановлена сильна анізотропія та  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  та  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . Запропоновано можливе пояснення спостережуваної аномальної поведінки температурної залежності електроопору в магнітному полі.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** величезний анізотропний магнітоопір, переорієнтаційний перехід, електронна і діркова поверхні Фермі, MnBi сплави, кристалічна текстура, вісмут

### АНОМАЛЬНОЕ АНИЗОТРОПНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ В $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$

**А.В. Терехов<sup>1,2</sup>, А.Л. Соловьев<sup>1,2</sup>, А.И. Прохвятилов<sup>1</sup>, В.В. Мелешко<sup>1</sup>, И.В. Золочевский<sup>1</sup>,  
Я. Цвик<sup>2</sup>, А. Лось<sup>2</sup>, А.Д. Шевченко<sup>3</sup>, О.М. Ивасишин<sup>3</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки 47, 61103 Харьков, Украина*

<sup>2</sup>*Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебиатовского Польской академии наук  
ул. Окульна 2, 1410, 90-950, Польша*

<sup>3</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
бульвар Академика Вернадского 36, 03142 Киев, Украина

<sup>4</sup>Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение  
ул. И. Вилде 5, 58001 Черновцы, Украина

Было установлено, что  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  состоит из двух фаз – висмутовой матрицы и включений  $\alpha\text{BiMn}$ . Показано, что образцы имеют кристаллическую текстуру. На температурной зависимости намагниченности обнаружен максимум при  $T_{max} \approx 85$  К, который не зависит от ориентации приложенного поля и связан с переориентационным переходом магнитных моментов Mn в фазе  $\alpha\text{BiMn}$ . В свою очередь, электросопротивление также демонстрирует максимум при  $T_{max} \approx 58$  К в магнитном поле 800 кА/м, когда  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ . Установлено, что максимум на  $\rho(T)$  растет и сдвигается к более высокой температуре  $T_{max} \approx 94$  К, по мере увеличения поля до 2400 кА/м. В то же время, максимум на  $\rho(T)$  отсутствует для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . Показано, что относительное магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho_0$  растет с понижением температуры и ростом магнитного поля.  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 250\%$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  и  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2400\%$  для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  в магнитном поле 2400 кА/м. Таким образом, установлена сильная анизотропия  $\rho(T)$  и  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ . Предложено возможное объяснение наблюдаемого аномального поведения температурной зависимости электросопротивления в магнитном поле.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** огромное анизотропное магнитосопротивление, переориентационный переход, электронная и дырочная поверхности Ферми, MnBi сплавы, кристаллическая текстура, висмут

MnBi alloys occupy particular place among permanent magnets. First of all, this is due to the fact that the elements that make up these composites are quite inexpensive compared to magnets that are made of rare-earth materials. Secondly, Mn-Bi solid solutions have sufficiently large values of coercive force at room temperature, which increases with a further increase in temperature. The temperature of transition to the ferromagnetic state in Mn-Bi solid solutions is quite high  $T_C \approx 640$  K. It makes these materials rather attractive for their use as permanent magnets in high-temperature applications [1, 2].

Despite a vast amount of works that are devoted to the study of the magnetic properties of MnBi alloys, the investigation of their electric transport was almost never carried out. For the first time we revealed the presence of a huge anisotropic magnetoresistance in  $\text{Mn}_6\text{Bi}_{93.99}\text{Fe}_{0.01}$  [3].

The primary aim of the paper was to clarify the relationship between the magnetic properties and the features of the temperature dependence of the electrical resistance in an external magnetic field in  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$ .

This paper presents results of investigation of the temperature dependences of the electrical resistivity and the magnetization of  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  in various magnetic fields.

## SAMPLES AND MEASUREMENT TECHNIQUE

The samples were obtained by crystallization using the Bridgman method at a temperature of 630 K with a growth rate of 1,5 mm/h. The synthesis has been performed in a horizontal tube furnace of the SUOL type. The quartz tubes of 16-18 mm long evacuated to the pressure  $P \sim 10^{-2}$  Pa were used as containers for the synthesis and growth. The preparation of single-crystal or coarse-grained textured samples was possible with this growing method. The final ingots were obtained in the form of cylinders. Rectangular samples of about 7x2x2 mm were cut out along of the base of cylinder (conditionally perpendicular to the  $c$  axis) for the electrical resistance measurements.

Testing of the grown samples was carried out by X-ray analysis on a DRON-3 diffractometer in  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1,54178$  Å) at room temperature. Observation of the microstructure was done using a scanning electron microscope (SEM). A fully computerized setup on the bases of a physical properties measurement system (Quantum Design PPMS-9T) utilizing the four-point probe technique was used to perform the electrical resistance measurements with sufficient accuracy. Current and potential contacts were created by means of silver paste. Contact resistances below  $1\Omega$  were obtained. Resistivity was measured using alternating current ( $I = 30$  mA,  $f = 17$  Hz) flowing along the largest sample dimension. Measurements were performed in a wide temperature range ( $300 \div 4.2$ ) K both without magnetic field and in magnetic field applied perpendicularly and parallel to the measuring current. Magnetic measurements were performed with the Quantum Design SQUID magnetometric system in a wide temperature range ( $300 \div 4.2$ ) K. The magnetic field was generated with superconducting solenoid powered by a DC source operating in a continuous regime.

## RESULTS AND DISCUSSION

### SEM studies

The quantitative elemental composition of the alloy set using the SEM is the following: 95.69 at% Bi, 3.69 at% Mn and 0.62 at% Fe. Fig.1 shows the microstructure of prepared BiMn alloy. Unfortunately, it is impossible to distinguish clearly the different phases. However, taking into account the phase diagram [4], it can be assumed that the main volume is occupied by Bi, in the matrix of which there are areas of the  $\alpha\text{BiMn}$  phase.

### X-ray studies

X-ray diffractograms of  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  alloy indicate the monophase and polycrystallinity of the sample. The polycrystal has hexagonal lattice with parameters  $a = 4,558$  Å,  $c = 11,885$  Å,  $\beta = 120^\circ$  which are slightly higher than for pure Bi ( $a = 4,54$  Å,  $c = 11,82$  Å). This allows us to say that the sample is a weak solution of Mn atoms in the Bi

hexagonal lattice. The presence in the diffraction patterns of reflection (202), which is absent in pure bismuth [5], most likely indicates the presence of a small amount of the phase  $\alpha$ BiMn. The possibility of this phase presence in this concentration range follows from the equilibrium phase diagram [4]. The texturing of the samples was verified by a parallel comparison of the X-ray diffraction patterns of a massive solid polycrystalline alloy and its powder. The X-ray diffraction patterns of the solid and ground samples are shown in Fig. 2.

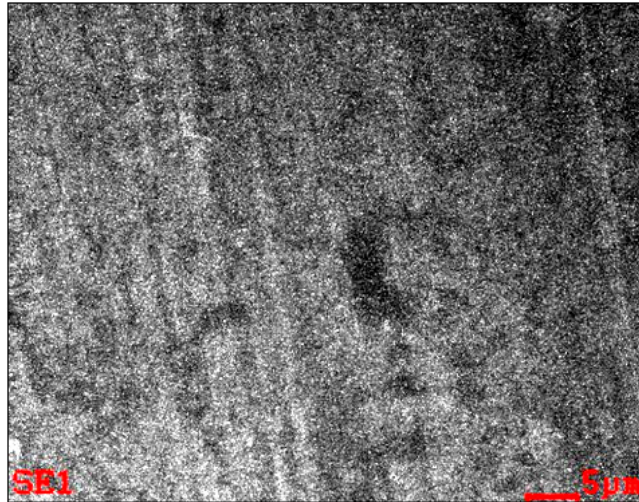


Fig.1. Microstructure of  $Mn_{3.69}Bi_{95.69}Fe_{0.62}$  alloy.

The X-ray diffraction patterns of solid and powder samples are qualitatively similar and they fairly well indicate the hexagonal structure of the system. Fairly close values of the hexagonal lattice parameters  $a = 4,558 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,885 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$  and  $a = 4.5647 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.893 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$  were obtained for the polycrystalline and powder samples, respectively. Integral intensities of most diffraction lines are 20 to 70% higher for the powder than for the massive sample. The intensity of the line (202) is almost 2.5 times higher for the powder than the corresponding reflection of the massive alloy. The higher intensity of scattering by the powder is partially due to the removal of the microstresses which exist in the massive sample. Anomalously large differences in the intensities of individual lines of powder and massive samples may indicate the presence of a growth texture in the polycrystalline sample.

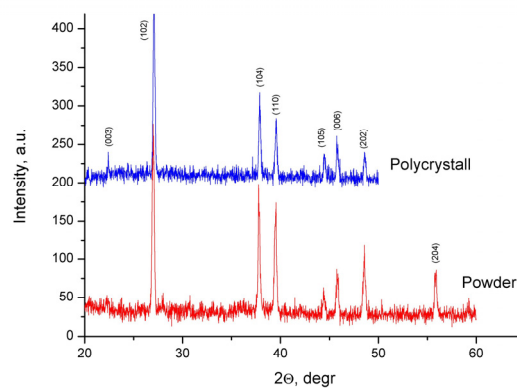


Fig.2. X-ray diffraction patterns of polycrystalline and powder samples of the  $Mn_{3.69}Bi_{95.69}Fe_{0.62}$  alloy  
 Diffractograms were obtained at room temperature in  $CuK\alpha$  radiation

### Magnetization studies

The temperature dependencies of magnetization  $M(T)$  in the magnetic fields 320, 800 and 2400 kA/m are shown in Fig. 3. Importantly,  $M$  vs  $T$  dependence measured at 320 kA/m have a maximum at 85 K. Earlier, the authors of [6] investigated the magnetic properties of solid solutions with a larger content of  $\alpha$ BiMn phase than we and found a maximum on  $M(T)$  at a temperature of 90 K. They explained the presence of this anomaly by reorienting of the Mn magnetic moments. It is found that the Mn atom changes its spin direction from a perpendicular to a parallel orientation with respect to the  $c$  axis in the temperature range from 30 to 150 K. We think that this explanation is also acceptable in our case.

Apparently, the reorientation transition of the magnetic moments of Mn disappears in fields above 2400 kA/m. As a result, the  $M(T)$  dependence in a field of 2400 kA/m approaches a typical ferromagnetic one.

It is seen in the figure, that  $M(T)$  dependencies measured in the directions  $H \parallel c$  (open symbols) and  $H \perp c$  (closed symbols) are the same. According to [2],  $M$  vs  $T$  dependencies measured in different directions for single crystals of BiMn are different. The similarity of the  $M(T)$  curves observed in our case can be attributed to the polycrystallinity of our sample. The areas with the  $\alpha$ BiMn phase can be crystallographically disordered in the textured Bi matrix. Although the content of the  $\alpha$ BiMn phase is quantitatively lower (<10%) in comparison with Bi, its magnetic properties are believed to predominate over Bi, which is a strong diamagnet [7].

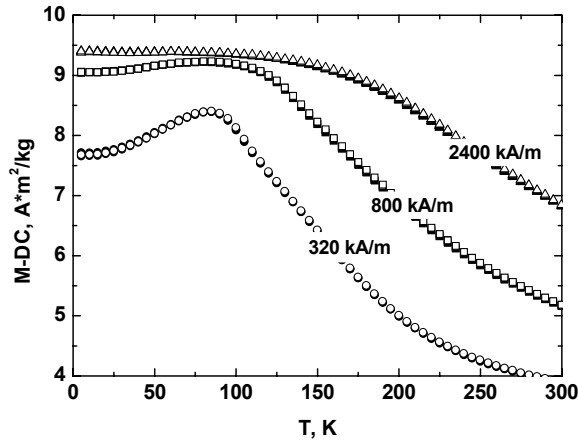


Fig. 3.  $M(T)$  dependencies of  $Mn_{3.69}Bi_{95.69}Fe_{0.62}$  measured in two directions ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle - H \parallel c$ , and  $\circ, \square, \Delta - H \perp c$ ) in magnetic fields 320 kA/m ( $\bullet, \circ$ ), 800 kA/m ( $\blacksquare, \square$ ) and 2400 kA/m ( $\blacktriangle, \Delta$ ).

**Electrical resistivity studies**

Curves of  $\rho(T)$  measured in the absence of magnetic field (symbols -  $\blacklozenge$ ) and in magnetic fields of 800 kA/m (symbols -  $\blacksquare, \square$ ) and 2400 kA/m (symbols -  $\blacktriangle, \Delta$ ) in two directions  $H \parallel I$  and  $H \perp I$  are shown in figure 4. The dependences of  $\rho(T)$  measured in both directions in the absence of magnetic field behave similarly to those for pure bismuth [8-10] namely, with decreasing temperature, the resistivity decreases and there are no singularities on the curve. In Refs. [8, 10] it was shown that small additions of impurity atoms to bismuth may cause the appearance of anomalies on  $\rho(T)$ , such as maxima, or semiconductor dependence. In our samples it is not the case, suggesting conclusion that in the absence of magnetic field the main contribution to the conductivity is made by the bismuth phase.

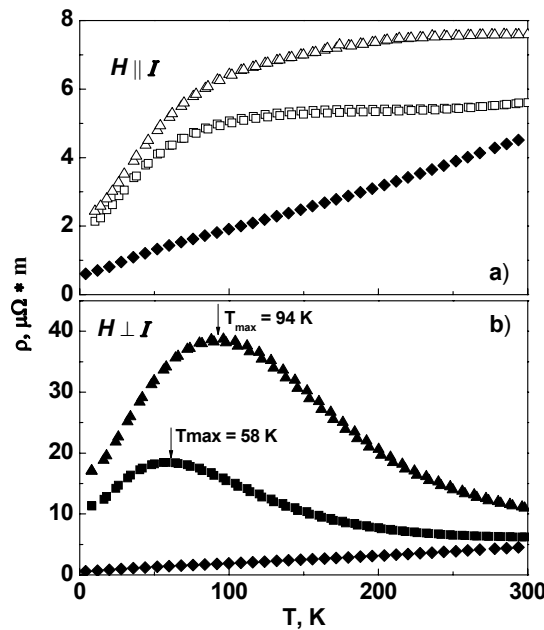


Fig. 4.  $\rho(T)$  dependencies for  $Mn_{3.69}Bi_{95.69}Fe_{0.62}$  measured for two directions ( $\square, \Delta - H \parallel I$ , and  $\blacksquare, \blacktriangle - H \perp I$ ) in magnetic fields 800 kA/m ( $\blacksquare, \square$ ) and 2400 kA/m ( $\blacktriangle, \Delta$ ). The  $\rho(T)$  dependences measured in zero magnetic field are denoted by ( $\blacklozenge$ ).



Switching on the magnetic field leads to a change in the form of the  $\rho(T)$  dependences, and the magnitude of the electrical resistance increases substantially (Fig. 4). For  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  the electrical resistivity decreases with decreasing temperature (Fig.4a). The rate of the decrease noticeably increases below 100 K. For  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  the  $\rho(T)$  dependencies have completely different form (Fig.4b). The electrical resistivity increases with decreasing temperature, and reaches a maximum at  $T_{max} \approx 58$  K and  $\approx 94$  K in the fields of 800 and 2400 kA/m, respectively. Then  $\rho(T)$  decreases down to helium temperatures. Accordingly,  $\rho_{\mathbf{H} \perp \mathbf{I}}(300 \text{ K}) / \rho_{\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}}(300 \text{ K}) \approx 1.1$  and  $\approx 1.4$  for fields of 800 kA/m and 2400 kA/m, respectively, whereas  $\rho_{\mathbf{H} \perp \mathbf{I}}(5 \text{ K}) / \rho_{\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}}(5 \text{ K}) \approx 5.4$  and  $\approx 7$  for the same fields values. These relationships indicate that the anisotropic properties of our samples increase with decreasing temperature.

The behavior of  $\rho(T)$  in magnetic fields differs from that observed earlier in pure bismuth [11-13]. According to [11-13], the electrical resistivity in magnetic field increases with decreasing temperature down to helium temperatures. Revealed in our experiment the anomalous behavior of  $\rho(T)$  in magnetic field can be due to both a change in the magnetic properties of the  $\alpha\text{BiMn}$  phase below 100 K and the effect of magnetization on the electronic structure (the Fermi surface) of the bismuth phase.

Dependencies of the relative magnetoresistance  $\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H) - \rho(H=0)) / \rho(H)] \times 100\%$  on temperature for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  are shown in Fig. 5. In both cases the magnetoresistance increases with decreasing temperature (positive magnetoresistance) and goes to saturation below 100 K. The saturation temperature  $T_{sat}$  increases with increasing magnetic field and it is higher for the configuration  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  ( $T_{sat} \approx 45$  K and  $T_{sat} \approx 62$  K for fields of 800 kA/m and 2400 kA/m, respectively) than for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  ( $T_{sat} \approx 21$  K and  $T_{sat} \approx 50$  K for the same fields). In different magnetic fields curves  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  are parallel for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and not parallel for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ . It is interesting to note that in magnetic field of 2400 kA/m  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 250\%$  for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2400\%$  for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ . Difference in the  $\rho(T)$  and  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  the behavior, as well as different  $T_{sat}$  and  $\Delta\rho/\rho_0$  values for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  indicate a strong anisotropy of the magnetotransport properties in our sample. We also have to note that the magnetoresistance of pure bismuth increases up to helium temperatures [11-13] and its magnitude is several orders higher than in our case.

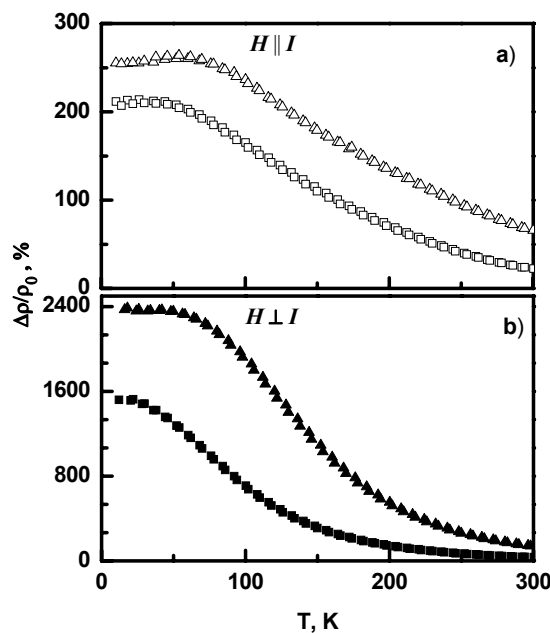


Fig. 5. The  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  curves in  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  for two orientations of the field ( $\square, \Delta - \mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ , and  $\blacksquare, \blacktriangle - \mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ ) in magnetic fields 800 kA/m ( $\blacksquare, \square$ ) and 2400 kA/m ( $\blacktriangle, \Delta$ ).

According to modern representations, bismuth has a rather complex band structure. The Fermi surface consists of three highly elongated electron areas that are similar to ellipsoids and one hole ellipsoid of revolution [14, 15]. In order of magnitude, the Fermi energy is a few hundredth electron volts. As a result, any external perturbations (temperature, magnetic field, deformations, etc.) can easily affect the degree of overlapping of the electron and hole areas and, as a consequence, on the kinetic properties (the electrical conductivity in our case).

The superposition of electron and hole Fermi surfaces on each other leads to a metal-dielectric transition, and intermediate states are also possible. In Ref. [16] it is shown that phenomena similar to magnetic breakdown (quantum tunneling of charge carriers in a magnetic field between different energy bands) can be observed in bismuth even in relatively small fields (up to 2400 kA/m) in measurements along the selected directions.

Change in the angle of inclination of the magnetic field relatively to the crystallographic directions of Bi as well as

the change in the magnetization of  $\alpha\text{BiMn}$  phase in our case can lead to a change in the shape of the Fermi surface and the degree of overlapping between the electron and hole regions. This can lead both to the deviation of the behavior of the electrical resistivity with respect to pure bismuth, and the appearance of a strong anisotropy of the temperature dependences of both, electric and magnetoresistance.

In conclusion, we note that in the near future it is planned to study the magnetic field dependences of the electrical resistivity and magnetization of  $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$  at different temperatures, which will allow us to explain in more detail the behavior of the electrical resistivity in magnetic field.

### CONCLUSIONS

1. It was found that studied Bi-Mn solid solution has a composition of 95.69 at.% Bi, 3.69 at.% Mn and 0.62 at.% Fe, and includes two phases, namely a bismuth matrix with  $\alpha\text{BiMn}$  inclusions. It is shown that the sample has a crystalline texture.

2. The revealed maximum at  $T_{max} \approx 85$  K on the temperature dependences of the magnetization is associated with the reorientation transition of the magnetic moments of Mn which occurs in the  $\alpha\text{BiMn}$  phase and disappears in fields above 2400 kA/m.

3. It is shown that the main contribution to the electrical conductivity of our sample is contributed by the bismuth phase.

4. It is established that the  $\rho(T)$  dependence in the magnetic field differs radically from that observed in the absence of magnetic field. For  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$   $\rho(T)$  increases with decreasing temperature, and reaches a maximum at  $T_{max} \approx 58$  K when field is 800 kA/m, and is shifted to higher temperature  $T_{max} \approx 94$  K with increasing field up to 2400 kA/m. At the same time no clear maximum on  $\rho(T)$  is observed for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ .

5. It is shown that the magnetoresistance is positive in the entire temperature range from 300 K down to 4.2 K and noticeably increases with decreasing temperature but goes to saturation below 100 K. The measured magnetoresistances is  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 250\%$  for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$  and  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2400\%$  for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  in a magnetic field of 2400 kA/m.

6. All results suggest a strong anisotropy of  $\rho(T)$  and  $\Delta\rho/\rho_0(T)$  observed for different field orientation, namely for  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$  and  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ .

7. It is suggested that the anomalous behavior of the electrical resistivity in a magnetic field with respect to pure bismuth can be related to change in the shape of the Fermi surface and the degree of overlapping between its electron and hole regions. It is likely possible because of the change in the magnetization of  $\alpha\text{BiMn}$  phase, which is believed to depend on magnetic field magnitude and its orientation.

### REFERENCES

1. Yong-Sheng Liu, Jin-Cang Zhang, Zhong-Ming Ren, Min-An Gu, Jing-Jing Yang, Shi-Xum Cao, Zheng Long Yang Fabrication, Structural and Magnetic Properties for Aligned MnBi // Chin. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 27. – P.097502-1 - 097502-4.
2. Rama Rao N.V., Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46. - P.062001-1 - 062001-4.
3. Svetlov V.N., Terekhov A.V., Stepanov V.B., Solovjov A.L., Khristenko E.V., Ivasishin O.M., Shevchenko A.D., Kovalyuk Z.D. Anisotropy of resistivity in  $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$  // Low Temperature Physics. – 2015. – Vol.41. – No.4. – P.314-317.
4. Oikawa Katsunari, Mitsui Yoshifuru, Koyama Keiichi, Anzai Koichi Thermodynamic Assessment of the Bi-Mn System // Materials Transactions. – 2011. – Vol.52. – No.11. - P.2032-2039.
5. Yin F., Gu N., Shigematsu T., Nakanishi N. Sintering formation of low temperature phase MnBi and its disordering in mechanical milling // J. Mater. Sci. Technol. – 1996. – Vol.12. – P.335-341.
6. Yang J.B., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Kornecki M., Roy S., Ali N., l'Heritier Ph. Crystal structure, magnetic properties and electronic structure of the MnBi intermetallic compound // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol.14. – P.6509-6519.
7. Shoenberg D., Uddin M.Z. The Magnetic Properties of Bismuth. I. Dependence of Susceptibility on Temperature and Addition of Other Elements // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1936. – Vol.156. - P.687-701.
8. Focke A.B., Hill J.R. The Electrical Resistivity of Bismuth Single Crystals // Phys. Rev. – 1936. – Vol. 50. – P. 179-184.
9. Kaye G.W.C. The Thermal and Electrical Resistance of Bismuth Single Crystals The Effects of Temperature and Magnetic Fields // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1939. - Vol. 170. – No.943. - P. 561-583.
10. Thompson N. The Electrical Resistance of Bismuth Alloys // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1936. – Vol.155. – No.884. - P.111-123.
11. Jewett F.B. The Effect of High Temperatures on the Change of Resistance of Bismuth in a Magnetic Field // Phys. Rev. (Series I). – 1903. – Vol. 16. – No.1. - P. 51-59.
12. Kapitza P. The Study of the Specific Resistance of Bismuth Crystals and Its Change in Strong Magnetic Fields and Some Allied Problems // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1928. – Vol.119. – No.782. - P.358-443.
13. Alers P.B., Qebber R.T. The Magnetoresistance of Bismuth Crystals at Low Temperatures // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 91. – No.5. - P. 1060-1065.
14. Fal'kovskii L.A. Physical properties of Bismuth // Sov. Phys. Usp. – 1968. - Vol. 11. – No.1. – P. 1-21.
15. Edel'man V.S. Properties of electrons in Bismuth // Sov. Phys. Usp. – 1977. – Vol. 20. - P. 819-835.
16. Bogod Yu.A., Eremenko E.E. Magnetoresistance of Bismuth in strong magnetic fields // JETP Letters. – 1966. – Vol.3. – No.4. – P.113-115.

PACS: 87.14.C++c, 87.16.Dg

## SPECTRAL BEHAVIOR OF INDICATOR DYES IN THE MODEL PROTEIN – LIPID SYSTEMS

**V. Trusova, G. Gorbenko, U. Tarabara, K. Vus, O. Ryzhova**

*Department of Nuclear and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University*

*4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine*

*e-mail: valerija.trusova@karazin.ua*

Received 27 September, 2017

The protolytic and partition equilibria of the indicator dyes in the model lipid and protein-lipid systems have been analyzed. A methodological approach has been developed allowing the partition coefficients of the protonated and deprotonated dye forms to be derived from the spectrophotometric measurements. The partitioning of the indicator dye bromothymol blue into the model bilayer membranes composed of phosphatidylcholine and cardiolipin (9:1, mol:mol) has been examined. The partition coefficient of the protonated dye species into a lipid phase has been found to be 5 orders of magnitude higher than that of the deprotonated dye form. This effect has been interpreted in terms of the differences in the charge distribution over the protonated and deprotonated dye ions, preventing the hydrophobic dye-lipid interactions in the latter case. The reduction of the bromothymol blue partitioning into lipid bilayer in the presence of hemoglobin has been attributed to the protein-induced changes in the structure and physicochemical characteristics of the interfacial membrane region. In the practical aspect, the obtained findings may prove of significance in the design of hemosome-based blood substitutes and elucidating the role of hemoglobin in the molecular etiology of the amyloid disorders, particularly, Alzheimer's disease.

**KEYWORDS:** indicator dye; partition coefficient; liposomes; hemoglobin; protein-lipid interaction

### СПЕКТРАЛЬНА ПОВЕДІНКА ІНДИКАТОРНИХ БАРВНИКІВ В МОДЕЛЬНИХ БІЛОК-ЛІПІДНИХ СИСТЕМАХ

**В. Трусова, Г. Горбенко, У. Тарабара, Е. Вус, О. Рижова**

*Кафедра ядерної та медичної фізики, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*м. Свободи 4, Харків, 61022, Україна*

Проаналізовані протолітичні та термодинамічні рівноваги індикаторних барвників в модельних ліпідних та білок-ліпідних системах. Запропоновано методологічний підхід, що дозволяє визначати коефіцієнти розподілу протонованої та депротонованої форм барвника на основі спектрофотометричних вимірювань. Проведено дослідження розподілу індикаторного барвника бромтимолового синього в модельні бішарові мембрани, що склалися із фосфатидилхоліну та кардіоліпіну (9:1, моль:моль). Показано, що коефіцієнт розподілу протонованої форми барвника в ліпідну фазу на 5 порядків вище, ніж коефіцієнт розподілу депротонованої форми. Цей ефект був інтерпретований в рамках уявлень про різний розподіл заряду в іонах барвника, що перешкоджає гідрофобним взаємодіям депротонованої форми з ліпідами. Спостережуване зменшення розподілу бромтимолового синього в ліпідний бішар у присутності гемоглобіну було пояснено білок-індукованими змінами структури та фізико-хімічних властивостей границі розділу ліпід-вода. У практичному аспекті, отримані результати мають значення для розробки замінників крові на основі гемосом та з'ясування ролі гемоглобіну у розвитку амілоїдних патологій, зокрема, хвороби Альцгеймера.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** індикаторний барвник, коефіцієнт розподілу, ліпосоми, гемоглобін, білок-ліпідні взаємодії

### СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНДИКАТОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В МОДЕЛЬНЫХ БЕЛОК-ЛИПИДНЫХ СИСТЕМАХ

**В. Трусова, Г. Горбенко, У. Тарабара, Е. Вус, О. Рыжова**

*Кафедра ядерной и медицинской физики, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина*

Проанализированы протолитические и термодинамические равновесия индикаторных красителей в модельных липидных и белок-липидных системах. Предложен методологический подход, позволяющий определять коэффициенты распределения протонированной и депротонированной форм красителя на основе спектрофотометрических измерений. Изучено распределение индикаторного красителя бромтимолового синего в модельные бислоиные мембраны, состоящие из фосфатидилхолина и кардиолипина (9:1, моль:моль). Показано, что коэффициент распределения протонированной формы красителя в липидную фазу на 5 порядков выше, чем коэффициент распределения депротонированной формы. Этот эффект был интерпретирован в рамках представлений о различном распределении заряда в ионах красителя, препятствующем гидрофобным взаимодействиям депротонированной формы с липидами. Наблюдаемое уменьшение распределения бромтимолового синего в липидный бислой в присутствии гемоглобина было объяснено белок-индуцированными изменениями структуры и физико-химических свойств границы раздела липид-вода. В практическом аспекте, полученные результаты имеют значение для разработки заменителей крови на основе гемосом и выяснения роли гемоглобина в развитии амилоидных патологий, в частности, болезни Альцгеймера.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** индикаторный краситель, коэффициент распределения, липосоми, гемоглобин, белок-липидные взаимодействия

The interfacial region of a lipid bilayer, containing phosphorylcholine moiety, glycerol backbone, carbonyls, upper methylene groups of acyl chains and hydrational water, plays an important role in a wide variety of membrane

processes [1,2]. Molecular organization and physicochemical properties of the lipid-water interface can be affected by a number of agents, including proteins, ions, pharmacological compounds, etc. Several lines of evidence indicate that peptides and proteins can modify the interfacial electrostatic properties [3,4], the degree of phospholipid hydration [5-7], conformation and dynamics of phosphorylcholine group [8,9] and glycerol backbone [10,11]. One of the approaches to addressing these issues is based on analyzing the protolytic equilibria of pH-indicator dyes whose partitioning between the aqueous and lipid phases is accompanied by the shift of the apparent ionization constant ( $pK_a$ ) due to the differences in partition coefficients of the protonated and deprotonated dye forms [12-14]. In turn, the dye partition coefficients are determined by a number of factors including the surface and dipole electrostatic potentials, interfacial hydration, the membrane molecular packing, etc. [15]. Thus, the variations of these parameters may be indicative of the changes in the structure and physicochemical properties of the lipid-water interface.

In our previous study of the lipid and hemoglobin – lipid model systems the partition coefficients of the indicator dye bromothymol blue have been derived from the  $pK_a$  dependencies on the lipid and protein concentration [16]. However, the employed approach has a serious drawback stemming from the necessity of varying pH in a rather wide limits (up to 4 pH units) to ensure reliable  $pK_a$  estimation. This may give rise to undesirable pH-dependent changes in the protein conformation or lipid bilayer structure. In the present study we made an attempt to overcome the above drawback.

Our goal was threefold. First, to extend the theoretical background for analyzing the protolytic and partition equilibria of the indicator dyes in the protein-lipid systems. Second, to choose most effective ways of employing the indicator dyes for monitoring the changes in the lipid bilayer properties and to work out an optimal methodology for acquisition and quantitative interpretation of the experimental data. Third, to gain further insight into the effect of hemoglobin, the main protein of red blood cells with pronounced lipid-associating ability, on the interfacial physical characteristics of the model membranes using the pH-indicator dye bromothymol blue.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Chemicals.** Egg yolk phosphatidylcholine (PC) and beef heart cardiolipin (CL) were purchased from Bielek (Ukraine). Both phospholipids gave single spots by thin layer chromatography in the solvent system chloroform:methanol:acetic acid:water, 25:15:4:2, v/v). Horse hemoglobin was purchased from Reanal (Hungary) and used in the oxidized (met) form. Bromothymol blue (BTB) and butylated hydroxytoluene (BHT) were from Merck (Germany).

**Preparation of liposomes.** A stock suspension of unilamellar phospholipid vesicles was prepared by the method of Batzri and Korn [17]. The lipids (18 mg PC and 4 mg CL) were codissolved with BHT in 1 ml of ethanol. This solution was injected into 13 ml of 5 mM Tris-HCl buffer under continuous stirring. Ethanol was then removed by dialysis. Phospholipid concentration was determined according to the procedure of Bartlett [18]. BHT (5 mol%) was incorporated into lipid bilayer to prevent lipid peroxidation.

**Absorbance measurements.** The absorbance measurements were performed with SF-46 spectrophotometer. Bromothymol blue concentration was evaluated at pH = 10 taking extinction coefficient  $\varepsilon_{617} = 2.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  for the deprotonated dye form [19]. Hemoglobin concentration was determined using the extinction coefficient  $\varepsilon_{407} = 5.66 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  for tetramer [20]. To ensure the protein association with lipids, the mixtures of hemoglobin with liposomes were incubated at 30 °C for 60 min prior to the dye addition. To vary pH value, small aliquots (20  $\mu\text{l}$ ) of the concentrated KOH solution were added to the lipid, protein and lipid-protein samples.

## THEORY

### Protolytic and partition equilibria of indicator dye in a suspension of lipid vesicles or protein solution

The thermodynamic acid-base equilibrium constant of indicator dye in a buffer solution is given by [14]:

$$K_a^w = \frac{a_{H^+} a_{In}}{a_{HIn}} \cong \frac{F_{H^+} F_{In}^o}{F_{HIn}^o}, \quad (1)$$

where  $a_{H^+}$ ,  $a_{In}$ ,  $a_{HIn}$  are the activities of the protons, deprotonated (In) and protonated (HIn) dye forms, respectively;  $F_{H^+}$ ,  $F_{In}^o$ ,  $F_{HIn}^o$  are the concentrations ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) of the corresponding species. Denoting the total dye concentration by  $D_o$  one obtains:

$$D_o = F_{In}^o + F_{HIn}^o; \quad F_{In}^o = \frac{D_o}{1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w}}. \quad (2)$$

In a suspension of lipid vesicles the above protolytic equilibrium is shifted due to the dye distribution between aqueous ( $w$ ) and lipid ( $L$ ) phases so that  $D_o$  can be written as:

$$D_0 = F_{In} + F_{HIn} + B_{In}^L + B_{HIn}^L \quad (3)$$

This process is quantitatively described in terms of partition coefficients defined as:

$$P_{HIn}^L = \frac{n_{HIn}^L v_w}{n_{HIn}^w v_L} = \frac{B_{HIn}^L v_w}{F_{HIn} v_L}; \quad P_{In}^L = \frac{n_{In}^L v_w}{n_{In}^w v_L} = \frac{B_{In}^L v_w}{F_{In} v_L}, \quad (4)$$

where  $n$  is the number of moles of different dye species in aqueous and lipid phases,  $v_w, v_L$  are the volumes of these phases given by:  $v_L = N_A C_L V_L$ ;  $v_w = v_t - v_L$ ,  $N_A$  is the Avogadro's number,  $V_L$  is the mean volume of lipid molecule,  $v_t$  is the total volume of the system ( $v_t = 1 \text{ dm}^3$ ). Within the commonly employed range of lipid concentrations  $v_L$  is much less than  $v_t$ , i.e.  $v_w \approx v_t$ . Given that

$$F_{HIn}^w = \frac{F_{In} F_{H^+}}{K_a^w}; \quad B_{In}^L = \frac{F_{In} P_{In}^L v_L}{v_w}; \quad B_{HIn}^L = \frac{F_{HIn} P_{HIn}^L v_L}{v_w} = \frac{F_{In} F_{H^+} P_{HIn}^L v_L}{K_a^w v_w}. \quad (5)$$

Hence, Eq. (3) can be transformed to:

$$D_0 = F_{In} + \frac{F_{In} F_{H^+}}{K_a^w} + \frac{F_{In} P_{In}^L v_L}{v_w} + \frac{F_{In} F_{H^+} P_{HIn}^L v_L}{K_a^w v_w} = F_{In} \left( 1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} + \frac{P_{In}^L v_L}{v_w} + \frac{P_{HIn}^L F_{H^+} v_L}{K_a^w v_w} \right). \quad (6)$$

The process of the dye partitioning into a lipid phase can be examined through monitoring the absorbance changes of the In or HIn dye species. In the case where the absorbance measured in a buffer solution ( $A_o$ ) or liposomal suspension ( $A_L$ ) is determined only by the deprotonated dye form the following relationships hold:

$$A_o = \varepsilon_f F_{In}^o; \quad A_L = \varepsilon_f F_{In} + \varepsilon_b^L B_{In}^L, \quad (7)$$

where  $\varepsilon_f, \varepsilon_b^L$  are the extinction coefficients of the free and bound In species at a certain wavelength  $\lambda_{In}$  (usually corresponding to the maximum of the absorption spectrum). By combining the Eqs. (2-7) the difference between the dye absorbances in a buffer and liposomal suspension can be written as:

$$\Delta A_L = A_o - A_L = \varepsilon_f (F_{In}^o - F_{In}) - \varepsilon_b^L B_{In}^L, \\ \Delta A_L = \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_b^L) D_o P_{In}^L \frac{v_L}{v_w} + (\varepsilon_f P_{HIn}^L - \varepsilon_b^L P_{In}^L) D_o \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_L}{v_w}}{\left( 1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \right) \left( 1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} + P_{In}^L \frac{v_L}{v_w} + P_{HIn}^L \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_L}{v_w} \right)}, \quad (8)$$

here  $F_{H^+} = 10^{-pH}$ . Equating the  $\Delta A_L$  derivative to zero yields the proton concentration corresponding to a maximum  $\Delta A_L$  value:

$$\frac{d\Delta A_L}{dF_{H^+}} = 0; \quad F_{H^+}^{\max} = K_a^w \sqrt{\frac{1 + P_{In}^L \frac{v_L}{v_w}}{1 + P_{HIn}^L \frac{v_L}{v_w}}}. \quad (9)$$

It follows that  $\Delta A_L$  plot vs. pH has an extremum at pH value given by:

$$pH_{\max} = pK_a^w - 0.5 \lg \left( \frac{1 + P_{In}^L \frac{v_L}{v_w}}{1 + P_{HIn}^L \frac{v_L}{v_w}} \right). \quad (10)$$

In analogous manner one can describe the dye distribution in a protein solution. In this case the change in the absorbance of the deprotonated dye form is a function of the partition coefficients ( $P_{HIn}^P, P_{In}^P$ ); extinction coefficient of the protein-bound In form ( $\varepsilon_b^P$ ) and the volume of the protein phase ( $v_P$ ):

$$\Delta A_P = \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_b^P) D_o P_{In}^P \frac{v_P}{v_w} + (\varepsilon_f P_{HIn}^P - \varepsilon_b^P P_{In}^P) D_o \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_P}{v_w}}{\left(1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w}\right) \left(1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} + P_{In}^P \frac{v_P}{v_w} + P_{HIn}^P \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_P}{v_w}\right)}. \quad (11)$$

### Partition behavior of indicator dye in the protein-lipid system

The model studies of the protein interactions with the interfacial membrane region are usually conducted with the water-soluble proteins [5]. In such protein-lipid systems the dye tends to distribute between the protein free in solution and the membrane composed of lipids and bound protein. Thus, the expression for the total dye concentration may be written as:

$$D_0 = F_{In} + F_{HIn} + B_{In}^m + B_{HIn}^m + B_{In}^P + B_{HIn}^P, \quad (12)$$

where  $B_{In}^m$ ,  $B_{HIn}^m$  are the concentrations of the membrane-bound dye species. By analogy with (5) one obtains:

$$B_{In}^P = \frac{F_{In} P_{In}^P v_P}{v_w}; \quad B_{HIn}^P = \frac{F_{In} F_{H^+} P_{HIn}^P v_P}{K_a^w v_w}; \quad B_{In}^m = \frac{F_{In} P_{In}^m v_m}{v_w}; \quad B_{HIn}^m = \frac{F_{In} F_{H^+} P_{HIn}^m v_m}{K_a^w v_w}. \quad (13)$$

Thus, Eq. (12) can be transformed to:

$$D_0 = F_{In} \left(1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} + \frac{P_{In}^m v_m}{v_w} + \frac{P_{HIn}^m F_{H^+} v_m}{K_a^w v_w} + \frac{P_{In}^P v_P}{v_w} + \frac{P_{HIn}^P F_{H^+} v_P}{K_a^w v_w}\right), \quad (14)$$

where  $v_m$  is the membrane volume accessible to the dye. The absorbance of the deprotonated dye form is given by:

$$A_{LP} = \varepsilon_f F_{In} + \varepsilon_b^m B_{In}^m + \varepsilon_b^P B_{In}^P, \quad (15)$$

where  $\varepsilon_b^m$  is the extinction coefficient of the membrane-bound In species. The difference between the dye absorbances in a buffer solution and suspension of lipid vesicles containing free and lipid-bound protein is given by:

$$\Delta A_{LP} = A_o - A_{LP} = \varepsilon_f (F_{In}^o - F_{In}) - \varepsilon_b^m B_{In}^m - \varepsilon_b^P B_{In}^P. \quad (16)$$

Ultimately, the combination of Eqs. (2), (13) and (16) yields:

$$\Delta A_{LP} = D_o \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_b^m) P_{In}^m \frac{v_m}{v_w} + (\varepsilon_f P_{HIn}^m - \varepsilon_b^m P_{In}^m) \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_m}{v_w} + (\varepsilon_f - \varepsilon_b^P) P_{In}^P \frac{v_P}{v_w} + (\varepsilon_f P_{HIn}^P - \varepsilon_b^P P_{In}^P) \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_P}{v_w}}{\left(1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w}\right) \left(1 + \frac{F_{H^+}}{K_a^w} + P_{In}^m \frac{v_m}{v_w} + P_{HIn}^m \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_m}{v_w} + P_{In}^P \frac{v_P}{v_w} + P_{HIn}^P \frac{F_{H^+}}{K_a^w} \frac{v_P}{v_w}\right)}. \quad (17)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Simulation of indicator dye partitioning into lipid and lipid-protein model membranes

The theory predicts that the absorbance changes resulting from the dye membrane partitioning are determined by the parameters depending on the dye microenvironment in a lipid or protein phase ( $P_{In}^{L,P}$ ,  $P_{HIn}^{L,P}$ ,  $\varepsilon_b^{L,P}$ ) and the experimental variables (pH and  $C_{L,P}$ ). Fig. 1 shows how the variations in  $P_{In}^L$ ,  $P_{HIn}^L$  and  $\varepsilon_b^L$  manifest themselves in the behavior of  $\Delta A_L$  (pH) dependency. It appeared that  $\Delta A_L$  attains positive values and has a clear maximum if  $P_{HIn}^L > P_{In}^L$  and  $\varepsilon_b^L \leq \varepsilon_f$  (Fig. 1A). Note that the lipid vesicles mimicking the properties of biological membranes are usually negatively charged. This gives rise to proton accumulation near the lipid-water interface [15,21]. Thus, the assumption that  $\varepsilon_b^L \leq \varepsilon_f$  seems reasonable because membrane binding of In form is likely to result in its conversion to HIn form whose extinction coefficient at the wavelength  $\lambda_{In}$  is less than  $\varepsilon_f$ . In the case when  $P_{HIn}^L < P_{In}^L$  the sign of  $\Delta A_L$  at a given pH depends on the difference between  $\varepsilon_b^L$  and  $\varepsilon_f$  (Fig. 1B). However, this difference has a slight effect on  $\Delta A_L$  when  $P_{HIn}^L$  is more than 100-fold greater than  $P_{In}^L$  (Fig. 1C).

As follows from Eq. (10),  $\text{pH}_{\max}$  value does not depend on  $\varepsilon_f$  and  $\varepsilon_b^L$ . Fig. 2 plots  $\text{pH}_{\max}$  as a function of the

partition coefficients. The above simulated data can be used for approximate estimation of the lower limits for  $P_{HIIn}^L$  and  $P_{In}^L$ . For instance, if  $pH_{max}$  experimentally observed for a given lipid concentration is around 8, the range of the possible values of partition coefficients is restricted to  $P_{HIIn}^L > 10^{4.6}$ ,  $P_{In}^L > 10^{3.5}$  (Fig. 2).

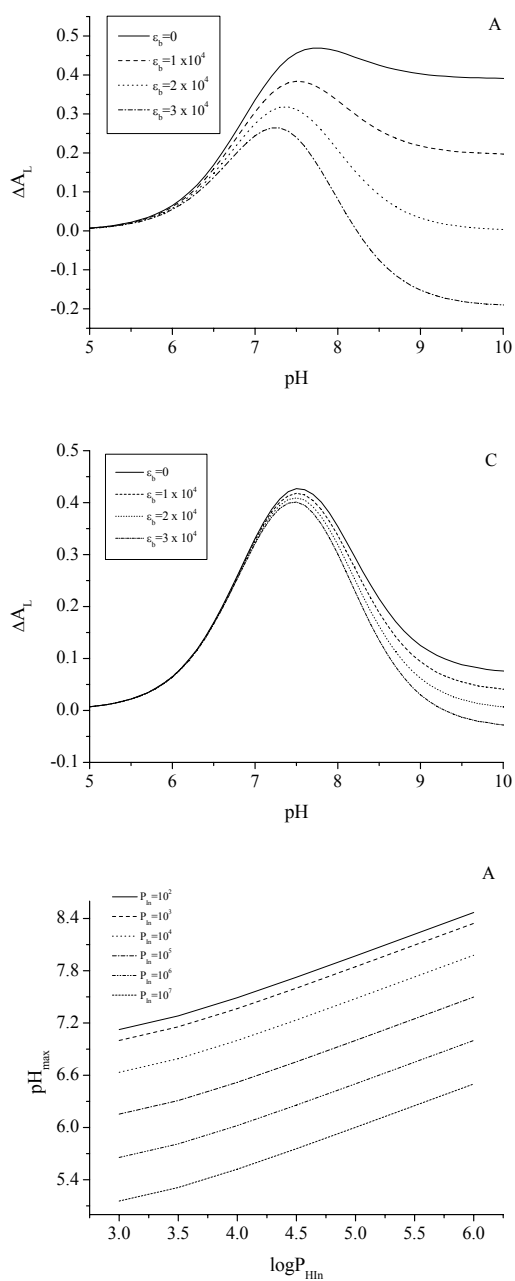


Fig. 2.  $pH_{max}$  dependencies on the partition coefficients of protonated (A) and deprotonated (B) dye forms calculated from Eq. (10) using  $D_o=40 \mu M$ ,  $C_L=1 \text{ mM}$ ,  $pK_a^w = 7$ .

Next, it was of interest to ascertain what pH region ensures most accurate experimental estimation of  $P_{HIIn}^L$  and  $P_{In}^L$ . Clearly, in this region  $\Delta P_{HIIn,In}$  is coupled with the largest  $\Delta \Delta A_L$ , i.e.  $P_{HIIn}^L$  and  $P_{In}^L$  derivatives of  $\Delta A_L$  take up their maximum or minimum at a certain pH (Fig. 3). In Fig. 4, pH values corresponding to the extremum values of  $\Delta A_L$  derivatives ( $pH_{ext}$ ) are plotted vs.  $P_{HIIn}^L$  or  $P_{In}^L$ . It appeared that within the range of partition coefficients typical for the majority of indicator dyes ( $2 \leq \lg P_{HIIn,In} \leq 6$ ) the difference between  $pH_{ext}$  and  $pH_{max}$  does not exceed 2 pH units. This implies that pH values falling in the range  $pH_{max} \pm 1$  are preferable for the  $\Delta A_L$  measurements.

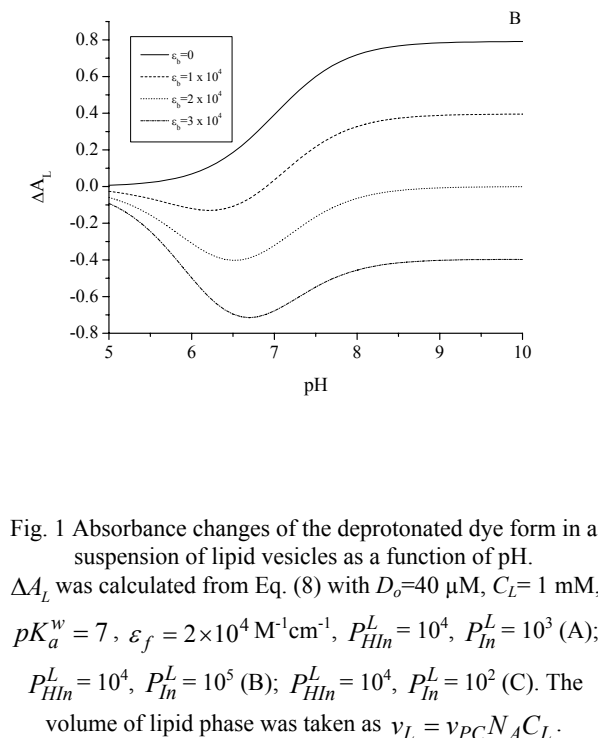


Fig. 1 Absorbance changes of the deprotonated dye form in a suspension of lipid vesicles as a function of pH.  $\Delta A_L$  was calculated from Eq. (8) with  $D_o=40 \mu M$ ,  $C_L=1 \text{ mM}$ ,  $pK_a^w = 7$ ,  $\epsilon_f = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_{HIIn}^L = 10^4$ ,  $P_{In}^L = 10^3$  (A);  $P_{HIIn}^L = 10^4$ ,  $P_{In}^L = 10^5$  (B);  $P_{HIIn}^L = 10^4$ ,  $P_{In}^L = 10^2$  (C). The volume of lipid phase was taken as  $v_L = v_{PC} N_A C_L$ .

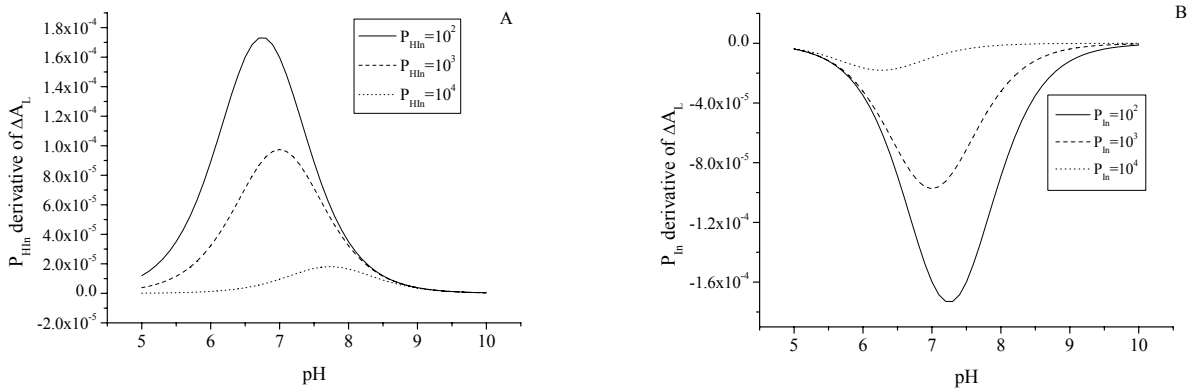


Fig. 3.  $P_{HIn}^L$  and  $P_{In}^L$  derivatives of  $\Delta A_L$

A -  $P_{In}^L = 10^3$ ; B -  $P_{HIn}^L = 10^3$ ,  $\varepsilon_b^L = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Importantly,  $\text{pH}_{\text{max}}$  is determined not only by the dye or membrane intrinsic properties, but also depends on the lipid concentration (Eq. (10)). Hence, by varying  $C_L$  one can shift the maximum of  $\Delta A_L$  (pH) dependency towards the desirable pH region where the perturbations of lipid or protein structure are expected to be minimal. On the other hand, as indicated above,  $\Delta A_L(C_L)$  dependencies as such or being combined with  $\Delta A_L(\text{pH})$  plots can be used for the estimation of the partition coefficients.

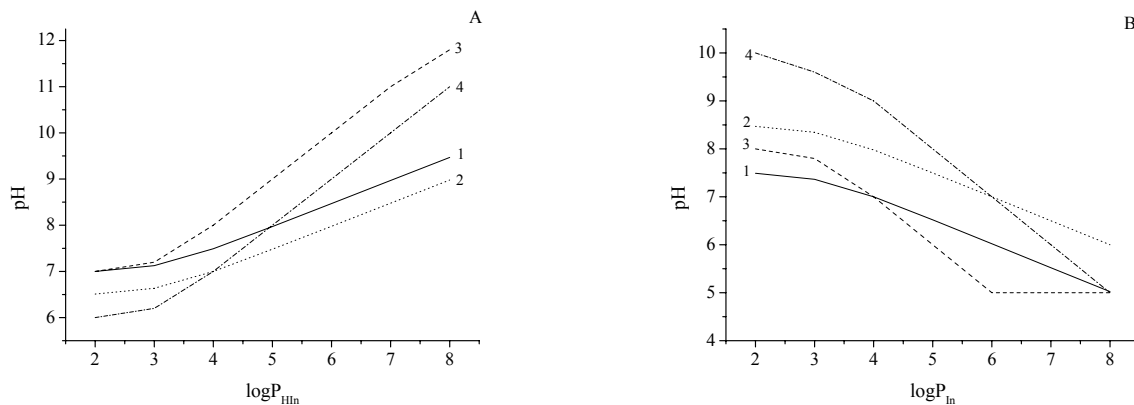


Fig. 4.  $\text{pH}_{\text{max}}$  (curves 1,2) and  $\text{pH}_{\text{ext}}$  (curves 3,4) dependencies on partition coefficients

A -  $P_{In}^L = 10^2$  (1, 3),  $P_{In}^L = 10^4$  (2, 4); B -  $P_{HIn}^L = 10^4$  (1, 3),  $P_{HIn}^L = 10^6$  (2,4).

In this case it is important to extend the range of the employed lipid concentrations to a region where  $\Delta A_L(C_L)$  plots become non-linear and approach a plateau (Fig. 5).

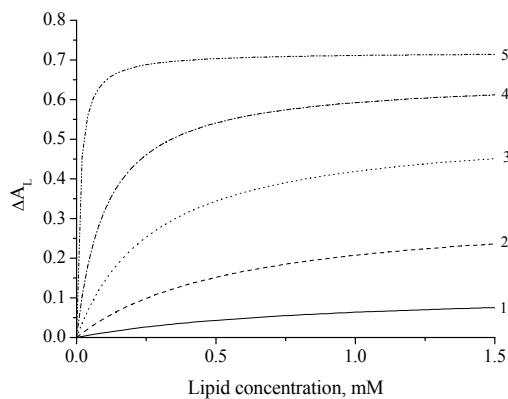


Fig. 5. Absorbance changes of the deprotonated dye form in a suspension of lipid vesicles as a function of lipid concentration

$P_{In}^L = 10^3$ ,  $\log P_{HIn}^L$ : 3.5 (1), 4 (2), 4.5 (3), 5 (4), 6 (5);  
 $\varepsilon_b^L = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

In the protein-lipid system,  $\Delta A_{LP}(C_L)$  curves exhibit a more complex behavior, which may be different for the various sets of parameters ( $P_{In}^m$ ,  $P_{HIn}^m$ ,  $P_{In}^P$ ,  $P_{HIn}^P$ ,  $\varepsilon_b^m$ ,  $\varepsilon_b^P$ ). The main types of  $\Delta A_{LP}(C_L)$  dependencies are shown in



Fig. 6. In the majority of cases  $\Delta A_{LP}$  increases with increasing the lipid concentration. However, when  $P_{HIn}^P > P_{HIn}^m$ ,  $P_{In}^P \geq P_{In}^m$ ,  $\varepsilon_b^m \approx \varepsilon_f$ , an opposite tendency is observed (Fig. 6A). Increasing the protein concentration may result in the increase (Fig. 6A,B,C) or decrease of  $\Delta A_{LP}$  (Fig. 6D). Interestingly, the sign of  $\Delta A_{LP}$  changes may depend on  $C_L$  (Fig. 6E). Notably, the  $\Delta A_{LP}$  sensitivity to the variations in the protein concentration can be very low at some combinations of the partition and extinction coefficients (Fig. 6F).

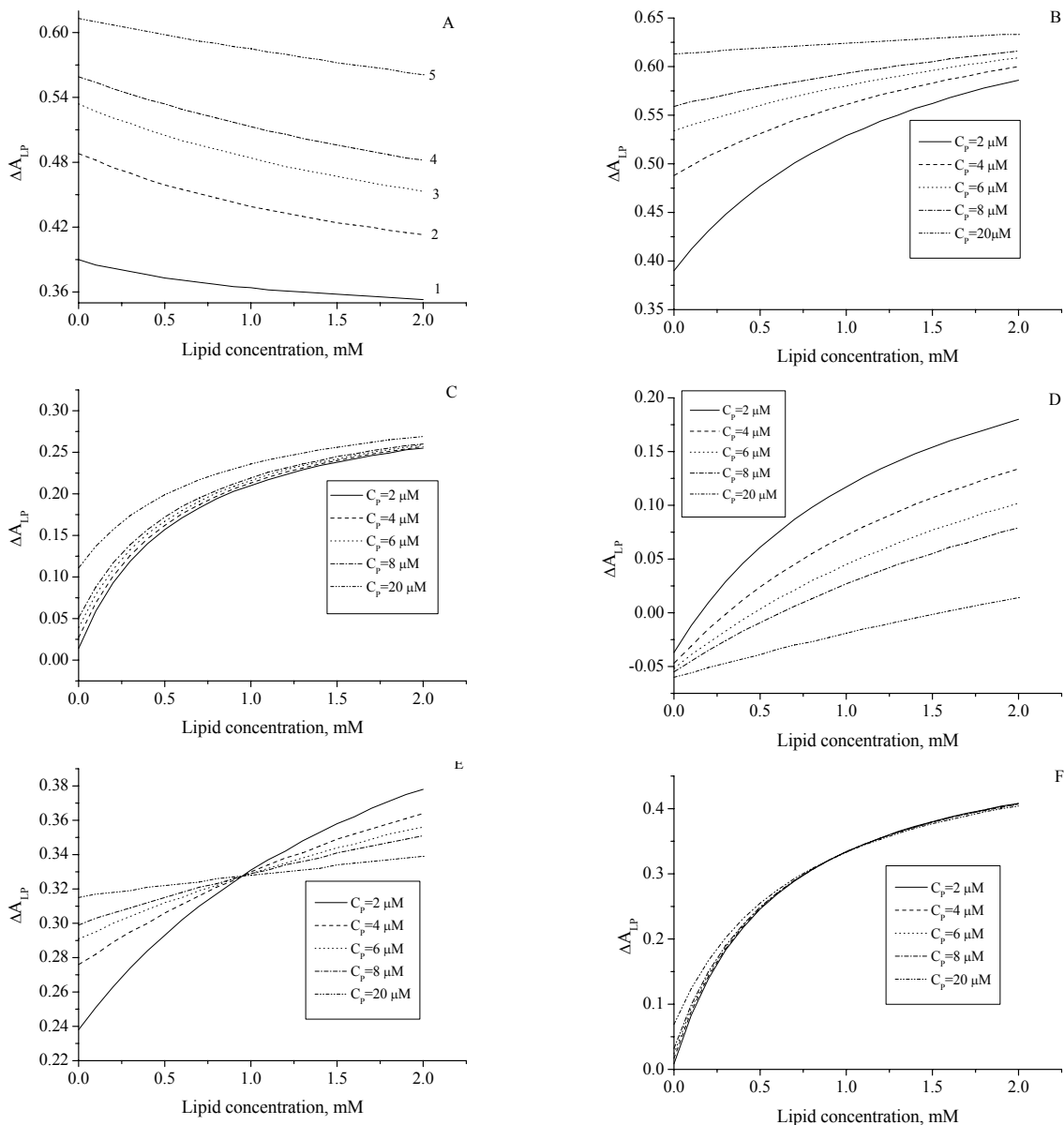


Fig. 6. Absorbance changes of the deprotonated dye form in protein-lipid systems: different types of  $\Delta A_{LP}$  dependency on lipid concentration

Calculations were performed using  $\text{pH}=8$ ,  $P_{HIn}^L = 10^4$ ,  $P_{In}^L = 10^3$ . A -  $P_{HIn}^P = 10^5$ ,  $P_{In}^P = 10^3$ ,  $\varepsilon_b^L = \varepsilon_b^P = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , protein concentration,  $\mu\text{M}$ : 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 20 (5); B -  $P_{HIn}^P = 10^5$ ,  $P_{In}^P = 10^3$ ,  $\varepsilon_b^P = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_b^L = 0$ ; C -  $P_{HIn}^P = 10^3$ ,  $P_{In}^P = 10^2$ ,  $\varepsilon_b^L = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_b^P = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; D -  $P_{HIn}^P = 10^3$ ,  $P_{In}^P = 10^4$ ,  $\varepsilon_b^L = \varepsilon_b^P = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; E -  $P_{HIn}^P = 10^5$ ,  $P_{In}^P = 10^4$ ,  $\varepsilon_b^L = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_b^P = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; F -  $P_{HIn}^P = 10^3$ ,  $P_{In}^P = 10^2$ ,  $\varepsilon_b^L = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_b^P = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

### BTB partitioning in a suspension of lipid vesicles

The validity of the above theoretical predictions was tested in the experimental study of the system hemoglobin – liposomes using the indicator dye bromothymol blue. First, the dye binding to PC/CL lipid vesicles was examined. At neutral pH BTB solution contains the protonated ( $\text{HIn}^-$ ) and deprotonated ( $\text{In}^{2-}$ ) forms with absorption maxima at

420 and 617 nm, respectively [16]. The dye partitioning into a lipid bilayer is followed by significant decrease in the absorbance of  $\text{In}^{2-}$  form ( $\Delta A_{617}$ ).

Fig. 7 plots  $\Delta A_{617}$  as a function of pH and lipid concentration. To derive the partition coefficients  $P_{In}^L$  and  $P_{HIn}^L$ , the experimental curves  $\Delta A_L(\text{pH})$  and  $\Delta A_L(C_L)$  were fitted to Eq. (8), using  $pK_a^w = 6.9$ ,  $D_o = 42 \mu\text{M}$ ,  $v_L = (v_{PC}f_{PC} + v_{CL}f_{CL})N_A C_L$ , where  $f_{PC}$ ,  $f_{CL}$  are the lipid mole fractions;  $v_{PC}$ ,  $v_{CL}$  are the volumes of hydrated phospholipid molecules, taken as  $1.58 \text{ nm}^3$  for PC and  $3 \text{ nm}^3$  for CL [22]. The analysis of  $\Delta A_L(\text{pH})$  data sets acquired at different  $C_L$  (Fig.7, A) and  $\Delta A_L(C_L)$  data sets obtained at different pH (Fig.7, B) revealed that partition coefficient of the protonated dye form,  $P_{HIn}^L$ , is several orders of magnitude larger than  $P_{In}^L$ , i.e. the extent of membrane binding of the deprotonated form is negligibly small. This finding is in agreement with the results of our previous dialysis experiments and  $pK_a$  measurements [16]. Likewise, it appeared that there is no statistically significant difference between the  $P_{HIn}^L$  values derived from the fitting of  $\Delta A_{617}(C_L)$  plots obtained at pH varying from 6.9 to 8. This permitted the global fit of  $\Delta A_{617}(C_L, \text{pH})$  data set (128 experimental points, 16  $C_L$  values, 8 pH values), which yielded  $P_{HIn}^L = (1.8 \pm 0.5) \times 10^4$ ,  $P_{In}^L \sim 0.1$ .

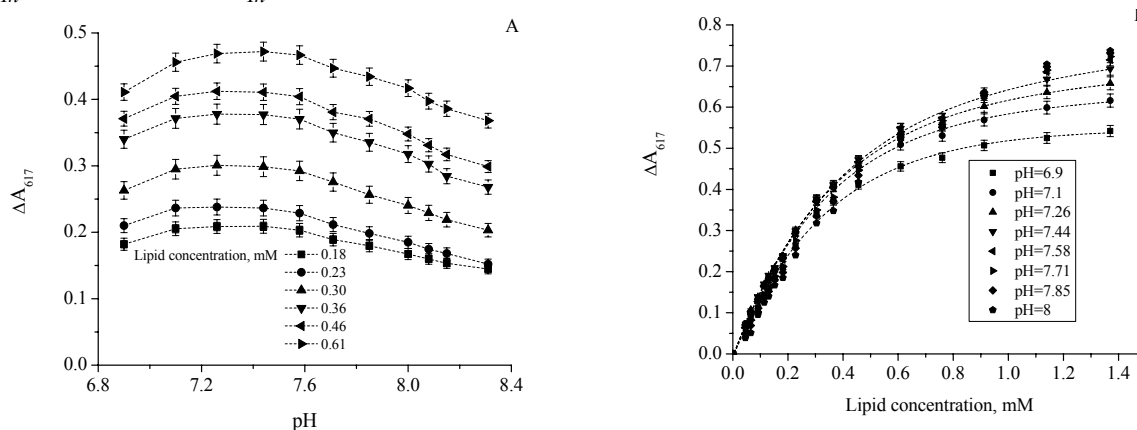


Fig. 7. Changes in the absorbance of  $\text{In}^{2-}$  bromothymol blue species in the suspension of PC/DPG liposomes as a function of pH (A) and lipid concentration (B)

A - lipid concentration, mM: 0.18 (1), 0.23 (2), 0.3 (3), 0.36 (4), 0.46 (5), 0.61 (6).

### BTB binding to hemoglobin

The next step of the study was aimed at the characterization of BTB association with hemoglobin. Presented in Fig. 8 are the  $\Delta A_{617}$  dependencies on the protein concentration.

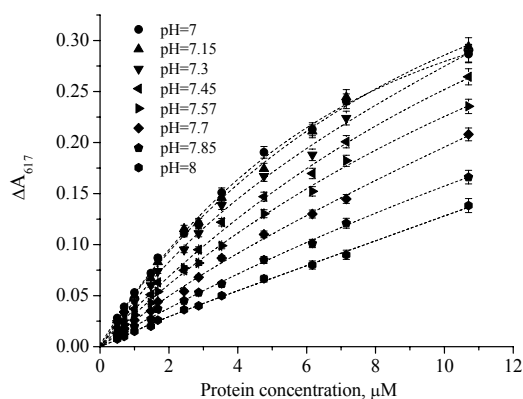


Fig. 8. The changes in the absorbance of  $\text{In}^{2-}$  bromothymol blue species in hemoglobin solution under conditions of varying pH and protein concentration.

In the fitting of these data to Eq. (11) the volume of the protein phase was determined as  $v_P = N_A C_P V_{Hb}$ , where  $V_{Hb}$  is the volume of hydrated Hb molecule, taken as  $120 \text{ nm}^3$  [23]. The partition coefficient of the protonated dye form proved to be 1000-fold greater than  $P_{In}^P$  ( $\sim 3$ ), the effect being similar to that observed for the BTB partitioning into a lipid phase. The individual analyses of  $\Delta A_{617}(C_P)$  data corresponding to different pH values yielded the  $P_{HIn}^P$

estimates whose variations did not exceed the experimental error within the pH range 7 – 8. The partition coefficient of the protonated dye form refined by the global fit of all the data presented in Fig. 8 was found to be  $P_{HIn}^P = (3.5 \pm 0.8) \times 10^3$ .

**BTB partitioning in hemoglobin – PC/CL liposomal system**

At the last step of the study the BTB partitioning in the system Hb – liposomes was investigated under conditions of varying pH, lipid and protein concentrations. Since the absorbance change  $\Delta A_{617}$  is a function of three variables (pH,  $C_L$ ,  $C_P$ ), there exist several ways to recover the dye partition coefficients from the experimental data. These ways differ in the type of the data set involved in the parameter estimation procedure. In other words, one can analyze 1D, 2D or 3D data, employing different combination of the experimental variables. A question arises, what of these analyses is preferable. The main criterion for the choice of the optimal type of data set is the uniqueness of the optimizing parameter values [24]. This criterion is met in the cases of low cross-correlation between the parameters. Therefore, it seemed reasonable to evaluate the cross-correlation coefficients for the different types of data sets being fitted to Eq. (17). The two kinds of the cross-correlation coefficients between  $k$ -th and  $l$ -th parameters were estimated [25]: partial correlation coefficients

$$r_{k,l} = \frac{-(\mathbf{J}^T \mathbf{J})_{kl}}{\sqrt{(\mathbf{J}^T \mathbf{J})_{kk} \cdot (\mathbf{J}^T \mathbf{J})_{ll}}}, \tag{18}$$

and general correlation coefficients

$$s_{k,l} = \frac{[(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1}]_{kl}}{\sqrt{[(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1}]_{kk} \cdot [(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1}]_{ll}}}, \tag{19}$$

where

$$J_{i,j} = \frac{\partial G(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \mathbf{X}_i)}{\partial \alpha_j}. \tag{20}$$

$G$  is the fitting function given by Eq. (17),  $\mathbf{X}_i$  is the vector of independent variables in the  $i$ -th experimental point,  $\alpha$  is the vector of optimizing parameters  $\{P_{HIn}^L, P_{In}^L, P_{HIn}^P, P_{In}^P\}$ , subscripts  $i,j$  refer to the specific data point  $\{pH, C_L, C_P\}_i$  and specific parameter  $\alpha_j$ , respectively. Note that the parameters are thought to be highly correlated if the absolute value of the cross-correlation coefficient exceeds 0.98 [24]. The Tables 1,2 indicate how the magnitude of the parameter cross-correlation varies with increasing the number of independent experimental variables.

Table 1.

The coefficients of cross-correlation between  $P_{HIn}^L$  and  $P_{In}^L$

Type of dataset		Partial correlation	General correlation
Variables	Constants		
CL	CP, pH	0.980	0.989
CL, CP	pH	0.952	0.964
CL, pH	CP	0.973	0.988
CP, pH	CL	0.991	1
CL, CP, pH		0.964	0.953

The lowest correlation between the optimizing parameters was found for the two data sets, both involving variable  $C_L$  and  $C_P$ , with pH being constant in the former and variable in the latter case. The analysis of the former type data set did not reveal any noticeable pH dependence of the recovered partition coefficients. This implies that all experimental points  $\Delta A_{617}$  (pH,  $C_L$ ,  $C_P$ ) can be simultaneously fitted to Eq. (17).

Table 2.

The coefficients of cross-correlation between  $P_{HIn}^L$  and  $P_{HIn}^P$

Type of dataset		Partial correlation	General correlation
Variables	Constants		
CL	$C_P$ , pH	-0.783	-0.890
CL, CP	pH	-0.661	-0.667
CL, pH	$C_P$	-0.758	-0.904
CP, pH	$C_L$	-0.839	1
CL, CP, pH		-0.638	-0.656

The global fit involving 144 points (6 pH values, 4  $C_L$  values, 6  $C_P$  values) gave the following partition

coefficients  $P_{HIn}^m = (5.4 \pm 1.3) \times 10^3$ ,  $P_{In}^m \sim 3$ ,  $P_{HIn}^P = (3.8 \pm 0.9) \times 10^3$ ,  $P_{In}^P \sim 3$ . Note that the extinction coefficients  $\varepsilon_b^m$  and  $\varepsilon_b^P$  were not regarded as optimizing parameters because of negligible contribution of the deprotonated dye species to the absorbance changes. Since for all types of the systems under study  $P_{HIn}$  is much greater than  $P_{In}$ , in the following we restricted ourselves to the analysis of the behavior of protonated dye species.

Based on the above considerations the principal features of the indicator dye partitioning in the model membrane systems and some guides for the better experimental design may be outlined as follows. (i) The change in the absorbance of a given dye form on going from a buffer solution to a suspension of lipid vesicles attains its maximum at a certain pH ( $pH_{max}$ ). (ii) The  $pH_{max}$  value depends on the partition coefficients of the HIn and In dye species and accessible lipid concentration. (iii) The partition coefficients of the different dye forms in the lipid system can be derived in three ways involving the fit of the data sets  $\Delta A_L(C_L)$ ,  $\Delta A_L(pH)$  or  $\Delta A_L(pH, C_L)$ . The accuracy of fitting parameters is highest at the pH values close to  $pH_{max}$ . (iv) Reliable estimation of the dye partition coefficients in the protein-lipid systems requires simultaneous analysis of the multiple data sets acquired at varying pH, lipid and protein concentrations.

The next point noteworthy concerns the information content of the experimental membrane studies employing the indicator dyes. Of significance in this regard is a more detailed analysis of the partition coefficients recovered for the system Hb – liposomes, where the dye species distribute between aqueous phase, free protein and lipid-protein model membranes. Let us assume that Hb does not bind to liposomes. In this case one might expect that  $P_{HIn}^m$  would be close to  $P_{HIn}^L$ , while  $P_{HIn}^P$  estimated for the protein-lipid system would insignificantly differ from that derived for Hb in the absence of liposomes. The comparison of the partition coefficients determined for the liposomes, Hb and Hb – liposomes systems indicate that  $P_{HIn}^m$  is less than  $P_{HIn}^L$  by a factor of ca. 3.4. Evidently, this finding cannot be rationalized in terms of the processes not pertaining to the protein-lipid interactions. Hence, the change in the extent of BTB membrane partitioning can be considered as the evidence for Hb binding to liposomes. However, the coefficient of BTB partitioning into the protein phase proved to be insensitive to Hb association with lipids because no statistically significant variations in  $P_{HIn}^P$  value were observed while comparing the protein and protein-lipid systems. Note that the parameters  $P_{HIn}^m$  and  $P_{HIn}^P$  were derived putting  $C_p$  equal to the total protein concentration. Therefore, the fitting procedure yielded  $P_{HIn}^P$  value averaged over the free and lipid-bound Hb molecules. Since the experiments were performed with the protein concentrations (0.3-3  $\mu$ M) significantly lower than the lipid concentrations (0.1-0.8 mM), the changes of  $P_{HIn}^P$  could be detected only in the case where almost all protein molecules associate with lipids and undergo considerable conformational changes. Taken together, the above rationales led us to conclude that free and bound protein states are indistinguishable under the experimental conditions employed in the present study.

In the following, it seems of importance to outline the possible explanations for the decreased partitioning of the protonated BTB form into Hb-lipid model membranes. This effect is likely to originate from the protein-induced structural reorganization of the lipid bilayer. Although lipid-associating properties of Hb have long been investigated by a number of methods [26-29], the mechanisms underlying Hb influence on a bilayer structure are far from being fully understood. This seems to be a consequence of the complexity of the problem of lipid-protein interactions, which manifests itself even in the relatively simple model systems. Numerous studies indicate that Hb-bilayer interaction involves a number of closely interrelated processes. These include: (i) the formation of electrostatic and hydrophobic protein-lipid contacts [26,27]; (ii) conformational changes of Hb molecule that may involve protein unfolding [27], heme displacement and reorientation [27,10], dissociation of heme – globin complex [30,31], iron release from porphyrin ring [29]; (iii) modification of the lipid bilayer structure [32,33]. The nature and relative contributions of these processes are largely dependent on the bilayer composition and experimental conditions. It should also be noted that some of the above phenomena, especially those responsible for the changes in the protein conformation, may be related to Hb ability to induce lipid peroxidation [29,34]. In this study the oxidative processes were suppressed by the incorporation of the free radical scavenger BHT in the lipid bilayer. Thus, one can rule out lipid peroxidation as a possible reason for the  $P_{HIn}$  decrease. Another possibility lies in the bilayer perturbation on the formation of protein-lipid contacts. The results presented here were obtained in the pH range 7.3-8, where Hb bears a net negative charge (the protein isoelectric point is about 6.8 [27]), while the two phosphate groups of CL are fully ionized and PC is a zwitterion [21]. Under these conditions, the electrostatic component of Hb binding to liposomes is expected to be insignificant. Therefore, the observed decrease in the extent of BTB membrane partitioning can be explained by the bilayer structural changes resulted from the hydrophobic Hb – lipid interactions. The evidence for substantial contribution of the hydrophobic binding component to the stability of Hb-lipid complexes has been provided by a lot of studies [26,27,32]. The insertion of Hb into bilayer interior is likely to be followed by the marked rearrangement of lipid molecules. This may account for the reported elsewhere Hb-induced increase in the ion permeability of PC

liposomes [32]. However, molecular details of the bilayer structural modification still remain unknown. Early  $^{31}\text{P}$ -NMR studies are suggestive of Hb ability to bring about the formation of non-lamellar structures like inverted micelles or  $\text{H}_{\text{II}}$  phase in the phosphatidylcholine/phosphatidylethanolamine model membranes [33]. Cardiolipin, used in this work as a minor bilayer component, is known to be capable of forming non-bilayer structures in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  or cytochrome *c* [5]. To assess such a possibility for the systems similar to ours further studies are needed. It is also unclear how the formation of non-lamellar structures could affect the bilayer affinity of the hydrophobic ions, particularly indicator dyes. According to the modern theories of membrane electrostatics the partition coefficient of hydrophobic ion is given by [15]:

$$P_i = \exp(w_i / kT) = \exp\left(\frac{\{z_i e \psi_{el} + w_{Borm,i} + w_{h,i} + w_{n,i} + w_{d,i}\}}{kT}\right), \quad (21)$$

where  $w_i$  is the mean force potential associated with the force between the particle  $i$  and the membrane vesicle;  $k$  is the Boltzmann constant;  $z_i e$  is the charge of the  $i$ -th dye species;  $\psi_{el}$  is the membrane Coulomb potential;  $w_{Borm,i}$  is the free energy of charge transfer between the media with different dielectric constants;  $w_{n,i}$  is the neutral energy term determined by the hydrophobic, van der Waals and steric factors;  $w_{h,i}$  is the contribution controlled by the degree of membrane hydration;  $w_d$  is the term dependent on the membrane dipole potential ( $\psi_D$ ). The dipole potential, arising from the phosphocholine and ester carbonyl dipoles of phospholipids and molecular dipoles of interfacial water, has a magnitude of several hundreds mV, being positive inside a lipid bilayer [35]. This membrane property is thought to be responsible for the more pronounced ability of hydrophobic anions to associate with lipids and translocate across a bilayer, compared to the structurally similar cations [36].

Due to high hydrophobicity of BTB species the dye binding to lipids and proteins is driven mainly by non-ionic interactions [37]. However, the negative charge of BTB ions prevents penetration of the dye species into hydrophobic core, thus causing them to reside in the interfacial region [13]. In this context, it is noteworthy that enormous difference in the affinity of protonated and deprotonated BTB forms for the model membranes and Hb is assumed to stem from the nearly even charge distribution over the  $\text{In}^{2-}$  ions, which renders this BTB species incapable of forming the hydrophobic contacts [37]. It cannot be excluded that BTB partitioning is governed by a membrane dipole potential. In this case the reorientation of phospholipid headgroups and the changes in the degree of bilayer hydration on the formation of Hb-lipid contacts could manifest themselves in the reduced dye binding to a membrane. A principal possibility of the protein reorienting effect on the phospholipid dipoles has been demonstrated in studying the melittin-lipid interaction [38]. It was found that this amphiphilic peptide gives rise to a rotation of the  $\text{N}^+$  end of phosphocholine dipole to the aqueous phase.

In conclusion, the results of the present study can be summarized as follows. Analysis of protolytic and partition equilibria of the indicator dyes in the model lipid and lipid-protein systems showed that partition coefficients of the protonated and deprotonated dye species can be derived from the absorbance changes detected at varying pH, lipid and protein concentrations. The proposed methodological approach offers an advantage of minimizing the pH-dependent perturbation of the protein and lipid structure and relative simplicity of recovering the dye partition coefficients. Examination of the BTB partitioning in the system Hb-liposomes revealed that the protein binding to PC/CL model membranes is followed by 3-fold decrease in the partition coefficient of the protonated dye form. This finding can be explained by the structural reorganization of the lipid bilayer interfacial region.

A better understanding of Hb-lipid interactions is of great significance in practical aspect concerning the design of hemosome-based blood substitutes [29]. Furthermore, it was shown that Hb favors the oligomerization of amyloid- $\beta$  ( $\text{A}\beta$ ) peptide which plays a central role in Alzheimer's disease (AD) [39]. Hb was found in the plaque and vascular amyloid deposits in AD brain and the linkage between Hb expression and AD pathogenesis has been hypothesized [39,40]. At last, it was demonstrated that Hb can modulate the toxic membrane effects of oligomeric and fibrillar proteins [41].

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the grant № 0116U000937 for Young Scientists from the Ministry of Science and Education of Ukraine.

#### REFERENCES

1. White S., Ladokhin A., Jayasinghe S., Hristova K. How membranes shape protein structure // *J. Biol. Chem.* – 2001. – Vol. 276. – P. 32395-32398.
2. Mouritsen O. Self-assembly and organization of lipid - protein membranes // *Current Opin. Colloid Interface Sci.* – 1998. – Vol. 3. – P. 78-87.
3. Denisov G., Wanaski S., Luan P., Glaser M., McLaughlin S. Binding of basic peptides to membranes produces lateral domains enriched in the acidic lipids phosphatidylserine and phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate: an electrostatic model and experimental results // *Biophys. J.* – 1998. – Vol. 74. – P. 731-744.
4. Ben-Tal N., Honig B., Miller C., McLaughlin S. Electrostatic binding of proteins to membranes. Theoretical predictions and experimental results with charybdotoxin and phospholipid vesicles // *Biophys. J.* – 1997. – Vol. 73. – P. 1717-1727.
5. Sankaram M., Marsh D. Protein-lipid interactions with peripheral membrane proteins // *Protein-Lipid Interactions* / Ed. by A.Watts. – Elsevier, 1993. – P. 127-162.

6. Kleinschmidt J., Mahaney J., Thomas D., Marsh D. Interaction of bee venom melittin with zwitterionic and negatively charged phospholipid bilayers: a spin - label electron spin resonance study // *Biophys. J.* – 1997. – Vol. 72. – P. 767-778.
7. Dumas F., Lebrun M., Peyron P., Lopez A., Tocanne J. The transmembrane protein bacterioopsin affects the polarity of the hydrophobic core of the host lipid bilayer // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1999. – Vol. 1421. – P. 295-305.
8. Roux M., Newmann Y., Hodges R. Conformational changes of phospholipid headgroups induced by a cationic integral membrane peptide as seen by deuterium magnetic resonance // *Biochem.* – 1989. – Vol. 28. – P. 2313-2321.
9. Dempsey C., Bitbol M., Watts A. Interaction of melittin with mixed phospholipid membranes composed of dimyristoylphosphatidylserine studied by deuterium NMR // *Biochem.* – 1989. – Vol. 28. – P. 6590-6595.
10. Babin Y., D'Amour J., Pigeon M., Pezolet M. A study of the structure of polymyxin B – dipalmitoylphosphatidylglycerol complexes by vibrational spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1987. – Vol. 903. – P. 78-88.
11. Schwarz G., Beschiaschvili G. Thermodynamic and kinetic studies on the association of melittin with a phospholipid bilayer // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1989. – Vol. 979. – P. 82-90.
12. Moller J., Kragh-Hansen U. Indicator dyes as probes of electrostatic potential changes on macromolecular surfaces // *Biochem.* – 1975. – Vol. 14. – P. 2317-2323.
13. Mashimo T., Uede I. Hydrophilic region of lecithin membranes studied by bromothymol blue and effect of inhalation anesthetic, enflurane // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1979. – Vol. 76. – P. 5114-5118.
14. Gorbenko G., Mchedlov-Petrossyan N., Chernaya T. Ionic equilibria in microheterogeneous systems. Protolytic behaviour of indicator dyes in mixed phosphatidylcholine – diphosphatidylglycerol liposomes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94. – P. 2117-2125.
15. Cevc G. Membrane electrostatics // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1990. – Vol. 1031. – P. 311-382.
16. Gorbenko G. Bromothymol blue as a probe for structural changes of model membranes induced by hemoglobin // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1998. – Vol. 1370. – P. 107-118.
17. Batzri S., Korn E. Single bilayer liposomes prepared without sonication // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1973. – Vol. 298. – P. 1015-1019.
18. Bartlett G. Phosphorus assay in column chromatography // *J. Biol. Chem.* – 1959. – Vol. 234. – P. 466-468.
19. Antonini E., Wyman J., Moretti R., Rossi-Fanelli A. The interaction of bromothymol blue with hemoglobin and its effect on the oxygen equilibrium // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1963. – Vol. 71. – P. 124-138.
20. Benesch R., Benesch E., Yung S. Equations for the spectrophotometric analysis of hemoglobin mixtures // *Anal. Biochem.* – 1973. – Vol. 55. – P. 245-248.
21. Tocanne J., Teissie J. Ionization of phospholipids and phospholipid - supported interfacial lateral diffusion of protons in membrane model systems // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1990. – Vol. 1031. – P. 111-142.
22. Ivkov V.G., Berestovsky G.N. *Dynamic Structure of Lipid Bilayer.* - Moscow: Nauka, 1981.
23. Cantor C.R., Shimmel P.R. *Biophysical Chemistry, Part 2.* - San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1980.
24. Johnson M. Parameter correlations while curve fitting // *Meth. Enzymol.* – 2000. – Vol. 321. – P. 424-446.
25. Zekany L., Nagypal I. *Computational methods for the determination of formation constants.* - New York: Plenum Press, 1985.
26. Pitcher III W., Keller S., Huestis W. Interaction of nominally soluble proteins with phospholipid monolayers at the air-water interface // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2002. – Vol. 1564. – P. 107-113.
27. Szebeni J., Hauser H., Eskelson C., Watson R., Winterhalter K. Interaction of hemoglobin derivatives with liposomes. Membrane cholesterol protects against the changes of hemoglobin // *Biochem.* – 1988. – Vol. 27. – P. 6425-6434.
28. Shaklai N., Yguerabide J., Ranney H. Classification and localization of hemoglobin binding sites on the red blood cell membrane // *Biochem.* – 1977. – Vol. 16. – P. 5593-5597.
29. Szebeni J., Di Lorio E., Hauser H., Winterhalter K. Encapsulation of hemoglobin in phospholipid liposomes: characterization and stability // *Biochem.* – 1985. – Vol. 24. – P. 2827-2832.
30. Marva E., Hubbel R. Denaturing interaction between sickle hemoglobin and phosphatidylserine liposomes // *Blood.* – 1994. – Vol. 83. – P. 242-249.
31. Shviro Y., Zilber I., Shaklai N. The interaction of hemoglobin with phosphatidylserine vesicles // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1982. – Vol. 687. – P. 63-70.
32. Bossi L., Alema S., Calissano P., Marra E. Interaction of different forms of hemoglobin with artificial lipid membranes // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1975. – Vol. 375. – P. 477-482.
33. Chupin V., Ushakova I., Bondarenko S., Vasilenko I., Serebrennikova G., Evstigneeva R., Rosenberg G., Koltsova G. 31P-NMR study of methemoglobin interaction with model membranes // *Bioorg. Chem.* – 1982. – Vol. 9. – P. 1275-1280.
34. Gutteridge J. Age pigments and free radicals: fluorescent lipid complexes formed by iron and copper-containing proteins // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1985. – Vol. 834. – P. 144-148.
35. Gross E., Bedlack R., Loew L. Dual-wavelength ratiometric fluorescence measurement of the membrane dipole potential // *Biophys. J.* – 1994. – Vol. 67. – P. 208-216.
36. Flewelling R., Hubbel W. The membrane dipole potential in a total membrane potential model. Application to hydrophobic ion interaction with membranes // *Biophys. J.* – 1986. – Vol. 49. – P. 541-552.
37. Colonna R., Del'Antone P., Azzone G. Binding changes and apparent pKa shifts of bromothymol blue as tools for mitochondrial reactions // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1972. – Vol. 151. – P. 295-303.
38. Beschiaschvili G., Seelig J. Melittin binding to mixed phosphatidylglycerol - phosphatidylcholine membrane // *Biochem.* – 1990. – Vol. 29. – P. 52-58.
39. Wu C.W., Liao P.C., Yu L., Wang S.T., Chen S.T., Wu C.M., Kuo Y.M. Hemoglobin promotes AB oligomer formation and localizes in neurons and amyloid deposits // *Neurobiology of Disease.* – 2004. – Vol. 17. – P. 367-377.
40. Bishop G.M., Robinson S.R., Liu Q., Perry G., Atwood C.S., Smith M.A. Iron: a pathological mediator of Alzheimer disease // *Dev. Neurosci.* – 2002. – Vol. 24. – P. 184-187.
41. Kutsenko O.K., Trusova V.M., Gorbenko G.P., Lipovaya A.S., Slobozhanina E.I., Lukyanenko L.M., Deligeorgiev T., Vasilev A. Fluorescence Study of the Membrane Effects of Aggregated Lysozyme // *J. Fluoresc.* – 2013. – Vol. 23. – P. 1229-1237.

PACS: 87.14.C++C, 87.16.DG

## THIOFLAVIN T BINDING TO THE MODEL FIBRILS OF LYSOZYME: THE EFFECTS OF FIBRIL TWISTING

**A.E. Kokorev, V.M. Trusova, K.O. Vus, U.K. Tarabara, G.P. Gorbenko**

*Department of Nuclear and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University*

*4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine*

*e-mail: [valerija.trusova@karazin.ua](mailto:valerija.trusova@karazin.ua)*

*Received 24 October, 2017*

Amyloid fibrils are highly ordered insoluble protein aggregates that are involved in molecular etiology of a number of severe disorders, including Alzheimer's, Parkinson's and prion's diseases, some types of systemic amyloidosis, etc. One of the most effective approaches to detecting the amyloid fibrils is based on monitoring the spectral behavior of specific fluorescent dye Thioflavin T (ThT). Using the molecular docking and molecular dynamics tools, such as PatchDock, FireDock, CreateFibril and GROMACS, the model of twisted K-peptide fibril that supposedly represent the core region of lysozyme amyloid fibrils, has been constructed and analyzed. The effect of fibril twisting angle on the binding characteristics of ThT has been evaluated. The results obtained strongly suggest that ThT specificity for the twisted ribbon fibril polymorphs is primarily determined by the curvature effects rather than amino acid composition of fibril grooves which accommodate ThT molecule.

**KEYWORDS:** amyloid fibrils, Thioflavin T, molecular docking, molecular dynamics, fibril twisting

### ЗВ'ЯЗУВАННЯ ТІОФЛАВІНУ Т З МОДЕЛЬНИМИ ФІБРИЛАМИ ЛІЗОЦИМУ: ЕФЕКТ ЗАКРУЧУВАННЯ ФІБРИЛ

**А.Е. Кокорєв, В.М. Трусова, К.О. Вус, У.К. Тарабара, Г.П. Горбенко**

*Кафедра ядерної та медичної фізики, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*пл. Свободи 4, Харків, 61022, Україна*

Амілоїдні фібрили – це високо впорядковані нерозчинні білкові агрегати, які викликають цілу низку серйозних захворювань, таких як хвороби Альцгеймера та Паркінсона, пріонні патології, деякі типи системного амілоїдозу, тощо. Один із найбільш ефективних підходів до детектування амілоїдних фібрил базується на дослідженні спектральної поведінки специфічного флуоресцентного барвника, Тіофлавіну Т (ThT). За допомогою методів молекулярного докінгу та молекулярної динаміки, з використанням програмних пакетів PatchDock, FireDock, CreateFibril та GROMACS, була створена та проаналізована модель закрученої фібрили К-пептиду, який, вірогідно, входить до ядра амілоїдних фібрил лізоциму. Було досліджено вплив кута закручування фібрил на їх зв'язування з ThT. Отримані результати свідчать про те, що специфічність ThT до закручених фібрил переважно визначається ефектами кривизни, а не амінокислотним складом фібрилярних жолобків, в яких розташовується молекула ThT.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** амілоїдні фібрили, Тіофлавін Т, молекулярний докінг, молекулярна динаміка, закручування фібрил

### СВЯЗЫВАНИЕ ТИОФЛАВИНА Т С МОДЕЛЬНЫМИ ФИБРИЛЛАМИ ЛИЗОЦИМА: ЭФФЕКТ ЗАКРУЧИВАНИЯ ФИБРИЛЛ

**А.Е. Кокорєв, В.М. Трусова, Г.П. Горбенко, К.А. Вус, У.К. Тарабара**

*Кафедра ядерной и медицинской физики, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина*

Амилоидные фибриллы – это высокоупорядоченные нерастворимые белковые агрегаты, которые вызывают целый ряд серьезных заболеваний, таких как болезни Альцгеймера и Паркинсона, прионные заболевания, некоторые типы системного амилоидоза и т.д. Один из наиболее эффективных подходов к детектированию амилоидных фибрилл базируется на исследовании спектрального поведения специфического флуоресцентного красителя, Тіофлавіна Т (ThT). С помощью методов молекулярного докинга и молекулярной динамики, используя программные пакеты PatchDock, FireDock, CreateFibril и GROMACS, была создана и проанализирована модель закрученной фибриллы К-пептида, который, вероятно, входит в ядро амилоидных фибрилл лизоцима. Было изучено влияние угла закручивания фибрилл на их связывание с ThT. Полученные результаты свидетельствуют о том, что специфичность ThT к закрученным фибриллам преимущественно определяется эффектами кривизны, а не аминокислотным составом фибриллярных желобков, в которых располагается молекула ThT.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** амилоидные фибриллы, Тіофлавін Т, молекулярный докінг, молекулярная динаміка, закручивание фибрилл

Amyloid fibrils are highly ordered insoluble protein aggregates which are formed in a process of one-dimensional crystallization of polypeptide chains. This class of protein self-assemblies is currently in the focus of extensive research efforts due to at least two aspects. First, the formation of amyloid fibrils and their subsequent accumulation in different tissues and organs is associated with the development of a wide range of debilitating disorders, including Parkinson's, Alzheimer's, Huntington's, Creutzfeldt-Jakob diseases, type II diabetes, bovine spongiform encephalopathy, etc. [1]. Second, amyloid fibrils are regarded as prospective nanomaterials distinguished by superior physicochemical and mechanical properties, among which are high elasticity, rigidity, thermal and chemical stability, biocompatibility, etc. [2]. Another interesting feature of amyloid fibrils involves their structural polymorphism, i.e. the ability to form various

spatial structures (helical ribbons, twisted ribbons, nanotubes). The particular fibril conformation is defined by the parameters, such as chirality, electrostatic repulsion, elastic properties and entropy penalty arising from the solvation of the side groups and backbone of polypeptide chain [3,4].

One of the most effective approaches to detecting the amyloid fibrils is based on the use of specific fluorescent dye ThT. The main advantages of this dye include dramatic (about a few orders of magnitude) increase of fluorescence intensity and shift of the excitation maximum upon fibril binding. The mode of ThT binding to amyloid fibrils depends on a number of factors, particularly, on the physicochemical characteristics of the amyloid fibers and their structural peculiarities.

The aim of the present study was to evaluate the effect of such structural parameter as fibril twisting angle on the binding of ThT to the model fibrils constructed from the K-peptide (GILQINSRW) which represents the core region of hen egg white lysozyme (HEWL) amyloid fibers [2]. To achieve this goal, the methods of molecular docking and molecular dynamics have been utilized.

## MATERIALS AND METHODS

The construction of ThT-fibril complex included several steps:

1) Design of K-peptide monomer in ABALONE on a basis of its amino acid sequence (GILQINSRW) in the extended conformation.

2) Molecular docking of the monomers using PatchDock server to produce K-peptide dimer with two antiparallel beta-strands.

3) Construction of the twisted ribbon amyloid fibrils consisting of 20  $\beta$ -strands and differing in twisting angle (0, 10, 20, 30 or 40 degrees) (Fig. 1), with the use of the computational framework of CreateFibril tool. The distances between  $\beta$ -strands were set at 5Å, which corresponds to the experimental estimate ( $\sim$ 4.7Å) [5].

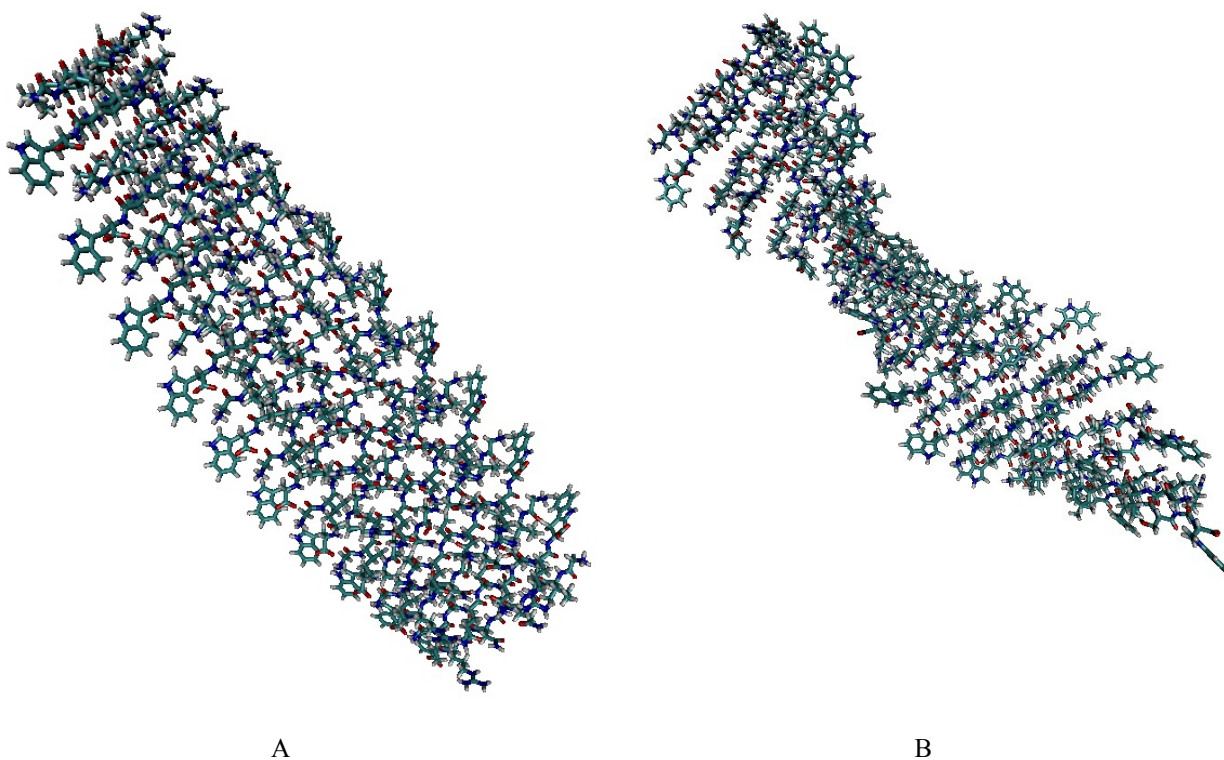


Fig. 1. The models of twisted ribbon fibrils made with CreateFibril script  
(A) Twisting angle 10 degrees, view along twisting axis. (B) Twisting angle 30 degrees, view from the side

4) Molecular docking of K-peptide with ThT using the web servers PatchDock and FireDock. Ten best structures for each twisting angle and mutation were taken for subsequent analysis. For the sake of illustration, the representative structures are given in Fig. 2.

5) Molecular dynamics simulation of ThT – fibril system over 10 ns to analyze the structure and stability of the dye-protein complex.

Given below is the brief overview of computational tools used in the present work for the analysis of the model fibrils.

### PatchDock

PatchDock is a free web server for geometrical protein-ligand docking [6]. The docking process is performed according to the one of the local shape feature matching algorithms. There are three main steps in this algorithm:



- 1) Molecular Shape Representation. The molecular surface is computed and divided into geometrical patches of different types – convex, concave and flat.
- 2) Surface Patch Matching. The patches are matched in accordance with their type: concave with convex and flat with any other one.
- 3) Filtering and Scoring. The obtained complexes are verified, so that the structures containing steric clashes of receptor atoms with ligand atoms are discarded, while the remaining structures are sorted according to the geometric score function [7].

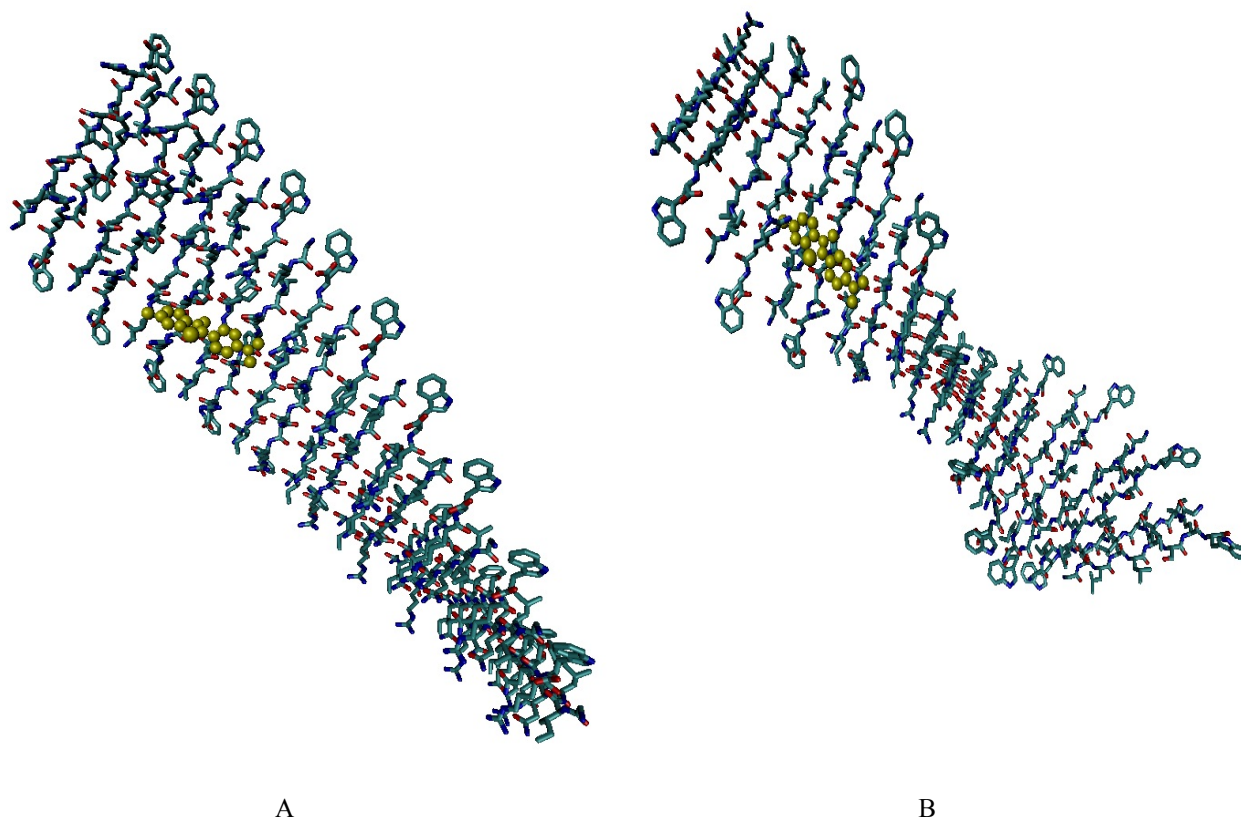


Fig. 2. ThT-fibril complex.

(A) Twisted angle 10. (B) Twisted angle 30. ThT molecule is located in the central groove QIN, perpendicular to the beta-strands.

### FireDock

FireDock web server was developed in order to refine the structures, obtained after PatchDock matching. The algorithm is based on the calculation of the binding free energy function and includes three steps:

- 1) Interface side-chain optimization (ISCO). The flexibility of side chain is modeled using the rotamers of different probability taken from Dunbrack backbone-dependent rotamer library. Then the minimization of partial energy function ( $E_{ISCO}$ ) with van der Waals repulsion ( $E_{vdW\_rep}$ ) and rotamer ( $E_{rot}$ ) terms is performed.

$$E_{ISCO}(i_r) = E_{vdW\_rep}(i_r) + KE_{rot}(i_r), \quad (1)$$

where  $i_r$  denotes rotamer  $r$  for residue  $i$ , and  $K$  is a weight of rotamer's energy term.

The expressions for  $E_{vdW\_rep}$  (for atoms  $a_i, a_j$ ) and  $E_{rot}$  are given by:

$$E_{vdW}(a_i, a_j) = \begin{cases} e_{ij}^{\min} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - 2 \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right), & \text{for } r_{ij} > 0.6\sigma_{ij} \\ e_{ij}^{\min} (A + (r_{ij} - 0.6\sigma_{ij})B), & \text{for } r_{ij} \leq 0.6\sigma_{ij} \end{cases}, \quad (2)$$

here  $e_{ij}^{\min}$  is a depth of potential well in CHARMM19 force field,  $\sigma_{ij}$  is a sum of atomic radii and  $A, B$  are empirical constants. When  $E_{vdW}$  value is positive, it corresponds to repulsive term, in the opposite case – to attractive one.

$$E_{rot} = -\log \frac{S(i, r, \phi_i, \psi_i)}{S(i, r_{ub}, \phi_i, \psi_i)}, \quad (3)$$

where  $S(i, r, \phi_i, \psi_i)$  and  $S(i, r_{ub}, \phi_i, \psi_i)$  are probabilities that the residue  $i$  with backbone angles  $\phi_i, \psi_i$  is in a conformation  $r$ , while  $r_{ub}$  means unbound residue conformation.

- 2) Rigid-body minimization. The refinement of the orientation of the ligand and receptor as rigid bodies is

performed on this step. It attempts to optimize the binding energy

$$E_{\text{RBM}} = KE_{\text{soft\_vdW\_attr}} + E_{\text{soft\_vdW\_rep}}, \quad (4)$$

where  $E_{\text{soft\_vdW\_attr}}$  and  $E_{\text{soft\_vdW\_rep}}$  are the van der Waals soft attractive and repulsive terms, respectively, introduced to avoid backbone fluctuations during the binding process, calculated using Eq. (2) but with the decreased atomic radii,  $K$  is a relative weight of attractive term. By default, this step repeats 50 times, on each of which the quasi-Newton algorithm is executed.

3) Scoring and ranking. This step is required in order to find the near-native structures and separate them from the others structures. Thus, the optimization of binding energy with full set of terms, including atomic contact energy, van der Waals interactions, partial electrostatics, hydrogen and disulfide bonds, p-stacking and aliphatic interactions, rotamer's probabilities, etc., is performed. The resulting solutions are ranked by the calculated binding score, that strongly correlates with the actual binding energy (correlation coefficient  $\sim 0.8$ ) [7,8].

### CreateFibril

The construction of a single fibril is based on the rotation of small part of fibril (1-2  $\beta$ -strands) around a fibril long axis by twisting angle  $\theta$  and its translation along this axis by a distance  $d$  Å. These steps are performed by applying the transformation matrix  $F_{\theta,d}$  to the set of atom coordinates obtained from the Protein Data Bank. The mathematical background of CreateFibril software involves the translational and rotational affine transformations which allow creating several identical copies of the fibril fragment and stacking them side-by-side, elongating thereby the fibrillar aggregate [9]. The procedure of the fibril constructing requires the following parameters: i) the number of protofilaments and their packing distance perpendicular to fibril axis,  $n$  and  $R$ , respectively; ii) the direction of fibril axis; iii) the fibril length (the number of monomers),  $r$ ; iv) the distance between  $\beta$ -strands along the fibril axis,  $d$ ; v) the rotation angle of amyloid monomers along the fibril axis (twisting angle),  $\theta$ .

The main idea of this transformation is the following. The atoms of the first peptide are translated by the distance  $d$ , Å along the fibril axis by applying the translation matrix  $T(d)$  to their coordinates. Next, a combination of translation and rotation matrixes  $O(d,p,\phi,\psi)$  is applied to transfer fibril axis (given by manually chosen point  $p$ ) to the origin of coordinates and align it along the x-axis. After that, the rotation matrix  $R_x(\theta)$  is used for rotation of the structure by the angle  $\theta$  around the x-axis. After all, the reverse procedure  $O^{-1}(d,p,\phi,\psi)$  is performed in order to bring the whole protein molecule in an initial position. These steps can be expressed by the following expression:

$$F_{\theta,d} = O^{-1}(d,p,\phi,\psi) * R_x(\theta) * O(d,p,\phi,\psi), \quad (5)$$

where  $\phi$  and  $\psi$  are the angles by which one needs to rotate fibril axis in order to align it with the x axis. Finally,  $R_x(\theta)$  is given by:

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

### Molecular dynamics simulations

The molecular dynamic simulation of ThT-fibril complex with zero twisting angle was performed using the GROMACS software (version 5.1) with the CHARMM36 force field. The quantum-chemical calculations in R.E.D. Server web interface were made to generate the topology of ThT molecule. In order to neutralize a positive charge of ThT molecule one Cl ion was added. The simulation was performed at physiological temperature 310K in a cubic box filled with TIP3 water model during 10 ns.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Molecular docking studies

The first of the study involves the construction of the model amyloid fibrils of lysozyme, one of the amyloidogenic proteins, that in a human organism performs antitumor, antimicrobial and bactericidal functions [10]. It was reported that accumulation of the amyloid fibrils from the mutant forms of human lysozyme (mutations I56T, D67H, W64R), which represents the structural analogue of hen egg white lysozyme (HEWL), gives rise to such severe disorder as hereditary non-neuropathic systemic amyloidosis [11]. The central part of lysozyme amyloid fibrils has been hypothesized to be represented by the K-peptide (GILQINSRW), containing the amino acid residues 54-62 of HEWL [2]. For this reason, this peptide was used here for the construction of the model amyloid fibrils with different twisting angles using the CreateFibril software.

At the next step of the study, the model fibrils from the K-peptide were docked with ThT. The binding of ThT to

the  $\beta$ -sheets, abundant in amyloid fibrils, is followed by characteristic 120 nm red shift of its excitation spectrum up to 450 nm, resulting in a fluorescence maximum at 482 nm. This unique property makes ThT an amyloid-specific probe [12]. One explanation for such specificity of ThT involves its peculiar location in amyloids. It has been proposed that ThT binds to fibrils via insertion into the channels (or grooves) formed between every other row of side chains, with the dye long axis being parallel to the fibril axis [2]. This results in a significant restriction of the dye mobility, and, as a consequence, the enhancement of its fluorescence by the orders of magnitude. It is supposed that specific accommodation of ThT within the amyloid fibril originates from the unique structure of this dye. Three main segments may be identified in the ThT structure: a benzothiazole ring (I), a benzene ring (II), and a dimethylamino group (III) (Fig. 3). It was shown, that photophysical properties of ThT strongly depend on the angle  $\varphi$  between the planes in which segments I and II locate [13].

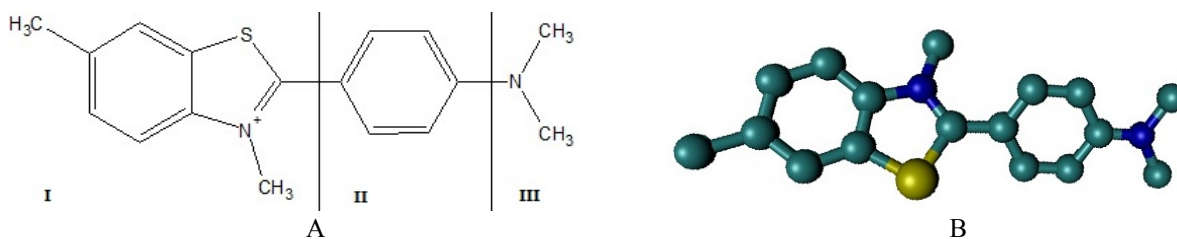


Fig. 3. The structure of Thioflavin T

- (A) There are three molecular segments: benzothiazole ring (I), benzene ring (II), and dimethylamino group (III)  
(B) 3D model of ThT

Table

The binding energies characterizing the complexes between Thioflavin T and twisted ribbon model fibrils differing in their twisting angle and the composition of the central groove

Twisting angle	Binding energy, kcal/mol					
	Without mutation		I6E		I6K	
	QIN	GIL	QEN	GIL	QKN	GIL
0	-20.92	-25.27	-30.51	-27.24	-23.11	-38.17
10	-22.48	-	-40.15	-7.37	-14.71	-6.31
20	-14.58	-	-12.95	-	-26.47	-
30	-18.59	-	-15.30	-	-23.83	-
40	-10.28	-	-14.87	-	-14.87	-
Twisting angle	Binding energy, kcal/mol					
	I6F		I6K		I6L	
	QFN	GIL	QKN	GIL	QLN	GIL
0	-25.90	-24.37	-23.11	-38.17	-13.22	-13.48
10	-27.09	-7.73	-14.71	-6.31	-39.03	-3.94
20	-9.17	-	-26.47	-	-15.57	-
30	-11.09	-	-23.83	-	-12.87	-
40	-11.29	-	-14.87	-	-9.097	-

The quantum-chemical calculations showed that the most energetically favorable conformation of ThT corresponds to the angles  $\varphi = 37^\circ, 145^\circ, 217^\circ, 325^\circ$ . These states are separated by rather low ( $700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , depending on a calculation method) energy barriers at  $\varphi = 90^\circ, 180^\circ$ . In addition, each of the structural segments carries different partial charge for various values of  $\varphi$ . Thus, both photon excitation and the change of the torsion angle  $\varphi$  lead to the redistribution of the electron density between the segment I and segments II + III of the ThT molecule [12].

The molecular docking analysis showed that in the untwisted amyloid fibrils (twisting angle equals  $0^\circ$ ) there are two preferable binding sites for ThT – the grooves, embracing the the residues GIL and QIN, with the binding energies  $\sim -25$  kcal/mol and  $\sim -21$  kcal/mol, respectively (Table). In turn, in the fibrils with twisting angles  $10, 20, 30$  and  $40^\circ$ , ThT tends to locate within QIN groove. For amyloid fibril of twisted configuration, the curvature at any point is given by:

$$\kappa = \frac{d}{d^2 + (P/2\pi)^2}, \quad (7)$$

where  $P$  is a pitch,  $d$  is a distance from the center of twisting ribbon. This equation assumes that in the center of the fibril (where  $d=0$ ), the curvature of the protein fibrillar aggregate equals to zero. These considerations point to the scenario, according to which ThT molecule prefers the binding site for the minimal curvature. The free energies of ThT-fibril association for every protein polymorph are summarized in Table. The obtained results strongly suggest that curvature effects play crucial role in determining the mode of ThT interactions with the twisted fibrillar assemblies. To verify this assumption, we examined the association of ThT with several mutants of K-peptide. The mutations involved

the substitution of nonpolar isoleucine residue by the amino acids with different physicochemical properties – positively charged lysine, negatively charged glutamic acid, nonpolar leucine and aromatic phenylalanine (I6K, I6E, I6L, I6F). The comparison of the molecular docking results shows that the above mutations do not markedly affect ThT – fibril binding mode. For each of the examined fibrillar configurations ThT prefers the central groove for where the curvature of the fibril is minimal. Obviously, the chemical nature of the amino acid residues constituting the groove plays a less important role in the process of ThT – fibril association.

### Molecular dynamics simulations

In order to obtain a more detailed information about ThT association with amyloid fibrils we performed the molecular dynamics simulation of ThT – fibril complexes. The complex of ThT with the amyloid fibrils constructed from wild-type K-peptide in untwisted configuration was chosen as an input structure for simulation. The initial structure of ThT – fibril complex is represented in Fig. 4A. As illustrated in Fig. 4B, the molecular dynamics simulations over 10 ns led to the structural modifications of the dye-protein complex. Specifically, it is clearly seen that the fibril changes its initial conformation to the twisted and slightly bended configuration. Along with this, ThT molecule was moved from its initial binding site to the edge of the fibril.

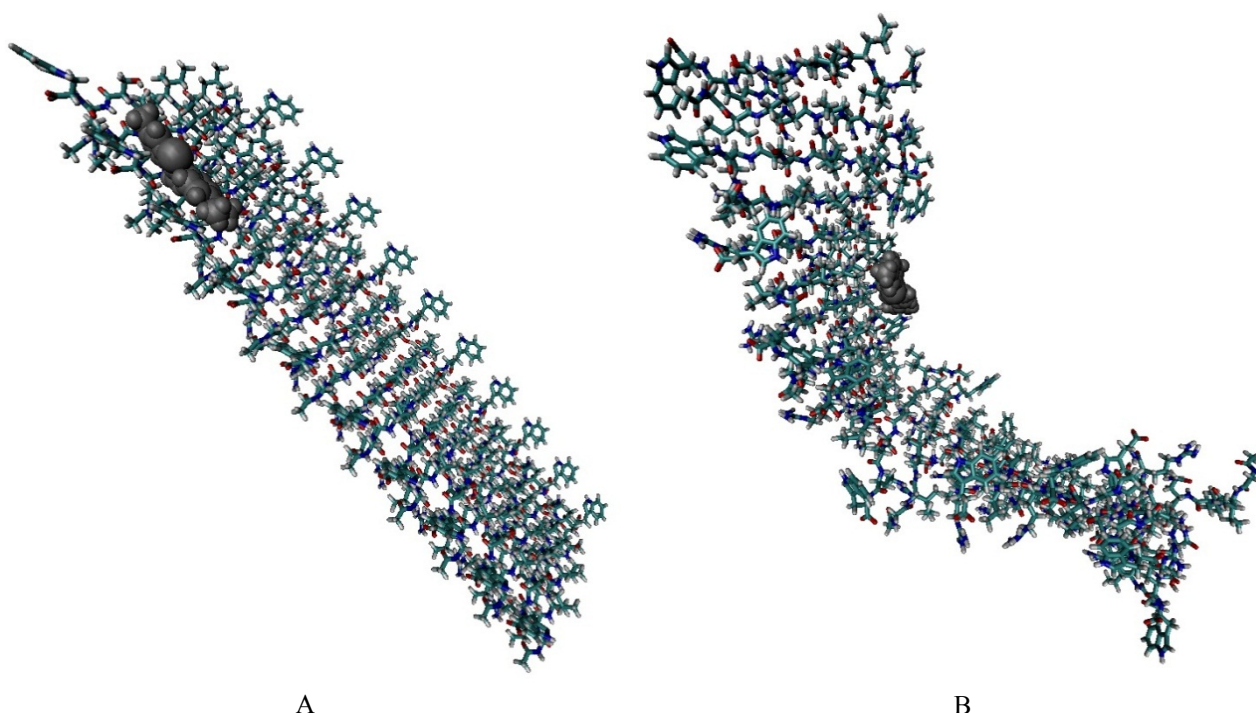


Fig. 4. ThT-fibril complex before (A) and after (B) the MD simulation run

The distortion of fibril can be explained by the hydrophobic interaction between the non-polar side chains.

The observed twisting and bending of the fibril structure may arise from the tendency of the fibril to minimize the unfavorable contacts of nonpolar amino acid residues with the solvent. Such kind of structural rearrangement is accompanied by the increase of fibril curvature. Since the molecular docking results showed that ThT prefers the regions with minimal curvature, one may suggest that the twisting and bending of the fibril occurring during the MD simulation reduce the dye affinity for the fibrillar assemblies, which manifests itself in the relocation of ThT molecule closer to the fibril edge. However, this assumption requires further verification.

### CONCLUSIONS

- 1) Based on different computational approaches (ABALONE, PatchDock, FireDock and CreateFibril), the twisted ribbon fibrils from the K-peptide, constituting the core of amyloid fibrils of hen egg white lysozyme, have been designed.
- 2) Using the molecular docking method the complexes of Thioflavin T with the K-peptide fibrillar polymorphs differing in their twisting angles have been analyzed and the preferable sites of dye binding have been identified. It was shown that the curvature effects rather than amino acid composition of the grooves determine the preference of Thioflavin T to the central region of the fibril.
- 3) The molecular dynamics simulation of Thioflavin T – fibril complexes over 10 ns revealed the structural rearrangement of the untwisted fibril towards the twisted and slightly bended configuration, coupled with the relocation of the dye molecule closer to the fibril edge in the course of simulation.

#### REFERENCES

1. Pham C.L.L., Kwan A.H., Sunde M. Functional amyloid: widespread in nature, diverse in purpose // *Essays Biochem.* – 2014. – Vol. 56. – P. 207-219.
2. Tokunaga Y., Sakakibara Y., Kamada Y., Watanabe K., Sugimoto Y. Analysis of core region from egg white lysozyme forming amyloid fibrils // *Int. J. Biol. Sci.* – 2013. - Vol. 9. – P. 219-227.
3. Aggeli A., Nyrkova I.A., Bell M., Harding R., Carrick L., McLeish T. C. B., Semenov A. N., Boden N. Hierarchical self-assembly of chiral rod-like molecules as a model for peptide  $\beta$ -sheet tapes, ribbons, fibrils, and fibers // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2001. – Vol. 98. – P. 11857-11862.
4. Adamcik J., Mezzenga R. Adjustable twisting periodic pitch of amyloid fibrils // *Soft Matter.* – 2011. – Vol. 7. – P. 5437-5443.
5. Nelson R., Eisenberg D. Recent atomic models of amyloid fibril structure // *Curr. Opinion in Struct. Bio.* – 2006. – Vol. 16. – P. 260-265.
6. Schneidman-Duhovny D., Inbar Y., Nussinov R., Wolfson H.J. PatchDock and SymmDock: servers for rigid and symmetric docking // *Nuc. Acids Res.* – 2005. – Vol. 33. – P. 363-367.
7. Duhovny D., Nussinov R., Wolfson H.J. Efficient Unbound Docking of Rigid Molecules // In Gusfield et al., Ed. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Workshop on Algorithms in Bioinformatics (WABI)*, pp. 185-200, Springer Verlag, 2002
8. Andrusier N., Nussinov R., Wolfson H.J. FireDock: Fast interaction refinement in molecular docking // *Proteins.* – 2007. – Vol. 69. – P. 139-159.
9. Felice F.G., Vieira M.N.N., Meirelles M.N.L., Morozova-roche L.A., Dobson C.M., Ferreira S.T. Formation of amyloid aggregates from human lysozyme and its disease-associated variants using hydrostatic pressure // *FASEB J.* – 2004. – Vol. 18. – P. 1099-1101.
10. Ibrahim H., Thomas U., Pellegrini A. A helix-loop-helix peptide at the upper lip of the active site cleft of lysozyme confers potent antimicrobial activity with membrane permeabilization action // *J. Biol. Chem.* – 2001. – Vol. 276. – P. 43767-43774.
11. Frare E., Mossuto M., Polverino de Lauro P., Dumoulin M., Dobson C., Fontana A. Identification of the core structure of lysozyme amyloid fibrils by proteolysis // *J. Mol. Biol.* – 2006. – Vol. 361. – P. 551-561.
12. Voropai E.S., Samtsov M.P., Kaplevskii K.N., Maskevich A.A., Stepuro V.I., Povarova O.I., Kuznetsova I.M., Turoverov K.K., Fink A.L., Uverskiid V.N. Spectral properties of thioflavin T and its complexes with amyloid fibrils // *J. of App. Spectroscopy.* – 2003. – Vol. 70(6). – P. 868-874.
13. Stsiapura V.I., Maskevich A.A., Kuzmitsky V.A., Turoverov K.K., Kuznetsova I.M. Computational study of thioflavin T torsional relaxation in the excited state // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111. – P. 4829-4835.

PACS: 29.20.db, 29.27.Bd, 29.27.Fh

**INJECTION EFFICIENCY IN COMPTON RING NESTOR****P.I. Gladkikh, A.A. Kalamaiko, I.M. Karnaukhov, A.O. Mytsykov, A.Y. Zelinsky***National Scientific Center Kharkov Institute of Physics and Technology**1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine**E-mail: [kalamaiko@kipt.kharkiv.ua](mailto:kalamaiko@kipt.kharkiv.ua)*

Received 5 August, 2017; accepted 1 October, 2017

NESTOR is the hard X-ray source that is under commissioning at NSC KIPT. NESTOR based on the Compton scattering of laser photons on relativistic electrons. The structure of the facility can be represented as the following components: a linear accelerator, a transport channel, a storage ring, and a laser-optical system. Electrons are stored in the storage ring for energy of 40-200 MeV. Inevitable alignment errors of magnetic elements are strongly effect on the beam dynamics in the storage ring. These errors lead to a shift of the equilibrium orbit relative to the ideal one. Significant shift of the equilibrium orbit could lead to loss of the beam on physical apertures. Transverse sizes of electron and laser beams are only few tens of microns at the interaction point. The shift of electron beam at the interaction point could greatly complicate the operation adjustment of storage ring without sufficient beam position diagnostic system. This article presents the simulation results of the efficiency of electron beam accumulation in the NESTOR storage ring. Also, this article is devoted to electron beam dynamics due to alignment errors of magnetic element in the ring.

**KEYWORDS:** Compton scattering, storage ring, alignment error, beam dynamics simulation, injection efficiency**ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНЖЕКЦІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ГЕНЕРАТОР НЕСТОР****П.І. Гладких, А.А. Каламайко, І.М. Карнаухов, А.О. Мициков, А.Ю. Зелінський***Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»**61108, Україна, м.Харків, вул Академічна, 1*

В ННЦ ХФТІ споруджується джерело жорсткого випромінювання «НЕСТОР», що базується на комптонівському розсіюванні лазерних фотонів на релятивістських електронах. Структурно джерело може бути представлено у вигляді наступних компонентів: лінійний прискорювач, канал транспортування, накопичувальне кільце, лазерно-оптична система. Електрони накопичуються в кільці на енергію 40-200 МеВ. Неминучі помилки юстирування магнітних елементів сильно впливають на динаміку електронного пучка в накопичувальному кільці, приводячи до зміщення положення рівноважної орбіти щодо ідеальної. Значні зміщення рівноважної орбіти можуть призводити до втрати пучка на фізичних апертурах накопичувача. Поперечні розміри електронного та лазерного пучків в точці зустрічі складають всього кілька десятків мікрон. Зміщення положення електронного пучка в точці взаємодії може сильно ускладнити настройку роботи джерела жорсткого випромінювання через фактичну відсутність належної системи індикації положення пучка. В даній статті наведені результати моделювання ефективності накопичення електронного пучка в накопичувачі НЕСТОР, а також розглядається вплив помилок юстирування магнітних елементів на його динаміку.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** комптонівське розсіювання, накопичувальне кільце, помилки юстування, моделювання динаміки пучка, ефективність інжекції**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ГЕНЕРАТОР НЕСТОР****П.И. Гладких, А.А. Каламайко, И.М. Карнаухов, А.О. Мьциков, А.Ю. Зелинский***Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»**61108, Украина, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

В ННЦ ХФТИ сооружается источник жесткого излучения «НЕСТОР», основанный на комптоновском рассеянии лазерных фотонов на релятивистских электронах. Структурно установка может быть представлена в виде следующих компонентов: линейный ускоритель, канал транспортировки, накопительное кольцо, лазерно-оптическая система. Электроны накапливаются в кольце на энергию 40-200 МэВ. Неизбежные ошибки юстировки магнитных элементов сильно влияют на динамику электронного пучка в накопительном кольце, приводя к смещению положения равновесной орбиты относительно идеальной. Значительные смещения равновесной орбиты могут приводить к потере пучка на физических апертурах накопителя. Поперечные размеры электронного и лазерного пучков в точке встречи составляют всего несколько десятков микрон. Смещение положения электронного пучка в точке взаимодействия может сильно осложнить настройку работы источника жесткого излучения из-за фактического отсутствия должной системы индикации положения пучка. В данной статье приведены результаты моделирования эффективности накопления электронного пучка в накопителе НЕСТОР, а также рассмотрено влияние ошибок юстировки магнитных элементов на его динамику.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** комптоновское рассеяние, накопительное кольцо, ошибки юстировки, моделирование динамики пучка, эффективность инжекции

Идея генерации высокоэнергетичных фотонов на основе обратного комптоновского рассеяния была предложена в 1951 - 52 Х. Мотцем [1] и К. Ландкером [2]. После, метод обратного комптоновского рассеяния был развит в 1963 году Ф.Р. Арутюняном и В.А. Туманяном [3], а также независимо К.М. Мильбурном [4]. Но возможности ускорительной и лазерной техники в то время не позволяли рассматривать предложенный метод для практических целей из-за очень малого сечения этого процесса.

В настоящее время, благодаря развитию ускорительной и лазерной техники открываются новые возможности в генерации жесткого излучения на основе обратного комптоновского рассеяния лазерных фотонов на релятивистских электронах. В мире уже существует несколько действующих источников жесткого излучения. Подобный источник сооружается и на Украине [5].

Цель данной работы заключается в оценке влияния ошибок юстировки магнитных элементов на динамику электронного пучка в накопителе «НЕСТОР».

### СТРУКТУРА ФОКУСИРОВКИ НАКОПИТЕЛЯ НЕСТОР

Одна из основных проблем возникающих при проектировании подобной установки – получение приемлемой интенсивности генерируемого жесткого излучения из-за крайне малого значения сечения комптоновского рассеяния  $\sigma_c \sim 6,6 \times 10^{-29} \text{ м}^2$ . При столкновении электронного и лазерного сгустков в накопителе интенсивность жесткого излучения определяется следующей формулой [6]

$$I_\gamma = L \sigma_c n_e n_\gamma n_b f_{rev}, \quad (1)$$

где  $\sigma_c$  – сечение комптоновского рассеяния,  $n_e$  – количество электронов в одном сгустке,  $n_\gamma$  – количество лазерных фотонов в одном сгустке,  $n_b$  – количество взаимодействующих электронных сгустков,  $f_{rev}$  – частота обращения электронного сгустка в накопителе,  $L$  – геометрическая функция, зависящая от поперечных и продольных размерами электронного и лазерного сгустков, а также угла столкновения:

$$L = \frac{1}{2\pi \sqrt{(\sigma_{ze}^2 + \sigma_{zl}^2)} \sqrt{(\sigma_{xe}^2 + \sigma_{xl}^2) \cos^2(\varphi/2) + (\sigma_{se}^2 + \sigma_{sl}^2) \sin^2(\varphi/2)}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{xe}$ ,  $\sigma_{xl}$ ,  $\sigma_{ze}$ ,  $\sigma_{zl}$  – среднеквадратичные поперечные размеры в точке столкновения электронного и лазерного пучков,  $\sigma_{se}$ ,  $\sigma_{sl}$  – среднеквадратичные продольные размеры электронного и лазерного сгустков,  $\varphi$  – угол столкновения электронного и лазерного пучков. Поэтому, крайне важно обеспечить минимальные размеры электронного сгустка в точке взаимодействия.

Поперечные размеры электронного сгустка в накопителе определяются следующим выражением [7]

$$\sigma_{xe,ze} = \sqrt{\varepsilon_{x,z} \beta_{x,z} + (D_{x,z} \delta)^2}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{x,z}$  – эмиттанс электронного пучка в горизонтальной (x) и вертикальной (z) плоскости,  $\beta_{x,z}$  – амплитудные функции в рассматриваемой точке,  $D_{x,z}$  – дисперсионная функция,  $\delta = \Delta p/p$  – энергетический разброс в электронном сгустке. Как следует из формулы (3), чтобы получить малые поперечные размеры электронного сгустка в точке взаимодействия необходимо обеспечить минимальное значение амплитудных функций в этой точке, кроме того, промежуток взаимодействия должен быть бездисперсионным.

На рис. 1 приведена схема накопительного кольца «НЕСТОР» [8].

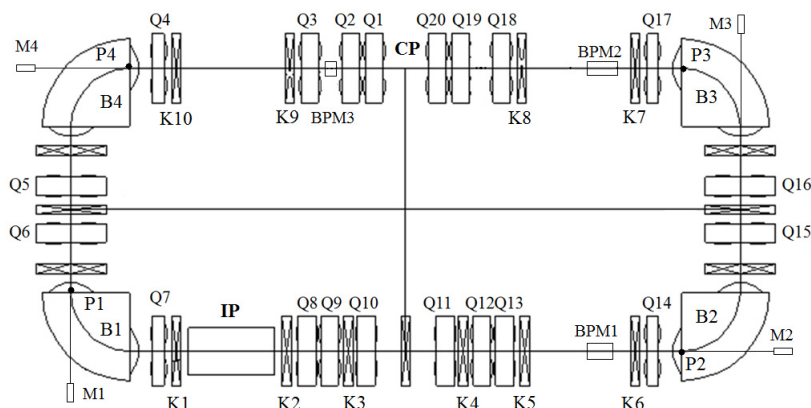


Рис.1. Схема накопительного кольца НЕСТОР

B1 – B4 – поворотные магниты, Q1 - Q20 – квадрупольные линзы, K1 - K10 – дипольные корректора, M1 – M4 – сцинтилляционные мониторы, BPM1 – BPM3 – датчики положения центра тяжести пучка, IP – точка инъекции, CP – точка взаимодействия электронного и лазерного пучков (место расположения оптического резонатора).

Периметр накопителя составляет 15,418 м. Поворотные магниты (B1 - B4) имеют радиус поворота 0,5 м, угол поворота 90°, магнитное поле на максимальной рабочей энергии электронного пучка (200 МэВ) составляет

1,3 Тл. Промежуток инжекции (B1 - B2) имеет ненулевую дисперсию  $D_x \neq 0$ . Промежуток взаимодействия (B3 - B4), содержащий оптический резонатор – бездисперсионный ( $D_x = 0$ ). Так как нет поворотов в вертикальной плоскости, вертикальная дисперсия всюду в накопителе равна нулю ( $D_z = 0$ ). Для фокусировки электронного пучка в точке взаимодействия используются четыре квадрупольных линзы (Q1 - Q4, Q17 - Q20). Такая схема фокусировки дает возможность получить минимальные значения горизонтальной (0,23 м) и вертикальной (0,21 м) амплитудных функций в точке взаимодействия. Дисперсионные и функции фокусировки накопительного кольца «NESTOP» [9] показаны на рис.2 а,б.

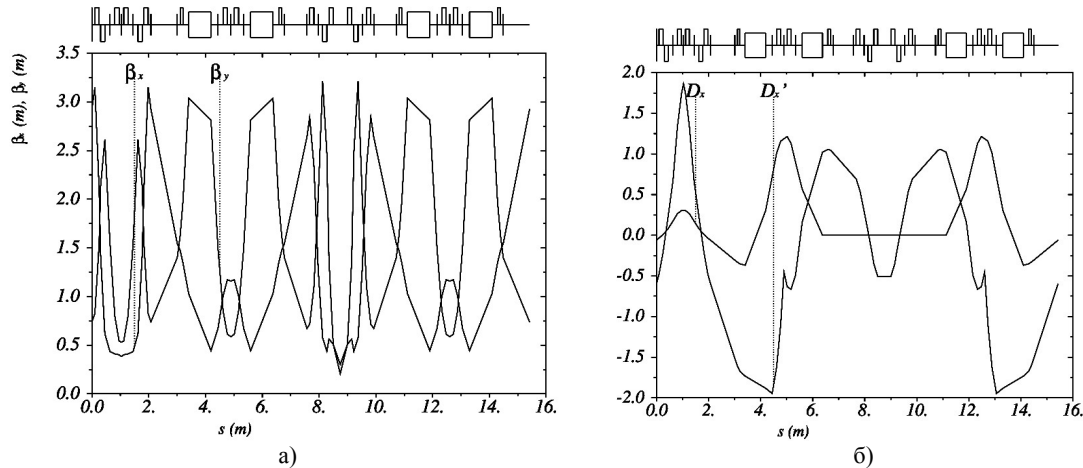


Рис.2. Функции фокусировки накопительного кольца «NESTOP»  
а) амплитудные функции, б) дисперсионные функции ( $D_x, D_x'$ )

**ОШИБКИ ЮСТИРОВКИ ЭЛЕМЕНТОВ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ**

Моделирование динамики электронного пучка проводилось с помощью программных пакетов MAD-X [10] и DeCA [11]. При моделировании влияния ошибок юстировки магнитных элементов на динамику электронного пучка задавались ошибки юстировки для 4 поворотных магнитов (B1 - B4) и для 20 квадрупольных линз (Q1 - Q20). В накопителе используется два вида квадрупольных линз: 16 квадрупольных линз с эффективной длиной 0,15 м и 4 линзы с эффективной длиной 0,1 м.

Задаваемые ошибки юстировки различны для поворотных магнитов и для разных типов квадрупольных линз. В таблицах 1 - 3 приведены ошибки юстировки магнитных элементов, которые использовались при моделировании (где dx – сдвиг в горизонтальной плоскости, dz – в вертикальной, ds – сдвиг по азимуту,  $x_s, z_s, xz$  – повороты в соответствующих плоскостях). Эти ошибки юстировки получены из оценки точности используемой методики выставок магнитных элементов [12].

Таблица 1

Ошибки юстировки для 16 квадрупольных линз с эффективной длиной 0,15 м.

Сдвиг в плоскости	Rms (мкм)	Угловой сдвиг	Rms (мрад)
dx	100	$x_s$	0,7
dz	100	$z_s$	0,7
ds	300	$xz$	1,25

Таблица 2

Ошибки юстировки для 4 квадрупольных линз с эффективной длиной 0,1 м.

Сдвиг в плоскости	Rms (мкм)	Угловой сдвиг	Rms (мрад)
dx	100	$x_s$	1
dz	100	$z_s$	1
ds	300	$xz$	1,25

Таблица 3

Ошибки юстировки для 4 поворотных магнитов.

Сдвиг в плоскости	Rms (мкм)	Угловой сдвиг	Rms (мрад)
dx	100	$x_s$	0,33
dz	100	$z_s$	0,33
ds	300	$xz$	0,20



Эти ошибки юстировки приводят к следующим среднеквадратичным отклонениям равновесной орбиты относительно идеальной (рис.3 а, б).

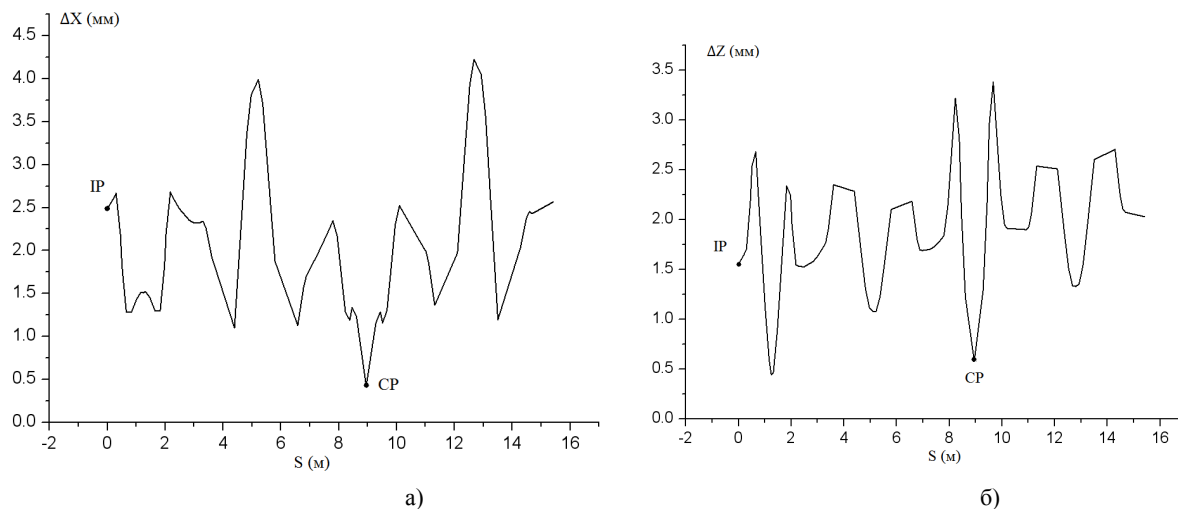
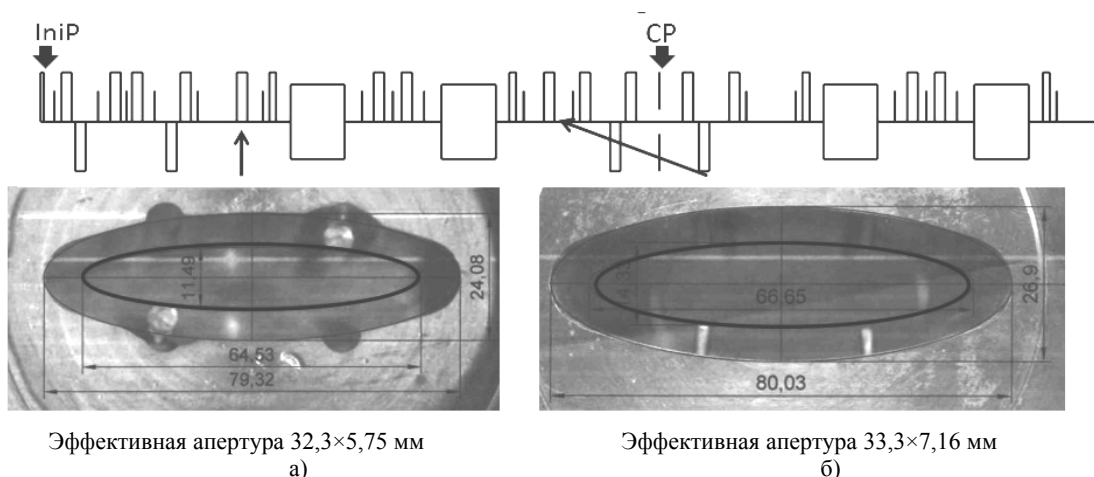


Рис.3. Среднеквадратичные отклонения равновесной орбиты пучка относительно идеальной  
 IP – точка инъекции, CP – точка взаимодействия  
 а) горизонтальная плоскость, б) вертикальная плоскость

Как можно видеть из рис. 3 а, б, среднеквадратичные отклонения положения равновесной орбиты в точке взаимодействия (CP) достигают 0,4 мм в вертикальной плоскости и 0,5 мм в горизонтальной. Среднеквадратичные поперечные размеры электронного и лазерного сгустков в этой точке составляют всего несколько десятков микрометров. Поэтому, такие смещения положения электронного пучка могут сильно осложнить настройку работы источника жесткого излучения.

Из рис. 3 видно, что в точке инъекции отклонения положения равновесной орбиты составляют 1,6 мм в вертикальной плоскости и 2,6 мм в горизонтальной. В то же время, физическая апертура ускорителя в точке инъекции составляет всего ±4 мм в вертикальной плоскости и ±20 мм в горизонтальной, что связано с конструктивными особенностями импульсного магнита системы инъекции (инфлектор). Из-за малости физической апертуры инфлектора до 65% инжектируемых частиц теряется на этом азимуте.

Кроме того, два технологических ограничения в точках установки датчиков положения пучка (BMP1 и BMP2) уменьшают эффективную физическую апертуру накопителя [14]. На этих апертурах теряется до 15% инжектируемых частиц. На рис. 4 показаны физические апертуры в местах установки датчиков положения пучка.



Эффективная апертура 32,3×5,75 мм  
 а)

Эффективная апертура 33,3×7,16 мм  
 б)

Рис.4. Физические апертуры в местах установки датчиков положения пучка  
 а) монитор положения пучка BMP1, б) монитор положения пучка BMP2

### ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНЖЕКЦИИ

Моделирование показало, что в идеальных условиях (нет смещений равновесной орбиты из-за ошибок юстировки) в кольце накапливается 85% инжектируемых частиц, остальные теряются на физических апертурах накопителя. Потери частиц связаны с тем, что параметры Твисса (они определяют ориентацию эллипса на фазовой плоскости колебаний циклической структуры) на выходе канала транспортировки не согласованы с

параметрами Твисса в точке инжекции в накопитель [13].

Частота ускоряющего ВЧ напряжения в накопительном кольце составляет 700 МГц, а в линейном ускорителе 2800 МГц. Поэтому, при инжекции будет захватываться только каждый четвертый электронный сгусток, а три других будут теряться на физических апертурах накопителя.

Эффективность транспортировки электронного пучка через канал инжекции составляет около 70%, так как между поворотными магнитами инжекционного канала размещен коллиматор для уменьшения энергетического разброса в пучке.

Если учесть все вышесказанное и взять за 100% количество электронов на выходе линейного ускорителя, то в идеальных условиях в кольце будет накапливаться около 15% частиц. Для накопления проектного тока (36 сгустков по 10 мА) при частоте инжекции 1 Гц и импульсном токе линейного ускорителя, равном 100 мА, потребуется 24 секунды.

Моделирование показало, что в 50% случаев при используемой системе юстировки магнитных элементов можно добиться накопления электронного пучка без коррекции равновесной орбиты. В случае если накопления не происходит, необходимы алгоритмы проводки первого оборота.

Для успешной коррекции равновесной орбиты на каждое бетатронное колебание в соответствующей плоскости должно приходиться четыре датчика положения пучка [14]. Частоты бетатронных колебаний накопителя «NESTOR» равны 3,13 в горизонтальной плоскости и 1,78 в вертикальной. Другими словами, для качественной коррекции равновесной орбиты необходимо 12 датчиков в горизонтальной плоскости и 7 в вертикальной.

### ВЫВОДЫ

Моделирование показало, что в 50% случаев при используемой системе юстировки магнитных элементов можно добиться накопления электронного пучка без использования каких-либо дополнительных алгоритмов. В случае если накопления не происходит, необходимо использовать специальные алгоритмы проводки первого оборота и накопления. Оценки показывают, что для качественной коррекции равновесной орбиты необходимо иметь 12 датчиков положения пучка в горизонтальной плоскости и 7 в вертикальной.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Motz H. Applications of the radiation from fast electron beams // *Journal of Apply Physics*. – 1951. – Vol. 22. – No. 527. – P. 527-531.
2. Landecker K. Possibility of frequency multiplication and wave amplification by means of some relativistic effects // *Physical Review*. – 1952. – Vol. 86. – No.6. — P. 852-855.
3. Artumanyan F., Tumanyan V. Compton effect on relativistic electrons and the possibility of generation of hard radiation // *JETP*. – 1963. – Vol. 44. – P. 2101.
4. Milburn R. // Thomson Scattering of Optical Radiation from an Electron Beam // *Physical Review Letters*. – 1963. – Vol. 10. – P. 75.
5. Gladkikh P., Karnaukhov I. et. al. Physical Grounding H-100M // Internal report of NSC KIPT. – 1998. – P. 7-30.
6. Telnov V. Principles of photon colliders // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1995. – Vol. 355. – P. 3-18.
7. Zelinsky A., Shcherbakov A. et al. The Kharkov X-ray generator facility NESTOR // *Proceedings of IPAC*. – 2013. – P. 2253-2255.
8. Gladkikh P., Karnaukhov I. et al. The start of X-ray generator NESTOR commissioning // *VANT*. – 2013. – Vol. 6(88). – P. 20-23.
9. Zelinsky A., Kalamaiko A. et al. The First Results of the NESTOR Commissioning NESTOR // *Proceedings of IPAC*. – 2013. – P. 225–227.
10. Iselin F.C. The MAD Program. Physical Methods Manual // CERN/SL. – 1992
11. Gladkikh P., Strelkov M., Zelinsky A. The Application Package DECA for Calculating Cyclic Accelerators // *Proceedings of PAC-93*. – 1993. – P. 194–196.
12. Drebot I., Karnaukhov I., et al. Survey and alignment strategy for compton x-ray generator NESTOR // *Proceedings of IPAC-2010*. – 2010. – P. 4053–4055.
13. Zelinsky A., Kalamaiko A. et al. Simulation of the beam dynamics due to alignment error of magnetic elements in the Nestor ring // *Proceedings of XIV conference on high energy physics, nuclear physics and accelerators*. – 2016. – P. 62.
14. Dinev D. Closed orbit correction in synchrotrons // *Physics of elementary particles and nuclear physics*. – 1997. - Vol. 4(28). – P. 1013–1060.

PACS: 81.70.-q; 29.25.Dz; 29.30.Hs; 06.20.Dk

## RESEARCHES OF THE PROPERTIES OF MATERIALS USED FOR PROTECTION FROM NEUTRON RADIATION USING BONNER SPHERE SPECTROMETER WITH A $^3\text{He}$ -COUNTER

V.B. Ivanskyi<sup>1</sup>, O.N. Letuchyy<sup>1</sup>, A.N. Orobinskyi<sup>1</sup>, V.E. Ostrovskykh<sup>2</sup>, H.V. Siroko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Scientific Centre «Institute of Metrology»  
42, Mironosickaya Str., Kharkov, 61002, Ukraine

<sup>2</sup>Industrial and commercial private enterprise «OST»  
82, Ak. Pavlova Str., Kharkov, 61038, Ukraine

E-mail: [orobin61@gmail.com](mailto:orobin61@gmail.com)

Received 8 September, 2017; accepted 7 October, 2017

The energy and pulse height spectrums after passage of neutron radiation through samples of materials most often used to protect against neutron radiation (paraffin, paraffin with boric acid, paraffin with boric acid and lead, polyethylene, polyethylene with boron and boron carbide) are measured using a PuBe neutron source using a NEMUS spectrometer on Bonner spheres with  $^3\text{He}$  -counter. The values of linear attenuation coefficients and neutron relaxation lengths in these materials, neutron spectra for these materials are given. The percentage of neutrons in the energy subbands is determined according to the radiation weighting factor. The neutron flux density, the ambient dose equivalent power, the absorbed dose rate in the neutron radiation air, the transition coefficients from the neutron fluence to the ambient dose equivalent and average neutron radiation energy are measured. Calculation of energy spectrum, basic characteristics of neutron radiation and extended uncertainties is performed by the MAXED (maximum entropy and deconvolution), applying the Bayes theorem, method using the UMG\_3.3 software.

**KEY WORDS:** protection from neutron radiation, linear neutron attenuation coefficient, neutron relaxation length in the material, neutron radiation spectrum, neutron flux density, ambient dose rate equivalent, absorbed dose rate, NEMUS spectrometer on Bonner spheres,  $^3\text{He}$  neutron counter, Bayes theorem, MAXED method.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ, ЯКІ ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД НЕЙТРОННОГО ВИПРОМІНЕННЯ, ЗА ДОПОМОГОЮ СПЕКТРОМЕТРА НА СФЕРАХ БОННЕРА З $^3\text{He}$ -ЛІЧИЛЬНИКОМ

В.Б. Іванський<sup>1</sup>, О.М. Летучий<sup>1</sup>, А.М. Оробінський<sup>1</sup>, В.Є. Островських<sup>2</sup>, Г.В. Сіроко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний науковий центр «Інститут метрології»  
42, вул. Мירוносицька, м. Харків, 61002, Україна

<sup>2</sup>Виробниче-комерційне приватне підприємство «ОСТ»  
82, вул. Ак. Павлова, м. Харків, 61038, Україна

Виміряні енергетичні та амплітудно-імпульсні спектри після проходження нейтронного випромінювання крізь зразки матеріалів, які найбільш часто застосовуються для захисту від нейтронного випромінювання (парафін, парафін з борною кислотою, парафін з борною кислотою та свинцем, поліетилен, поліетилен з бором та карбід бору) при використанні PuBe джерела нейтронів за допомогою спектрометра NEMUS на сферах Боннера з  $^3\text{He}$ -лічильником. Наведено значення лінійних коефіцієнтів ослаблення і довжин релаксації нейтронів в цих матеріалах, спектри нейтронів за даними матеріалами. Визначено відсоткове співвідношення нейтронів в піддіапазонах енергій згідно радіаційному зважуючому фактору. Виміряні густина потоку нейтронів, потужність амбієнтного еквівалента дози, потужність поглинутої дози в повітрі нейтронного випромінювання, коефіцієнти переходу від флюенса нейтронного випромінювання до еквівалентної дози і середні енергії спектрів. Розрахунок енергетичних спектрів, основних характеристик нейтронного випромінювання та розширених невизначеностей виконано методом MAXED (максимальної ентропії та деконволюції), застосовуючи теорему Байєса, за допомогою програмного забезпечення UMG\_3.3.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** захист від нейтронного випромінювання, лінійний коефіцієнт ослаблення нейтронів, довжина релаксації нейтронів у матеріалі, спектр нейтронного випромінювання, густина потоку нейтронів, потужність амбієнтного еквівалента дози, потужність поглинутої дози, спектрометр NEMUS на сферах Боннера,  $^3\text{He}$ -лічильник нейтронів, теорема Байєса, метод MAXED

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОМЕТРА НА СФЕРАХ БОННЕРА С $^3\text{He}$ -СЧЕТЧИКОМ

В.Б. Иванский<sup>1</sup>, А.Н. Летучий<sup>1</sup>, А.Н. Оробинский<sup>1</sup>, В.Е. Островских<sup>2</sup>, Г.В. Сироко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Институт метрологии»  
42, ул. Мироносицкая, г. Харьков, 61002, Украина

<sup>2</sup>Производственно-коммерческое частное предприятие «ОСТ»  
82, ул. Ак. Павлова, г. Харьков, 61038, Украина

Измерены энергетические и амплитудно-импульсные спектры после прохождения нейтронного излучения через образцы материалов, которые наиболее часто применяются для защиты от нейтронного излучения (парафин, парафин с борной кислотой, парафин с борной кислотой и свинцом, полиэтилен, полиэтилен с бором и карбид бора) при использовании PuBe источника нейтронов с помощью спектрометра NEMUS на сферах Боннера с  $^3\text{He}$ -счетчиком. Приведены значения линейных коэффициентов ослабления и длин релаксации нейтронов в этих материалах, спектры нейтронов после прохождения излучения через данные образцы. Определено процентное соотношение нейтронов в поддиапазонах энергий согласно радиационному взвешивающему фактору. Измерены плотность потока нейтронов, мощность амбиентного эквивалента дозы, мощность поглощенной дозы в воздухе нейтронного излучения, коэффициенты перехода от флюенса нейтронного

излучения к AMBIENTному эквиваленту дозы и средние энергии спектров. Расчет энергетических спектров, основных характеристик нейтронного излучения и расширенных неопределенностей выполнен методом MAXED (максимальной энтропии и деконволюции), применяя теорему Байеса, при помощи программного обеспечения UMG\_3.3.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** защита от нейтронного излучения, линейный коэффициент ослабления нейтронов, длина релаксации нейтронов в материале, спектр нейтронного излучения, плотность потока нейтронов, мощность AMBIENTного эквивалента дозы, мощность поглощенной дозы, спектрометр NEMUS на сферах Боннера,  $^3\text{He}$ -счетчик нейтронов, теорема Байеса, метод MAXED

Актуальность данной работы состоит в обеспечении защиты от нейтронного излучения при хранении и транспортировании источников нейтронов.

В данной работе проведены исследования свойств материалов, применяемых для защиты от нейтронного излучения, с целью:

- измерения линейного коэффициента ослабления или длины релаксации нейтронов в материале;
- измерения спектров нейтронного излучения;
- определения процентного соотношения нейтронов в поддиапазонах энергий согласно радиационному взвешивающему фактору;
- измерения плотности потока нейтронов (ППН), мощности AMBIENTного эквивалента дозы (МАЭД), мощности поглощенной дозы (МПД) в воздухе нейтронного излучения, коэффициента перехода от флюенса нейтронного излучения к AMBIENTному эквиваленту дозы (АЭД) и средней энергии спектра.

Исследования проведены с помощью спектрометра NEMUS на сферах Боннера [1], разработанного в Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, Germany, с пропорциональным  $^3\text{He}$ -счетчиком нейтронов SP9 производства фирмы «Centronic Ltd», UK.

Расчет спектров выполнен методом MAXED (максимальной энтропии и деконволюции) [2, 3], применяя теорему Байеса [4].

В известной нам литературе [5 – 8] отсутствует информация о спектрах нейтронного излучения PuBe источника, прошедшего через материалы, применяемые для защиты от данного излучения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структурная схема установки для исследования свойств материалов, применяемых для защиты от нейтронного излучения, приведена на рис. 1.

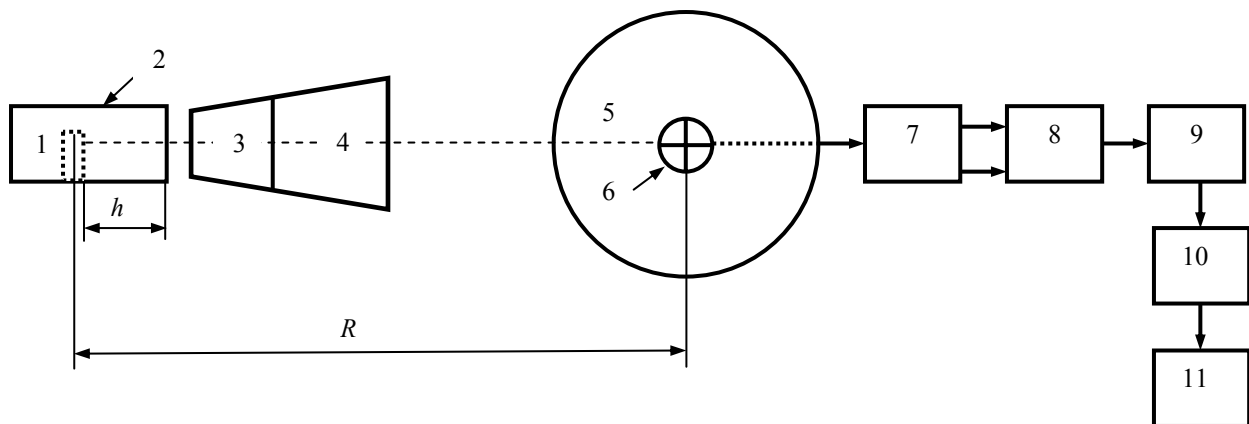


Рис. 1. Структурная схема установки для исследования.

1 – источник нейтронного излучения;

2 – исследуемый образец;

3 – часть теневого конуса из стали;

4 – часть теневого конуса из полиэтилена.

**Спектрометр NEMUS на сферах Боннера:**

5 – сфера из чистого полиэтилена, применяется 10 сфер: 3W0 ( $d = 3''$ ); 3W5 ( $d = 3,5''$ ); 4W0 ( $d = 4''$ ); 4W5 ( $d = 4,5''$ ); 5W0 ( $d = 5''$ ); 6W0 ( $d = 6''$ ); 7W0 ( $d = 7''$ ); 8W0 ( $d = 8''$ ); 10W0 ( $d = 10''$ ) и 12W0 ( $d = 12''$ );  $d$  – диаметр сферы;

6 – счетчик SP9 (диаметр – 32 мм) без сферы – 0W0iso (iso – изотропный, 0) (" – дюйм);

7 – универсальный аналоговый спектрометр AIOSAP-02;

8 – аналого-цифровой преобразователь АЦП FAST 7070;

9 – webMATE: Ethernet мультисканальный анализатор (MCA);

10 – NETGEAR FS108P: свич Ethernet;

11 – персональный компьютер с программным обеспечением для измерения спектра нейтронного излучения webMATE [9] совместно с winTMCA32 [10] и для его расчета UMG\_3.3 [11, 12];

$h$  – толщина исследуемого образца;

$R = 162$  см – расстояние между геометрическими центрами источника и счетчика SP9.

Образцы исследуемых материалов, которые наиболее часто применяются для защиты от нейтронного излучения [5 – 8], приведены в таблице 1. Форма образцов выбрана в виде параллелепипеда (длина –  $\approx 120$  мм, высота –  $\approx 80$  мм, ширина –  $\approx 60$  мм), в котором размещен источник нейтронного излучения (рис. 1).

Таблица 1.

Образцы исследуемых материалов						
Образец	1А	2А	3А	4А	5А	6А
Материал	парафин	парафин + борная кислота (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 50 % масс.)	парафин + борная кислота + свинец (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 50 %, Pb – 5 % масс.)	полиэтилен высокого давления (ПВД)	ПВД+бор (В – 3 % масс.)	карбид бора
Химическая формула	H-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -H, 18 ≤ n ≤ 35	–	–	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	–	B <sub>4</sub> C

В качестве источника нейтронного излучения выбран PuBe источник типа ИБН-9 (поток нейтронов в телесный угол  $4\pi$  ср –  $B = 3,47 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>; высота – 39 мм, диаметр – 29 мм).

Чтобы учитывать рассеянное нейтронное излучение при измерениях, применяют теневой конус (далее – по тексту конус) (рис. 1) [13, 14].

Плотность потока нейтронов от источника (рис. 1) вычислим по формуле

$$\varphi = \varphi_{\Sigma} - \varphi_K, \tag{1}$$

где  $\varphi_{\Sigma}$  – суммарная плотность потока нейтронов, включая рассеянное излучение (без конуса);

$\varphi_K$  – плотность потока нейтронов за счет рассеянного излучения (с конусом).

При измерении спектров нейтронного излучения с помощью спектрометра NEMUS на сферах Боннера применяем три конуса, размеры которых приведены в [13, 14].

Измерение спектра выполняется в три этапа [13]:

- измерение амплитудно-импульсных спектров (АИС);
- обработка результатов измерений АИС;
- расчет спектра нейтронного излучения методом MAXED, применяя теорему Байеса.

Скорость счета импульсов от источника нейтронов без учета рассеянного излучения согласно (1) вычислим по формуле

$$n_k = n_{\Sigma k} - n_{Kk}, \tag{2}$$

где  $n_{\Sigma k}$  и  $n_{Kk}$  – измеренные скорости счета импульсов без конуса и с конусом.

В для  $k$ -сферы справедливо выражение [15]:

$$n_k + \varepsilon_k = \sum_{i=1}^n R_{ki} \cdot \varphi_i, \tag{3}$$

где  $\varepsilon_k = n_{kC} - n_k$ ;

$n_{kC} = \sum_{i=1}^n R_{ki} \cdot \varphi_i$  и  $n_{kC}^{DS} = \sum_{i=1}^n R_{ki} \cdot \varphi_i^{DS}$  – рассчитанное значение скорости счета импульсов для

измеренного ( $\varphi_i$ ) и начального ( $\varphi_i^{DS}$ , Default Spectrum – DS) спектра  $k$ -сферы, соответственно;

$R_{ki}$  – функция отклика (Response Function – RF) [16];

$k = 1, 2, \dots, m$  – количество сфер,  $m = 11$ ;  $i = 1, 2, \dots, n$  – количество энергий;

В качестве начального спектра используется нормированный спектр ( $\sum_{i=1}^n \varphi_i^{DS} = 1$ ) PuBe источника нейтронов в диапазоне энергий  $10^{-9} \leq E \leq 15$  (МэВ) [17].

Значения  $n_{kC}$  и  $n_k$  подчиняются  $\chi^2$  – распределению со степенями свободы  $m$  [15] с учетом того, что значения  $n_k$  при измерении подчиняются распределению Пуассона и нормальному распределению.

Поэтому справедливы выражения

$$\sum_{k=1}^m \left( \frac{\varepsilon_k}{\sigma_k} \right)^2 = \chi^2 \text{ и } \sum_{k=1}^m \frac{\varepsilon_k}{\sigma_k} = 0, \tag{4}$$

где:

суммарная стандартная неопределенность при измерении  $n_k$  и расчете  $n_{kC}$ :

$$\sigma_k = \sqrt{\sigma_{kA}^2 + \sigma_{kB}^2} \tag{4.1}$$

стандартная неопределенность типа А результатов измерений (среднее квадратическое отклонение – СКО) с учетом распределения Пуассона:

$$\sigma_{kA} = \sqrt{N} \tag{4.2}$$

$N$  – измеренное количество импульсов;

$\sigma_{kB}$  – стандартная неопределенность типа В при измерении  $n_k$  (обусловлена неисключенной систематической погрешностью).

Измеренный спектр нейтронного излучения представим в виде [11, 12]:

$$\varphi_i = \varphi_i^{DS} \cdot e^{-\sum_{k=1}^m R_{ki} \left( \lambda_k + \frac{\gamma}{\sigma_k} \right)}$$

где  $\lambda_k$  и  $\gamma$  – параметры (множители Лагранжа), которые определены в [11, 12].

Аналитическое решение уравнения (3) с учетом (4), применяя теорему Байеса и метод множителей Лагранжа, приведено в [13, 15].

Расчет спектра нейтронного излучения выполнен с помощью подпрограммы MAXED for Few-Channel (FC) ( $m \ll n$ ) – MXD\_FC33 из программы UMG\_3.3 [11, 12].

Алгоритм аналитического решения уравнения (3) с учетом (4), применяя матрицы и деконволюцию функций, приведен в [11, 12].

В данной работе косвенно измерены в диапазоне энергий  $10^{-9} \leq E \leq 15$  (МэВ) следующие характеристики:  $\varphi$ , МАЭД  $\dot{H}^*(10)$ ; коэффициент перехода от флюенса к АЭД  $h_{\Phi}^*(10)$  и средняя энергия спектра  $\bar{E}$ , которые рассчитываются по формулам:

$$\varphi = \sum_{i=1}^n \varphi_i, \quad \dot{H}^*(10) = \sum_{i=1}^n h_{\Phi i}^*(10) \cdot \varphi_i, \quad h_{\Phi}^*(10) = \frac{\dot{H}^*(10)}{\varphi}, \quad \bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^n \varphi_i \cdot E_{10i}}{\sum_{i=1}^n \varphi_i} \tag{5}$$

где  $\varphi_i = \varphi_{Li} \cdot u_{Li}$ ;  $\varphi_{Li} = \frac{\varphi_i}{u_{Li}}$ ;  $u_{Li} = \ln \frac{E_{i+1}}{E_i}$  – логарифм;  $E_{10i} = 0,5 \cdot (E_{i+1} + E_i)$  – средняя энергия ячейки при линейном масштабе энергии.

Измеренные величины без конуса и с конусом рассчитываются по аналогичным формулам.

Диапазон энергий разбит на 5 поддиапазонов ( $p$ ) согласно радиационному взвешивающему фактору (коэффициенту качества) [18] (таблица 2).

Таблица 2.

Радиационный взвешивающий фактор

Поддиапазон ( $p$ )	1 (тепловые нейтроны)	2	3	4	5
$E$ , МэВ	$10^{-9} \leq E \leq 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7} < E \leq 10^{-2}$	$10^{-2} < E \leq 10^{-1}$	$10^{-1} < E \leq 2$	$2 < E \leq 15$
$w_R$	5	10	20	10	

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С помощью спектрометра NEMUS на сферах Боннера проведены измерения АИС нейтронного излучения  $^{238}\text{Pu}$  источника и АИС после прохождения нейтронного излучения через 6 образцов материалов без конуса и с конусом для 10 сфер и счетчика SP9. Всего измерено 154 АИС. Нормированный АИС нейтронного излучения, который постоянен и не зависит от энергии нейтронов [13], приведен на рис. 2.

Скорость счета импульсов вычислим по формуле

$$n = \frac{N}{t_{LT} - N \cdot \tau} \tag{6}$$

где  $N = \sum_{j=65}^{600} N_j$  – суммарное количество импульсов АИС;  $t_{LT}$  – разрешающее время АЦП FAST 7070;

$\tau = 16$  мкс – мертвое время счетчика SP9.

Стандартную неопределенность типа А определим как результат косвенного измерения

$$\sigma_{kA} = \frac{1}{t_{LT}} \cdot \sqrt{(\sigma_{N\Sigma k})^2 + (\sigma_{NKK})^2}$$

где  $\sigma_{N\Sigma k}$  и  $\sigma_{NKK}$  вычислим по формуле (4.2).

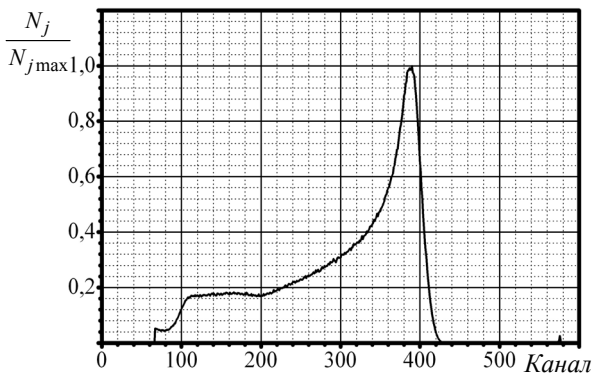


Рис. 2. Нормированный АИС нейтронного излучения  
 $N_j$  – количество импульсов в j-канале

При измерении спектров считаем, что относительная стандартная неопределенность типа В равна  $\sigma_{\delta_{KB}} = 0,05$ .  
 Суммарную стандартную неопределенность  $\sigma_k$  вычислим по формуле (4.1). Стандартная неопределенность типа А согласно распределению Пуассона определяется временем измерения количества импульсов.  
 Стандартная неопределенность типа В определяется погрешностью при расчете  $R_{ki}$  [16]; правильностью расчета геометрических размеров конусов, качеством их изготовления, чистотой материала, из которого они изготовлены; размещением сферы относительно источника нейтронов; анизотропией счетчика SP9; нестабильностью АIOSAP-02 и АЦП FAST 7070.  
 По измеренным АИС построены зависимости  $n_{\Sigma k}, n_{Kk}, n_k = f(d)$  (рис. 3-5), знание которых позволило рассчитать спектры нейтронного излучения. По спектрам определено процентное соотношение нейтронов в заданных поддиапазонах энергий (таблица 2):  
 $\frac{\varphi_p}{\varphi}, \frac{\varphi_{\Sigma p}}{\varphi_{\Sigma}}, \frac{\varphi_{Kp}}{\varphi_K} = f(p)$  (рис. 6-8). Значения  $n_{\Sigma k}$  и  $n_{Kk}$  рассчитывались по формуле (6);  $n_k$  – по формуле (2); значения  $\varphi, \dot{H}^*(10), h_{\Phi}^*(10)$  и  $\bar{E}$  – по формулам (5).

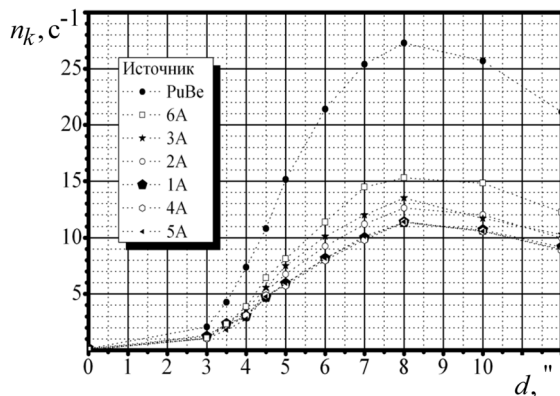


Рис. 3. Зависимости  $n_k = f(d)$

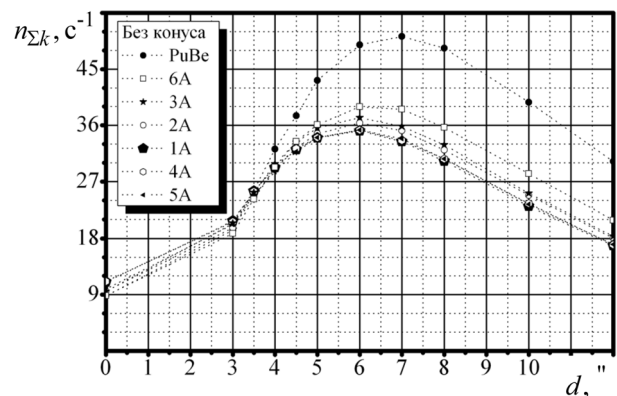


Рис. 4. Зависимости  $n_{\Sigma k} = f(d)$

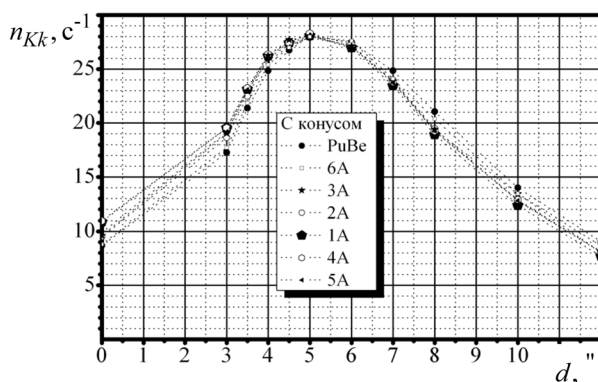


Рис. 5. Зависимости  $n_{Kk} = f(d)$

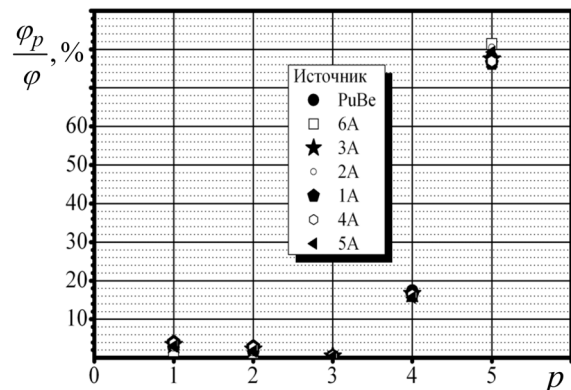


Рис. 6. Зависимости  $\frac{\varphi_p}{\varphi} = f(p)$

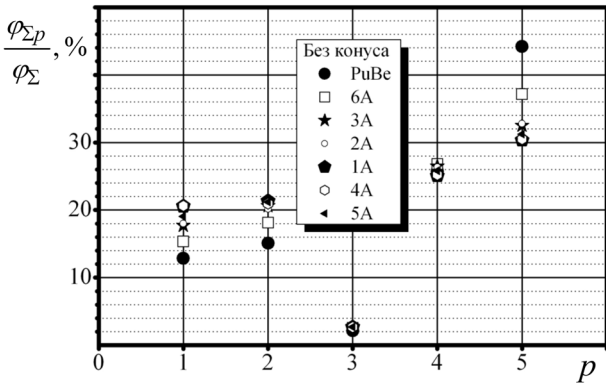


Рис. 7. Зависимости  $\frac{\varphi_{\Sigma p}}{\varphi_{\Sigma}} = f(p)$

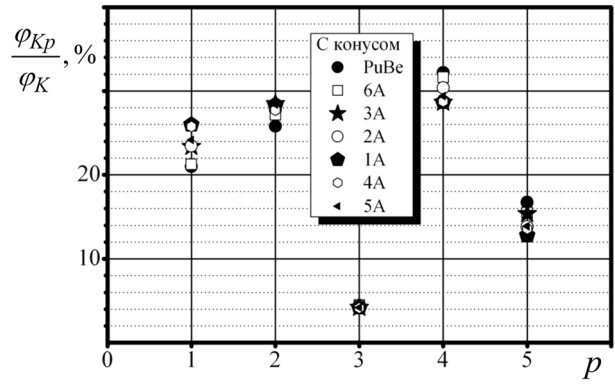


Рис. 8. Зависимости  $\frac{\varphi_{Kp}}{\varphi_K} = f(p)$

Нормированные спектры нейтронного излучения ( $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) (ППН) без конуса приведены на рис. 9,10.

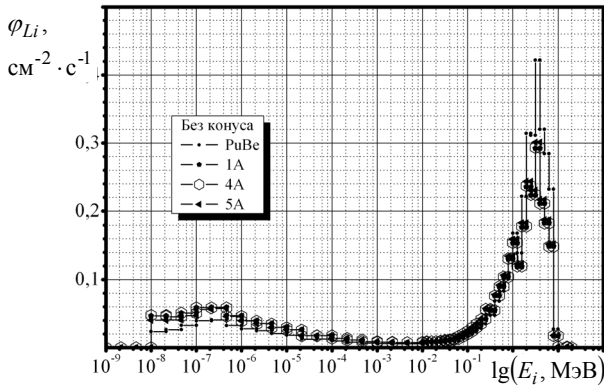


Рис. 9. Спектры нейтронного излучения (ППН) PuBe источника (образцы 1А, 4А и 5А)

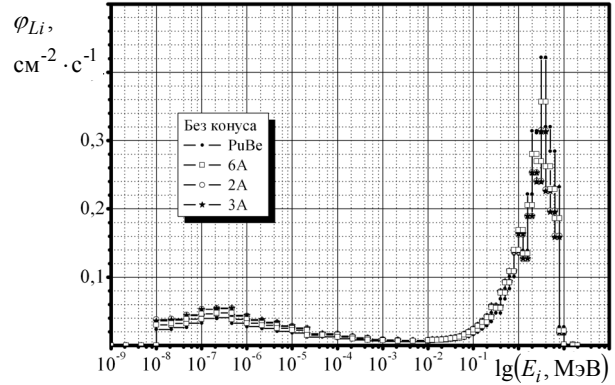


Рис. 10. Спектры нейтронного излучения (ППН) PuBe источника (образцы 2А, 3А и 6А)

Измеренные значения ППН, МАЭД,  $\bar{E}_{\Sigma}$  и  $h_{\Phi}^*(10)_{\Sigma}$ ; расширенные неопределенности при их измерении и значения ППН для поддиапазонов энергий приведены в таблицах 3 – 5.

Таблица 3.

Значения ППН, МАЭД,  $\bar{E}_{\Sigma}$  и  $h_{\Phi}^*(10)_{\Sigma}$

Образец	$\varphi$	$\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$			$\text{мкЗв} \cdot \text{ч}^{-1}$			$\bar{E}_{\Sigma}, \text{МэВ}$	$h_{\Phi}^*(10)_{\Sigma}, \text{пЗв} \cdot \text{см}^2$
		$\varphi_{\Sigma}$	$\varphi_K$	$\dot{H}^*(10)$	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma}$	$\dot{H}^*(10)_K$			
PuBe	10,8	26,3	15,3	15,0	26,3	10,0	2,112	278	
6А	6,54	22,0	15,2	9,34	20,0	9,57	1,793	252	
3А	5,70	21,4	15,7	7,85	17,9	9,32	1,580	232	
2А	5,40	21,0	15,4	7,57	17,6	9,07	1,589	232	
1А	4,90	20,9	15,7	6,64	16,4	8,70	1,478	218	
4А	4,81	21,0	16,0	6,57	16,6	9,06	1,481	219	
5А	4,81	20,6	15,6	6,70	16,6	9,02	1,521	224	

Анализ зависимостей  $n_{\Sigma k}, n_{Kk}, n_k = f(d)$  (рис. 3-5),  $\frac{\varphi_p}{\varphi}, \frac{\varphi_{\Sigma p}}{\varphi_{\Sigma}}, \frac{\varphi_{Kp}}{\varphi_K} = f(p)$  (рис. 6-8), спектров нейтронного излучения (рис. 9,10) и данных, приведенных в таблице 3, показывает следующее:

- для расчета линейного коэффициента ослабления необходимо измерить ППН без учета рассеянного нейтронного излучения без образца и с образцом;
- с точки зрения радиационной безопасности необходимо измерить МАЭД без конуса с образцом;



- максимальное ослабление (минимальные значения  $\varphi$ ,  $\dot{H}^*(10)$  и  $\dot{H}^*(10)_\Sigma$ ) получены для образцов 1А, 4А и 5А, минимальное ослабление – для образца 6А (рис. 3, таблица 3);
- зависимости  $n_k = f(d)$  для образцов 1А, 4А и 5А в диапазоне  $10^{-2} < E \leq 15$  (МэВ) совпадают (рис. 3), следовательно, совпадают и спектры ППН (рис. 6) [13]. В поддиапазоне  $10^{-9} \leq E \leq 5 \cdot 10^{-7}$  (МэВ) (тепловые нейтроны) (рис. 6) для образца 5А меньше нейтронов, что связано с наличием в этом образце изотопа  $^{10}B$ ;
- аналогично и для зависимостей  $n_{\Sigma k} = f(d)$  для образцов 1А, 4А и 5А (рис. 4,7,9);
- зависимости  $n_{\Sigma k} = f(d)$  для образцов 2А и 3А практически совпадают (рис. 4), следовательно, практически совпадают и спектры ППН (рис. 7,10) [13];
- максимум зависимости  $n_{\Sigma k} = f(d)$  PuBe источника нейтронов соответствует 7 сфере (рис. 4), для всех образцов – 6 сфере (рис. 4). Следовательно, спектры нейтронного излучения после прохождения нейтронов через образцы материалов смещены в область более низких энергий по сравнению со спектром PuBe источника нейтронов [13];
- средняя энергия спектра нейтронного излучения PuBe источника нейтронов для образцов 6А, 3А, 2А, 1А и 4А уменьшается (таблица 3), соответственно, уменьшается и  $h_{\Phi}^*(10)_\Sigma$  [13]. Для образца 5А средняя энергия и  $h_{\Phi}^*(10)_\Sigma$  больше, чем для образцов 1А и 4А, что связано с наличием в этом образце изотопа  $^{10}B$ ;
- максимум зависимости  $n_{kk} = f(d)$  PuBe источника нейтронов и для всех образцов соответствует 5 сфере (рис. 5); это подтверждает тот факт, что с помощью конусов PuBe источник полностью затенен.

Таблица 4.

Расширенные неопределенности при измерении ППН, МАЭД,  $\bar{E}_\Sigma$  и  $h_{\Phi}^*(10)_\Sigma$ .

Образец	$U_\delta(\varphi)$	$U_\delta(\varphi_\Sigma)$	$U_\delta(\varphi_k)$	$U_\delta(\dot{H}^*(10))$	$U_\delta(\dot{H}^*(10)_\Sigma)$	$U_\delta(\dot{H}^*(10)_k)$	$U_\delta(\bar{E}_\Sigma)$	$U_\delta(h_{\Phi}^*(10)_\Sigma)$
PuBe, образцы	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,09	0,05

Примечание –  $U_\delta(X) = k \cdot u_\delta(X)$  – расширенная относительная неопределенность при доверительной вероятности  $P = 0,95$  ( $k = 2$  – коэффициент охвата);  $u_\delta(X)$  – рассчитанные значения относительных суммарных стандартных неопределенностей.

Таблица 5.

Значения ППН для поддиапазонов энергий без учета рассеянного излучения,  $см^{-2} \cdot с^{-1}$ .

Образец	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi$
PuBe	0,294; $S(E_1) = 0,027$	0,184; $S(E_2) = 0,017$	0,043; $S(E_3) = 0,004$	1,86; $S(E_4) = 0,172$	8,39; $S(E_5) = 0,777$	10,8
6А	0,111	0,048	0,016	1,04	5,32	6,54
3А	0,194	0,125	0,023	0,946	4,41	5,70
2А	0,138	0,088	0,015	0,829	4,33	5,40
1А	0,198	0,142	0,022	0,793	3,74	4,90
4А	0,181	0,125	0,021	0,784	3,70	4,81
5А	0,146	0,083	0,016	0,752	3,81	4,81

Примечание –  $S(E_p) = \frac{\varphi_p}{\varphi}$  – доля нейтронов в поддиапазоне  $p$ .

Для расчета длины релаксации нейтронов ( $L$ ) и линейного коэффициента ослабления нейтронов в материале ( $\Sigma$ ) применим формулу, которая справедлива для немонотонного источника нейтронов [5]:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot \sum_{p=1}^G f_p \cdot e^{-\sum_{l=1}^M h_l / L_{pl}} \cdot S(E_p) = \sum_{p=1}^G f_p \cdot e^{-\sum_{l=1}^M h_l / L_{pl}} \cdot \varphi_{0p}, \quad (7)$$

где  $\varphi_0$  и  $\varphi$  – ППН без образца и с образцом на расстоянии  $R$  от геометрического центра источника;

$l = 1, \dots, M$ ;  $M$  – количество толщин материала, для которых  $L = Const$ ;

$p = 1, \dots, G$ ;  $G$  – количество поддиапазонов энергий, для которых  $p = Const$ ;

$h_l$  – толщина  $l$ -го участка материала;

$L_{pl}$  – длина свободного пробега нейтронов в материале или длина релаксации нейтронов в материале, которая характеризует экспоненциальную зависимость ослабления нейтронов  $l$ -го участка материала в поддиапазоне  $p$  (ослабление ППН в  $e \cong 2,7183$  раз);

$$L_{pl} = \frac{1}{\Sigma_{pl}}; \Sigma_{pl} - \text{линейный коэффициент ослабления нейтронов для } l\text{-го участка материала в поддиапазоне } p;$$

поддиапазоне  $p$ ;

$f_p$  – коэффициент, характеризующий отклонение от экспоненциальной формы кривой ослабления в образце для поддиапазона  $p$  при  $h = (2...3) \cdot L_p$ ; если  $L_p > h$ ,  $f_p = 1$ .

В общем случае  $L$  зависит от энергии нейтронов источника, толщины материала, компоновки и геометрии защиты, энергии детектируемых нейтронов [5].

Если  $G = 1$  и  $M = 1$ , согласно (7)

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-h/L} = \varphi_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot h}, \tag{8}$$

откуда найдем

$$L = \frac{1}{\Sigma} = \frac{h}{\ln\left(\frac{\varphi_0}{\varphi}\right)}. \tag{9}$$

Расширенную относительную неопределенность при доверительной вероятности  $P = 0,95$  при измерении  $L$  с учетом того, что  $U_{\delta}(\varphi_0) = U_{\delta}(\varphi)$  представим в виде

$$U_{\delta}(L) = \sqrt{[U_{\delta}(h)]^2 + 2 \cdot [U_{\delta}(\varphi)]^2 \cdot \left(\ln \frac{\varphi_0}{\varphi}\right)^{-2}}, \tag{10}$$

где  $U_{\delta}(h) = 0,05$  и  $U_{\delta}(\varphi) = 0,04$  – расширенные относительные неопределенности при доверительной вероятности  $P = 0,95$  при измерении толщины образца и ППН.

Длину релаксации нейтронов в массовых единицах представим в виде

$$L_m = \rho \cdot L, \tag{11}$$

где  $\rho$  – плотность материала образца.

В данной работе рассмотрен случай, когда  $f_p = 1$ ,  $G = 5$  и  $M = 1$ , поэтому согласно (7) и (8):

$$\varphi = \varphi_0 \cdot \sum_{p=1}^5 e^{-h/L_p} \cdot S(E_p) = \sum_{p=1}^5 e^{-h/L_p} \cdot \varphi_{0p} = \varphi_0 \cdot e^{-h/L_{\Sigma}}. \tag{12}$$

Выражение (12) представим в виде

$$\sum_{p=1}^5 \varphi_p = \sum_{p=1}^5 e^{-h/L_p} \cdot \varphi_{0p}. \tag{13}$$

Суммарную длину релаксации нейтронов в материале определим из (12) как

$$L_{\Sigma} = \left[ \ln \sum_{p=1}^5 e^{1/L_p} \cdot S(E_p) \right]^{-1}. \tag{14}$$

Рассчитанные по данным таблиц 3-5 и формулам (9), (10), (13) и (14) с учетом (11) значения  $\Sigma$ ,  $L_m$ ,  $U_{\delta}(L)$  и  $L_{\Sigma m}$  приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Характеристики материалов исследуемых образцов.

Образец	$h$ , см	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Sigma$ , см <sup>-1</sup>	$L$ , см	$L_m$ , г·см <sup>-2</sup> (9) и (11)	$L_{\Sigma m}$ , г·см <sup>-2</sup> (14) и (11)	$\delta L_{\Sigma m}$ , %	$U_{\delta}(L)$ , %
6А	6,40	1,36	0,078	12,8	17,4	17,8	2,3	12,5
3А	5,91	1,30	0,108	9,26	12,0	12,3	2,5	10,0
2А	6,25	1,23	0,111	9,01	11,1	11,4	2,7	10,0
1А	6,26	0,91	0,126	7,94	7,23	7,28	0,7	9,0
4А	6,35	0,92	0,127	7,87	7,24	7,39	2,1	9,0
5А	6,25	0,97	0,129	7,75	7,52	7,67	2,0	9,0

Примечание –  $\delta L_{\Sigma m}$  – отклонение от  $L_m$ .

Как видно из таблицы 6:

- толщина образцов меньше длины релаксации нейтронов в материале образца, поэтому  $f_p = 1$ ;
- максимальный линейный коэффициент ослабления нейтронов получен для образцов 1А, 4А и 5А, минимальный – для образца 6А, что соответствует зависимостям  $n_k = f(d)$  (рис. 3);
- значения длины релаксации в массовых единицах, рассчитанные по формулам (9), (11) и (14), (11), находятся в пределах расширенных неопределенностей при  $P = 0,95$ .

Следует отметить, что при исследовании защиты от нейтронного излучения с точки зрения радиационной безопасности необходимо измерять мощность поглощенной дозы (МПД) в воздухе [19].

МАЭД нейтронного излучения равна [18]:

$$\dot{H}^*(10) = \sum_{p=1}^5 w_{Rp} \cdot \dot{D}_p,$$

где  $\dot{D}_p$  – МПД в воздухе нейтронного излучения;

$w_{Rp}$  и  $p$  приведены в таблице 2.

Следовательно, МПД в воздухе нейтронного излучения без конуса (таблица 7) рассчитаем по формуле

$$\dot{D} = \frac{\dot{H}^*(10)_1 + \dot{H}^*(10)_2 + \dot{H}^*(10)_3 + \dot{H}^*(10)_4 + \dot{H}^*(10)_5}{5 + 10 + 20 + 10},$$

где  $\dot{H}^*(10)_p$  приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Значения МАЭД и МПД в воздухе без конуса

Образец	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma 1}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma 2}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma 3}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma 4}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma 5}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{H}^*(10)_{\Sigma}$ , мкЗв·ч <sup>-1</sup>	$\dot{D}_{\Sigma}$ , мкГр·ч <sup>-1</sup>
PuBe	0,15	0,16	0,09	11,6	14,3	26,3	2,1
6А	0,15	0,16	0,12	9,61	9,96	20,0	1,6
3А	0,17	0,18	0,12	8,97	8,41	17,9	1,4
2А	0,17	0,17	0,15	8,78	8,33	17,6	1,4
1А	0,19	0,18	0,14	8,23	7,66	16,4	1,3
4А	0,19	0,18	0,16	8,34	7,73	16,6	1,3
5А	0,17	0,18	0,16	8,37	7,76	16,6	1,3

Примечание –  $U_{\delta}(\dot{H}^*(10)_{\Sigma}) = U_{\delta}(\dot{D}_{\Sigma}) = 0,05$ .

Как видно из таблицы 7, минимальные значения МПД в воздухе нейтронного излучения получены для образцов 1А, 4А и 5А.

Нормированные спектры нейтронного излучения ( $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) (МАЭД) без конуса приведены на рис. 11,

зависимости  $\frac{\dot{H}_{\Sigma p}^*}{\dot{H}_{\Sigma}^*} = f(p)$  – на рис. 12. Так как спектры ППН для образцов 1А, 4А и 5А практически совпадают,

аналогично и для образцов 2А и 3А (рис. 4,7), то на рис. 11 приведены спектры МАЭД для PuBe источника, образцов 3А, 4А и 6А.

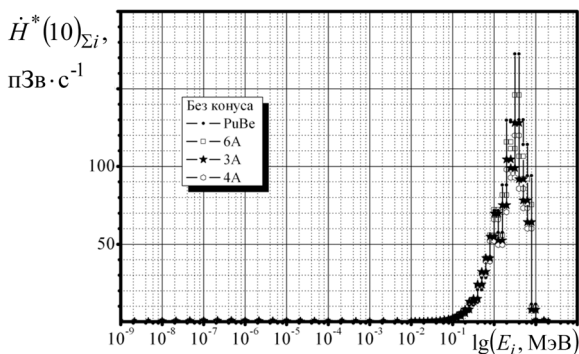


Рис. 11. Спектры нейтронного излучения (МАЭД) PuBe источника (образцы 3А, 4А и 6А)

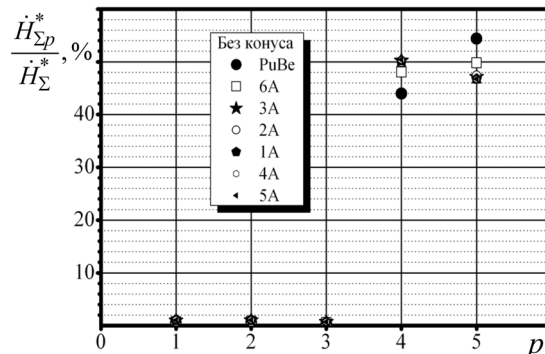


Рис. 12. Зависимости  $\frac{\dot{H}_{\Sigma p}^*}{\dot{H}_{\Sigma}^*} = f(p)$

Согласно рис. 11,12 МАЭД для образцов 4А (1А и 5А) меньше, чем для образцов 3А (2А), 6А и PuBe источника.

В таблице 8 приведены значения  $\Sigma$  и  $L_m$  при  $f = 1$  для ПВД (таблица 6) и полученные по данным компании KOPOS KOLIN a.s. (Чехия) – производителя нейтростопов из ПВД и ПВД+В [20].

Таблица 8.

Значения  $\Sigma$  и  $L_m$  при  $f = 1$  для ПВД

$h$ , см	6,35	44 [20]	90 [20]
$Q$ , раз	2,245	100 [20]	1000 [20]
$\Sigma$ , см <sup>-1</sup>	0,127	0,105	0,077
$L_m$ , Г·см <sup>-2</sup>	7,27	8,80	12,0

По данным таблицы 8 получена эмпирическая формула для оценки  $\Sigma$  при проектировании защиты от нейтронного излучения в зависимости от толщины ПВД при использовании PuBe источника нейтронов:

$$\Sigma(h) = 0,131 - 6 \cdot 10^{-4} \cdot h, \quad (15)$$

где числовые значения  $\Sigma(h)$  выражено в см<sup>-1</sup>,  $h$  – в см.

Погрешность аппроксимации формулы (15) не превышает  $\pm 0,5\%$ .

Так как значения  $\Sigma$  для парафина, ПВД и ПВД+В приблизительно одинаковы (таблица 6), то формулой (15) можно пользоваться для оценки защитных свойств данных материалов от нейтронного излучения.

Окончательно отметим, что при выборе материала при проектировании защиты от нейтронного излучения необходимо учитывать следующее:

- максимальный линейный коэффициент ослабления нейтронов в материале;
- условия эксплуатации (температура);
- технологический процесс изготовления (простота);
- стоимость.

## ВЫВОДЫ

1. По результатам исследований установлено следующее:

- для расчета линейного коэффициента ослабления необходимо измерить ППН без учета рассеянного нейтронного излучения без образца и с образцом;
- с точки зрения радиационной безопасности необходимо измерить МАЭД или МПД в воздухе с учетом рассеянного нейтронного излучения с образцом;
- максимальный линейный коэффициент ослабления нейтронов получен для ПВД+В, ПВД и парафина, минимальный – для карбида бора; следовательно, для защиты от источников нейтронов лучше применять ПВД+В, ПВД или парафин; для защиты от тепловых нейтронов лучше применять ПВД+В;
- спектры нейтронного излучения (ППН) после прохождения нейтронов через образцы материалов смещены в область более низких энергий по сравнению со спектром PuBe источника нейтронов.

2. Получена эмпирическая формула для оценки линейного коэффициента ослабления нейтронов при проектировании защиты от источников нейтронов в зависимости от толщины парафина, ПВД или ПВД+В.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiegel B., Alevra A.V. NEMUS – the PTB Neutron Multisphere Spectrometer: Bonner sphere and more // Nuclear Instruments and Method in Physics Research. Section A. – 2002. – Vol. 476. – P. 36-41.
2. Reginatto M., Goldhagen P., Neumann S. Spectrum unfolding, sensitivity analysis and propagation of uncertainties with the maximum entropy deconvolution code MAXED // Nuclear Instruments and Method in Physics Research. Section A. – 2002. – Vol. 476. – P. 242-246.
3. Reginatto M., Goldhagen P. MAXED, A computer code for maximum entropy deconvolution of multisphere neutron spectrometer data // Health Physics. – 1999. – Vol. 77. – No. 5. – P. 579-583.
4. Reginatto M. What can we learn about the spectrum of high-energy stray neutron fields from Bonner sphere measurements? // Radiation Measurements. – 2009. – Vol. 44. – P. 692-699.
5. Mashkovich V.P., Kudryavceva A.V. Protection against ionizing radiation: Handbook. – М.: Energoatomizdat, 1995. – 496 p. (in Russian)
6. Kozlov V.F. Handbook of Radiation Safety. – М.: Energoatomizdat, 1987. – 192 p. (in Russian)
7. Packing unit for transportation of radioisotope sources of neutrons: Patent 98578 Ukraine, MKI G21F 5/00 / V.E. Ostrovskykh, G.V. Sapelkina (Ukraine); Zayavleno 23.12.2014; Publ. 27.04.2015. – 4 p. (in Ukrainian)
8. Radiation-protective packaging device for transportation of radioisotope sources of neutrons: Patent 107486 Ukraine, MKI G21F 5/00 / V.E. Ostrovskykh, E.V. Rudichev, G.V. Sapelkina (Ukraine); Zayavleno 03.12.2015; Publ. 10.06.2016. – 4 p. (in Ukrainian)
9. WebMATE. User Manual. ICx Technologies GmbH. WebMATE/en/1.4(3967). – Solingen. – 2009. – 16 p.
10. WinTMCA32. User Manua. ICx Technologies GmbH. WebMATE/en/1.2(3366). – Solingen. – 2009. – 134 p.
11. Reginatto M., Wiegel B., Zimbal A., UMG 3.3 – Unfolding with MAXED and GRAVEL, available from the NEA Data Bank // <http://www.oecd-nea.org/tools/abstract/detail/nea-1665>, <https://rsicc.ornl.gov/codes/psr/psr5/psr-529.html>.
12. Reginatto M. The «few-channel» unfolding programs in the UMG package: MXD\_FC33, GRV\_FC33 and IQU\_FC33. UMG package, version 3.3. PTB. – Braunschweig. – 2004. – 51 p.

13. Ivanskyi V.B., Letuchy A.N., Orobinskyi A.N., Siroko H.V. Measurement of the main characteristics of PuBe and  $^{238}\text{PuBe}$  neutron sources using Bonner sphere spectrometer with a  $^3\text{He}$ -counter // East European Journal of Physics. V.N. Karazin Kharkiv National University, Publishing. – 2017. – Vol. 4. – No 2. – P. 53-65. (in Russian)
14. Ivanskyi V.B., Letuchy A.N., Orobinskyi A.N., Siroko H.V. Researches of the spectrum of PuBe and  $^{238}\text{PuBe}$  neutron sources using Bonner sphere spectrometer with a  $^3\text{He}$ -counter // Proceedings of the International scientific-technical conference «METROLOGY-2017». – Minsk. – 2017. – P. 136 – 141. (in Russian)
15. Reginatto M., Goldhagen P. MAXED. A computer code for the deconvolution of multisphere neutron spectrometer data using the maximum entropy method // Environmental Measurements Laboratory. EML-595. U.S. Department of Energy. – New York. – 1998. – 40 p.
16. Wiegel B., Alevra A.V., Siebert B.R.L. Calculations of the Response Functions of Bonner Spheres with a Spherical  $^3\text{He}$  Proportional Counter. Using a Realistic Detector Model / PTB-Bericht N-21. – Braunschweig. – 1994. – 84 p.
17. Compendium of Neutron Spectra and Detector Responses for Radiation Protection Purposes. Supplement to Technical Reports Series No. 318 / Technical Reports Series No. 403. IAEA. – Vienna. – 2001. – 337 p.
18. Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60 / ICRP Publication 119. – International Commission on Radiological Protection. – 2012. – 130 p.
19. Radiation Hygiene. Basic sanitary regulations of radiation safety of Ukraine. State sanitary regulations. 6.177-2005-09-02. – Kyiv. – Vidannya oficine. – 74 p. (in Ukrainian)
20. Shielding bricks NEUTROSTOP // <http://www.kopos.com/en/neu-neutrostop>.

PACS: 06.60.Mr

## METHOD OF EXPRESS-EVALUATION OF PARAMETERS OF THE SPECTROMETRIC TRACT

**S. Reva, O. Turchin, V. Tkach, V. Ananieva**

*V.N. Karazin Kharkiv National University*

*61022, Kharkiv, 4, Svobody sq., tel/fax 8-057-705-12-47*

*E-mail: [iec-lab@karazin.ua](mailto:iec-lab@karazin.ua)*

*Received 23 October, 2017*

The method and the scheme of measuring stand are proposed for the fast control of the parameters of spectrometric analog-to-digital converters and other elements of the spectrometric channel. Within a few minutes the stand allows obtaining a qualitative assessment of the main parameters and identifying shortcomings in the operation of the devices that are part of the spectrometer. The method is based on recording and analyzing the spectrum of a sequence of pulses with a uniform amplitude distribution within the input dynamic range of the ADC. The principle of the device operation is described. A brief analysis of the requirements for the parameters of the measuring stand is performed, as well as an analysis of the possibility of determining differential and integral nonlinearity of the ADC, channel profile, noise level estimation in the measuring path with the help of the proposed method. The results of testing of some samples of spectrometric analog-to-digital converters are given and a brief analysis of the results is provided. The possibilities of improving the method are considered for the purpose of obtaining a quantitative estimate of the differential and integral nonlinearity, as well as the noise level of the equipment under test.

**KEYWORDS:** nuclear spectrometry, measurement of ADC parameters, differential nonlinearity of ADC, amplitude spectrum, noise level

### МЕТОД ЕКСПРЕС-ОЦІНКИ ПАРАМЕТРІВ СПЕКТРОМЕТРИЧНОГО ТРАКТУ

**С.М. Рева, О.А. Турчин, В.В. Ткач, В.А. Ананьєва**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*61022, м. Свободи, 4, тел./факс 8-057-705-12-47*

Запропоновано метод та схему вимірювального стенду для швидкого контролю параметрів спектрометричних аналого-цифрових перетворювачів і інших елементів спектрометричного тракту. Стенд дає змогу за кілька хвилин отримати якісну оцінку основних параметрів та виявити недоліки в роботі пристроїв, які входять до складу спектрометру. В основу методу покладено реєстрацію та аналіз спектру послідовності імпульсів з рівномірним розподілом амплітуд в межах вхідного динамічного діапазону АЦП. Описано принцип роботи пристрою. Проведено короткий аналіз вимог до параметрів вимірювального стенду, а також аналіз можливості визначення за допомогою запропонованого методу диференційної та інтегральної нелінійності АЦП, профілю каналу, оцінки рівня шумів у вимірювальному тракті. Наведено експериментальні результати тестування деяких зразків спектрометричних аналого-цифрових перетворювачів та проведено короткий аналіз отриманих результатів. Розглянуто можливість удосконалення методу з метою отримання кількісної оцінки диференційної та інтегральної нелінійності, а також рівня власних шумів обладнання, що тестується.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ядерна спектрометрія, вимірювання параметрів АЦП, диференційна нелінійність АЦП, амплітудні спектри, рівень шуму

### МЕТОД ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТРАКТА

**С.Н. Рева, А.А. Турчин, В.В. Ткач, В.А. Ананьева**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*61022, пл. Свободы, 4, тел./факс 8-057-705-12-47*

Предложен метод и схема измерительного стенда для быстрого контроля параметров спектрометрических аналого-цифровых преобразователей и других элементов спектрометрического тракта. Стенд позволяет в течение нескольких минут получить качественную оценку основных параметров и выявить недостатки в работе устройств, входящих в состав спектрометра. Метод основан на регистрации и анализе спектра последовательности импульсов с равномерным распределением амплитуд в пределах входного динамического диапазона АЦП. Описан принцип работы устройства. Проведен краткий анализ требований к параметрам измерительного стенда, а также анализ возможностей определения с помощью предложенного метода дифференциальной и интегральной нелинейности АЦП, профиля канала, оценки уровня шумов в измерительном тракте. Приведены результаты тестирования некоторых образцов спектрометрических аналого-цифровых преобразователей и дан краткий анализ полученных результатов. Рассмотрены возможности совершенствования метода с целью получения количественной оценки дифференциальной и интегральной нелинейности, а также уровня собственных шумов тестируемого оборудования.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ядерная спектрометрия, измерение параметров АЦП, дифференциальная нелинейность АЦП, амплитудные спектры, уровень шумов

### АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ

Одной из важнейших задач современной метрологии является регистрация ионизирующих излучений и измерение их энергетического распределения, то есть, регистрация энергетического спектра излучений. Спектральный анализ широко применяется как в экспериментальной ядерной физике, так и для контроля безопасности окружающей среды, в частности — для анализа наличия радиоактивных изотопов в строительных

материалах, пищевых продуктах и других материалах. Качество и информативность получаемых спектров радиационного излучения в огромной степени зависит от технических параметров отдельных устройств, используемых в составе спектрометрического тракта — детекторов, усилителей сигналов и т.п. Одним из важнейших элементов спектрометра является аналого-цифровой преобразователь. Высокая дифференциальная нелинейность преобразователя может привести к формированию ложных спектральных линий, а наличие шумов приводит к уменьшению разрешающей способности спектрометра.

Занимаясь проектированием спектрометрического оборудования на основе современной элементной базы, коллектив разработчиков лаборатории интеллектуальных электронных систем при кафедре электроники Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина столкнулся с задачей оперативного контроля качества параметров создаваемых электронных устройств. Измерение собственного уровня шумов, дифференциальной и интегральной нелинейности аналого-цифрового преобразователя, а также других его параметров выполняется в соответствии с методиками ДСТУ ГОСТ 22252:2008 [1], требует наличия дорогостоящего прецизионного измерительного оборудования и занимает много времени. Но для анализа качества спектрометрического тракта во многих случаях было бы достаточно проведения приближенных (оценочных) измерений, по результатам которых можно было бы сделать выводы о наличии тех или иных технических проблем в тестируемом оборудовании.

Целью данной работы является изучение возможности оценки основных технических параметров спектрометрического тракта на основе анализа спектра, получаемого в процессе формирования и регистрации тестового сигнала с равномерным амплитудным распределением импульсов.

### ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СХЕМЫ

Авторами данной статьи для решения поставленной задачи была предложена методика с использованием простой измерительной установки, схема которой показана на рис. 1.

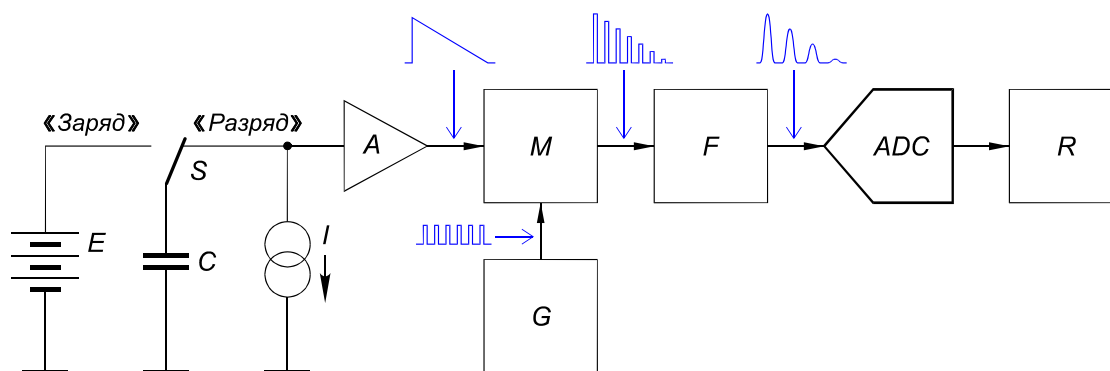


Рис. 1. Функциональная схема измерительной установки

$E$  — источник питания;  $S$  — переключатель;  $I$  — источник стабильного тока;  $C$  — конденсатор;  $A$  — повторитель напряжения;  $G$  — генератор импульсов;  $M$  — импульсный модулятор;  $F$  — формирователь импульсов; ADC — тестируемый аналого-цифровой преобразователь;  $R$  — регистратор спектра

Установка состоит из конденсатора  $C$  емкостью в несколько сотен микрофард, который перед началом эксперимента заряжается от источника питания до некоторого начального значения напряжения. После перевода переключателя  $S$  в положение «Разряд» начинается разряд конденсатора стабилизированным током, в результате чего напряжение на нем медленно снижается по линейному закону. При токе разряда 30...50 мкА весь процесс разряда проходит в течении нескольких минут. Высокая линейность формируемого аналогового сигнала при условии малых собственных токов утечки конденсатора может быть обеспечена за счет высокой стабильности генератора тока  $I$  и повторителя напряжения  $A$ , построенных на основе современных операционных усилителей с соответствующими параметрами. Линейно изменяющееся напряжение поступает на вход импульсного модулятора  $M$ , который выполнен на основе аналогового коммутатора на МОП-транзисторах. Частота модуляции и длительность импульсов задается с помощью генератора с кварцевой стабилизацией частоты. Полученная последовательность импульсов с плавно изменяющейся амплитудой проходит через дифференцирующе-интегрирующую формирующую цепь  $F$ , собранную на пассивных элементах. В результате импульсы приобретают форму, напоминающую форму функции Гаусса, после чего могут быть поданы на вход тестируемого спектрометрического АЦП. Отсутствие в цепи формирования импульсного сигнала каких-либо усилительных элементов и р-п-переходов обеспечивает высокую стабильность коэффициента передачи схемы, а использование элементов с низким коэффициентом температурной зависимости дает возможность пренебречь незначительными колебаниями температуры окружающей среды во время проведения измерений. Для регистрации спектра применяется персональный

компьютер или контроллер спектрометра со штатным программным обеспечением (на рисунке обозначен как регистрирующее устройство R).

В первом варианте конструкции измерительной установки для проверки самой идеи метода в качестве накопительных конденсаторов были применены танталовые объемно-пористые электролитические конденсаторы. Они имеют токи утечки, величина которых зависит от напряжения на конденсаторах. Это приводит к нелинейности процесса разряда. Скорость разряда увеличивается при напряжении более 10...12 В и уменьшается при напряжении менее 3 В. Наблюдается также эффект тренировки конденсаторов, который приводит к уменьшению нелинейности разряда в области высоких напряжений после нескольких циклов повторного заряда. Тем не менее, при всех указанных недостатках с помощью этой установки удалось провести целый ряд сеансов тестирования, которые предоставили разработчикам полезную информацию о параметрах некоторых спектрометрических аналого-цифровых преобразователей.

На рис. 2 показан амплитудный спектр, который получен в результате тестирования аналого-цифрового преобразователя «АЦП Спк» (г. Дубна, 2007 г.). Преобразователь построен на основе интегрального АЦП AD7892, который является двенадцатиразрядным аналого-цифровым преобразователем последовательного приближения. Регистрация спектра выполнялась с помощью промышленного компьютера Advantech PCM-3343 и спектрометрической программы «Omega».

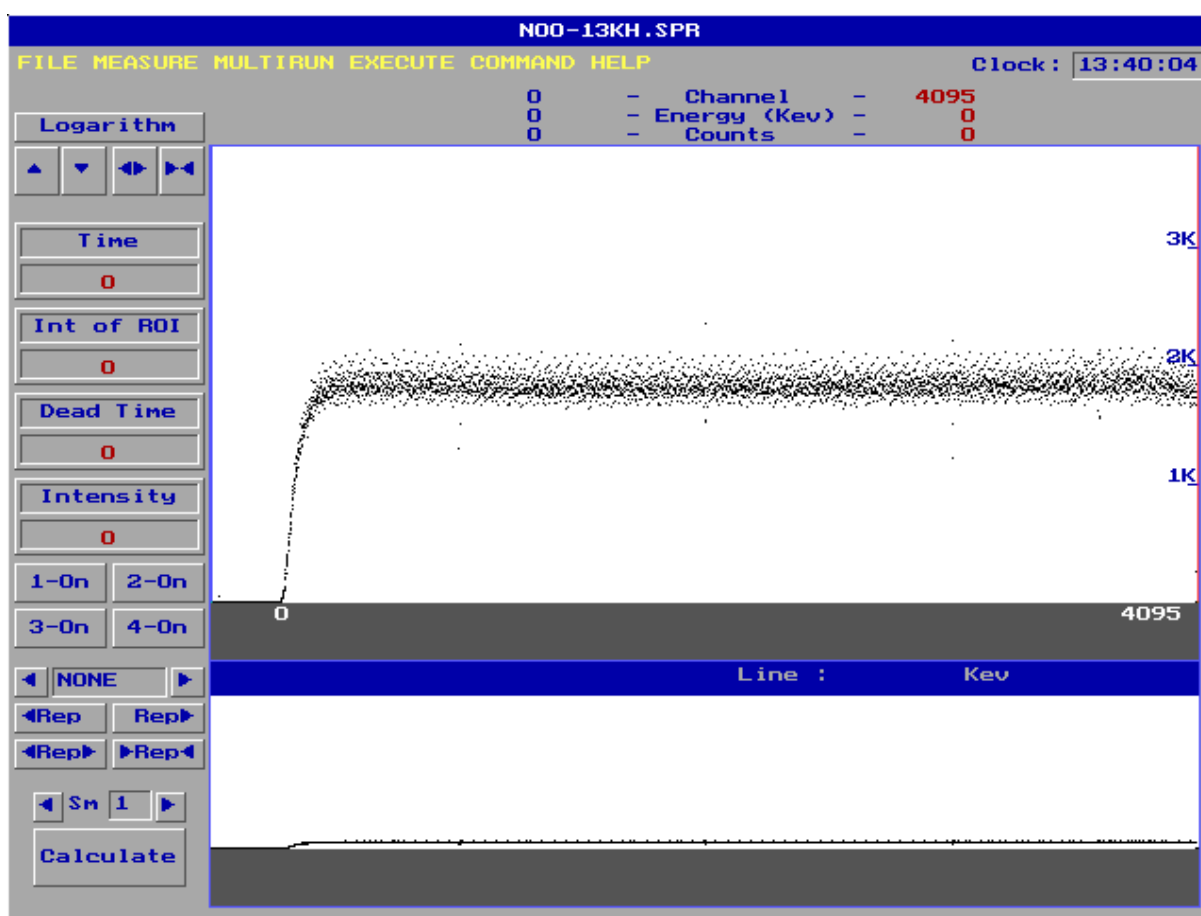


Рис. 2. Амплитудный спектр, полученный при тестировании АЦП последовательного приближения

Измерения проводились при начальном напряжении заряда конденсаторов около 18 В, емкости конденсаторов 750 мкФ и частоте следования импульсов 13 кГц. Амплитуда импульсов на выходе формирователя при этом изменялась от 4 В до 0 В. При выбранной частоте модулирующих импульсов и токе разряда конденсатора в каждом канале спектра регистрировалось в среднем около 1800 импульсов.

Как видно из рисунка, на спектре присутствуют явно выраженные периодические отклонения отдельных точек от усредненной линии спектра, которые свидетельствуют о наличии дифференциальной нелинейности АЦП. Наиболее заметны отклонения при переходе из одной четверти диапазона напряжений в другую.

На рис. 3 подробно показан небольшой участок амплитудного спектра этого же АЦП. Левый маркер установлен на позиции канала 254. Нетрудно заметить, что количество импульсов, зарегистрированных в следующих двух каналах, существенно отличается от среднего значения. В канале 255 импульсов зарегистрировано заметно меньше среднего значения, а в канале 256 — заметно больше (на рисунке эти точки выделены прямоугольниками).



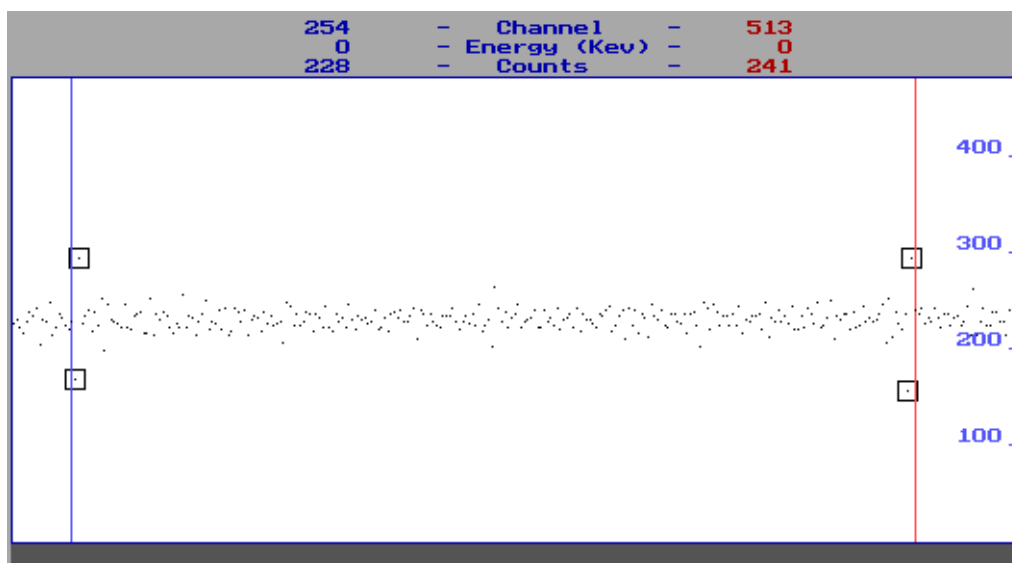


Рис. 3. Фрагмент амплитудного спектра АЦП последовательного приближения

Аналогичная ситуация наблюдается в каналах 511 и 512 (правый маркер установлен на канал 513). Координаты этих точек в спектре соответствуют переключению старших разрядов АЦП последовательного приближения, что обусловлено неточностью изготовления элементов резисторной матрицы в составе интегрального АЦП. Оценка разброса ширины каналов по абсолютным значениям сформированного спектра показывает, что дифференциальная нелинейность данного преобразователя в отдельных точках превышает 25 %, то есть, ширина некоторых каналов более чем на 25 % отличается от средней ширины канала АЦП. Об этом свидетельствует заметно увеличенное или уменьшенное количество импульсов, зарегистрированных в этих каналах при равномерной плотности распределения их амплитуд. Спектр также характеризуется достаточно большим случайным непериодическим разбросом точек. Это может быть результатом воздействия на входной сигнал собственных шумов АЦП, в том числе и цифровых шумов интерфейсной части преобразователя.

### АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРА

Чтобы понять, каким образом те или иные параметры АЦП и других элементов спектрометрического тракта влияют на форму результирующего амплитудного спектра, проведем анализ процесса его формирования.

Измерительная установка, схема которой показана на рис. 1, в идеальном случае генерирует последовательность импульсов  $i$  с равномерно уменьшающейся амплитудой,  $m$  импульсов из которых попадает в динамический диапазон АЦП (от 0 до  $U_{max}$ , рис. 4).

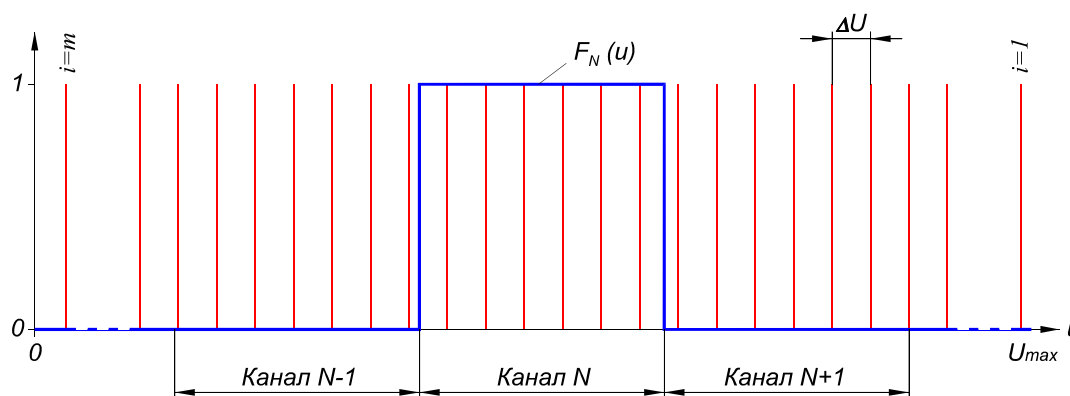


Рис. 4. Диаграмма распределения вероятностей

Если скорость разряда конденсатора составляет  $s$  (мВ/с), то при коэффициенте передачи формирователя импульсов  $F$  (рис. 1) равным  $K_F$  и при частоте импульсной модуляции  $F_M$  (кГц) изменение амплитуды каждого импульса по сравнению с предыдущим в микровольтах составит:

$$\Delta U = s \cdot K_F / F_M. \tag{1}$$

При высокой стабильности частоты модулирующего генератора и постоянной скорости изменения входного напряжения функции вероятности генерации очередных импульсов будут приближены к  $\delta$ -функциям (на рис. 4 показаны в виде вертикальных отрезков), математическое ожидание которых  $U_i$  может быть найдено как

$$U_i = U_{max} - \Delta U (i-1) \cdot 10^{-6}, \quad (2)$$

где  $i$  — номер импульса в последовательности,  $i=1$  соответствует первому импульсу с наибольшей амплитудой  $U_{max}$  (В), попавшему в диапазон входных напряжений АЦП.

Предположим, что АЦП имеет идеальные метрологические характеристики, а именно — нулевую интегральную и дифференциальную нелинейность. В этом случае весь входной динамический диапазон напряжений АЦП разделяется на некоторое количество каналов (поддиапазонов) одинаковой ширины, общее число которых определяется разрядностью преобразователя. Как правило, общее количество каналов  $N_{max} = 2^k$ , где  $k$  — разрядность АЦП. Ширина канала в этом случае в микровольтах составит:

$$H = 10^6 \cdot U_{max} / N_{max}. \quad (3)$$

Функция вероятности попадания импульса с амплитудой  $U_i$  в канал  $N$  показана на рисунке 4 в виде сплошной жирной линии. В пределах канала вероятность равна единице, а за его пределами — нулю.

На первый взгляд может показаться, что при постоянной частоте модуляции и постоянной скорости изменения напряжения на конденсаторе в каждый измерительный канал будет попадать одинаковое количество импульсов, а результирующий амплитудный спектр будет представлять собой множество точек, расположенных на одной горизонтальной линии. Такой вариант формирования спектра теоретически возможен только при четкой синхронизации процесса разряда конденсатора с частотой импульсного генератора. При этом общее количество импульсов, попадающих в динамический диапазон АЦП, должно без остатка делиться на количество каналов. По причине отсутствия в предлагаемой измерительной схеме механизмов синхронизации упомянутых процессов, а также из-за наличия интегральной нелинейности как тестируемого АЦП, так и самого измерительного устройства, получить идеальный спектр на практике невозможно. Из-за постоянно изменяющегося фазового набега импульсов по отношению к моментам времени, когда линейно изменяющаяся во времени функция амплитуды пересекает границу соседних каналов, количество импульсов, попадающих в один канал может изменяться на единицу даже в случае тестирования идеального АЦП. Это наглядно иллюстрирует рисунок 4: при одинаковой ширине измерительных каналов и абсолютно равномерном распределении импульсов по амплитуде в канал  $N$  попадает шесть импульсов, а в канал  $N-1$  — семь импульсов.

Следовательно, спектр идеального АЦП при предлагаемом методе тестирования будет представлять собой множество точек, которые отстоят от некоторой горизонтальной линии не более чем на единицу.

#### Оценка дифференциальной нелинейности

Как видно из результатов тестирования АЦП последовательного приближения (рис. 2), предлагаемый метод может быть использован для выявления дифференциальной нелинейности спектрометрического преобразователя.

В диапазоне измерения от 0 В до некоторого значения  $U_{max}$  измерительным устройством будет выработано  $m$  импульсов, при этом

$$m = U_{max} \cdot 10^6 / \Delta U. \quad (4)$$

Подставив (1) в (4), получим:

$$m = U_{max} \cdot 10^6 \cdot F_M / (s \cdot K_F). \quad (5)$$

В этом случае количество импульсов  $X$ , попадающих в один канал составит:

$$X = m / N_{max},$$

или в некоторых каналах:

$$X = (m / N_{max}) + 1$$

при условии, что  $m$  не делится без остатка на  $N_{max}$ .

То есть, для идеального АЦП, имеющего нулевую дифференциальную нелинейность, количество импульсов, зарегистрированных в каждом из каналов, будет соответствовать значению

$$X = 0,5 + (m / N_{max}) + \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  — неопределенность, с некоторой степенью вероятности численно равная значению  $+0,5$  или  $-0,5$ .

Из-за наличия неопределенности  $\varepsilon$  практически невозможно будет по внешнему виду амплитудного спектра распознать дифференциальную нелинейность АЦП, если она приводит к расширению или сужению отдельных каналов на величину менее чем  $\Delta U$ . При отличии ширины  $i$ -го канала от среднего значения ширины канала  $\bar{H}$  на величину  $\Delta U$  дифференциальная нелинейность [2] этого канала составит:

$$K_D(i) = \frac{H_i - \bar{H}}{\bar{H}} \cdot 100\% = \frac{\Delta U}{\bar{H}} \cdot 100\% . \quad (6)$$

Следовательно, исходя из выражения (6), для определения факта наличия некоторой дифференциальной нелинейности величиной  $K_{DM}$  необходимо обеспечить условие:

$$\Delta U < \bar{H} \cdot \frac{K_{DM}}{100\%} , \quad (7)$$

где  $K_{DM}$  — порог обнаружения дифференциальной нелинейности. С учетом формул (1) и (7) получим:

$$\frac{s \cdot K_F}{F_M} < \bar{H} \cdot \frac{K_{DM}}{100\%} . \quad (8)$$

Из выражения (8) находим:

$$\frac{1}{F_M} < \frac{\bar{H}}{s \cdot K_F} \cdot \frac{K_{DM}}{100\%} . \quad (9)$$

Левая часть неравенства (9) представляет собой период следования модулирующих импульсов в миллисекундах, так как частота  $F_M$  в формуле (1) задана в килогерцах, обозначим его как  $\tau$ . Если среднее значение ширины канала  $\bar{H}$  принять в соответствии с формулой (3), то выражение (9), которое является необходимым условием для обнаружения дифференциальной нелинейности величиной  $K_{DM}$ , приобретает вид:

$$\tau < \frac{U_{max}}{s \cdot K_F \cdot N_{max}} \cdot \frac{K_{DM}}{100\%} \cdot 10^6 . \quad (10)$$

Предположим, что при тестировании АЦП накопительный конденсатор  $C$  (рис. 1) емкостью  $500$  мкФ, разряжается током  $I_{DC} = 50$  мкА. В этом случае скорость разряда конденсатора составит:

$$s = I_{DC} / C = 50 \cdot 10^{-6} / 500 \cdot 10^{-6} = 0,1 \text{ (В/с)} = 100 \text{ (мВ/с)}.$$

Если конденсатор был предварительно заряжен до напряжения  $U_0 = 15$  В, то общее время разряда конденсатора составит  $150$  секунд. При коэффициенте передачи амплитуды формирователя импульсов  $K_F = 1/3$  амплитуда выходных импульсов будет изменяться в пределах входного диапазона напряжений АЦП от  $U_{max} = 5$  В до  $0$  В. В этом случае, например, для обнаружения дифференциальной нелинейности на уровне  $K_{DM} = 1\%$  при тестировании спектрометрического двенадцатиразрядного АЦП ( $N_{max} = 4096$  каналов) в соответствии с выражением (10) период следования модулирующих импульсов не должен превышать  $0,366$  мс, то есть, частота модулирующего генератора должна составлять не менее  $2,73$  кГц.

Следует отметить, что условие (10) справедливо только для случая отсутствия как собственных шумов АЦП, так и случайных (шумовых) составляющих в составе спектра тестирующего сигнала.

### Влияние шумов на амплитудный спектр

Если на тестовый сигнал, представляющий собой периодическую последовательность импульсов, амплитуда которых уменьшается с постоянной скоростью, накладывается сигнал шума, то амплитуда каждого очередного импульса не будет в точности соответствовать ее математическому ожиданию (2), а функция вероятности появления сигнала с заданной амплитудой не будет представлять собой  $\delta$ -функцию. В результате воздействия сигнала шума с нормальным законом распределения вероятности функция вероятности амплитуды импульса также приобретает форму кривой Гаусса (рис. 5). Математическое ожидание этой функции по прежнему может быть найдено по формуле (2), а дисперсия будет зависеть от суммарного уровня шума, пересчитанного ко входу аналого-цифрового преобразователя.

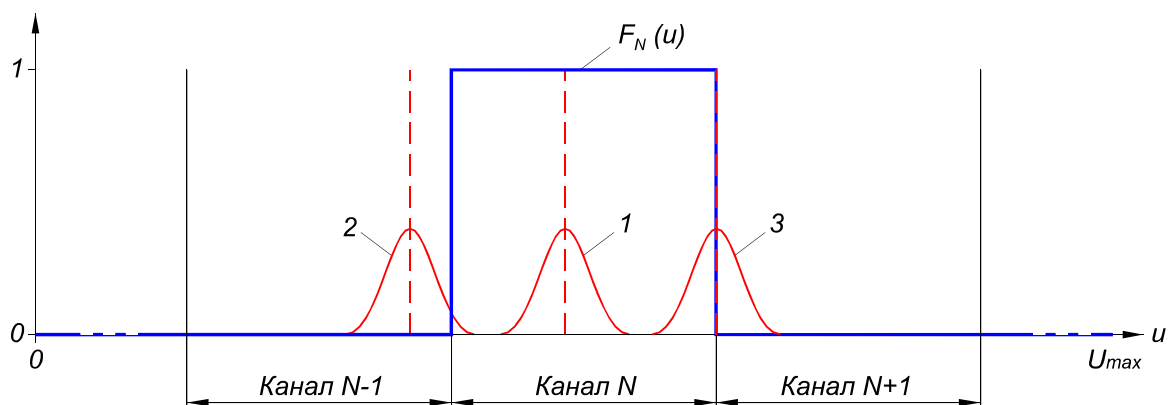


Рис. 5. Влияние шума на вероятность попадания в канал

Если действующее значение шума заметно меньше ширины канала, то неопределенность, обусловленная воздействием шумового сигнала, не будет приводить к перераспределению вероятности попадания в заданный канал при условии, что математическое ожидание функции распределения вероятности попадает в зону, близкую к середине канала (кривая 1 на рис. 5). Если же воздействию такого же самого уровня шума будет подвергнут тестовый сигнал, амплитуда которого близка к границе канала, появляется вероятность регистрации этого сигнала в соседнем канале (кривая 2). При условии совпадения математического ожидания с границей двух соседних каналов регистрация события в каждом из них становится равновероятной (кривая 3).

Воздействие на входной сигнал шума, возникающего во входных цепях АЦП, приводит к искажению формы функций вероятности попадания в каналы. Они приобретают вид, показанный на рис. 6. Для описания формы функции вероятности в спектрометрии используется характеристика, которая носит название профиля канала [3]. Понятно, что профиль канала и его эффективная ширина непосредственно зависят от уровня собственных шумов аналого-цифрового преобразователя. Поэтому, определив один из этих параметров АЦП, можно сделать вывод о величине второго связанного с ним параметра.

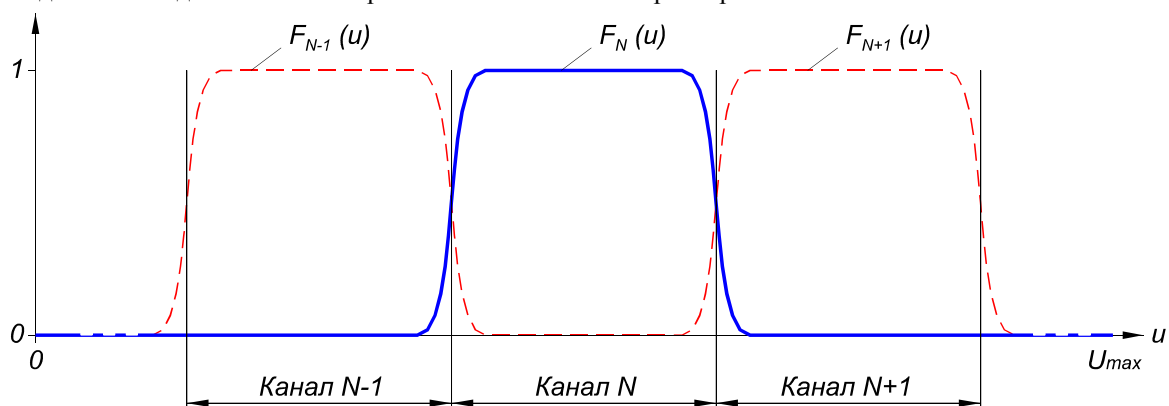


Рис. 6. Формирование профиля канала при наличии шумов

В результате случайного воздействия шумового сигнала на последовательность тестовых импульсов возникает частичное перераспределение попаданий амплитуд в отдельные каналы аналого-цифрового преобразователя. Линия амплитудного спектра становится «размытой» случайными отклонениями количества зарегистрированных в том или ином канале импульсов от их среднего значения. Закономерно предположить существование зависимости степени разброса значений амплитудного спектра от уровня собственных шумов измерительного тракта. Эта статистическая зависимость может быть найдена аналитически, экспериментально или методом численного моделирования измерительной системы.

#### Искажения амплитудного спектра за счет интегральной нелинейности

Интегральная нелинейность АЦП возникает как результат интегрального накопления на определенных участках передаточной характеристики дифференциальной нелинейности отдельных каналов, если они имеют один и тот же знак. Другими словами, изгиб передаточной характеристики АЦП возникает из-за того, что на ее некоторых участках каналы имеют ширину, которая чуть больше среднего значения ширины канала, а на других участках – чуть меньше среднего. Понятно, что при тестировании такого АЦП с помощью предложенной методики средняя линия амплитудного спектра будет иметь более высокий уровень в области расположения более широких каналов и более низкий – в области зауженных каналов. То есть, статистические

характеристики амплитудного спектра, полученного в результате регистрации тестового сигнала, содержат в себе информацию и об интегральной нелинейности АЦП. Для ее оценки необходимо в первую очередь обеспечить высокую линейность процесса разряда накопительного конденсатора. Применение электролитических конденсаторов в этом случае становится недопустимым из-за явно выраженной зависимости токов утечки от значения приложенного напряжения.

Для количественной оценки интегральной нелинейности весь диапазон амплитуд тестового сигнала должен быть разбит на несколько участков с последующим определением среднего значения уровня спектральной линии на каждом из участков. Эта задача может быть решена программными средствами путем статистического анализа спектрометрического массива данных.

### ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ

Разработанная авторами статьи измерительная установка использовалась для проверки работы некоторых образцов аналого-цифровых преобразователей, а также применялась для экспресс-контроля параметров создаваемых в лаборатории спектрометрических АЦП.

На рис. 7 приведен фрагмент амплитудного спектра, полученного с помощью измерительного стенда на одном из экспериментальных образцов АЦП последовательного счета, цифровой узел которой построен на основе программируемой логической матрицы (ПЛМ) серии MAX 7000.

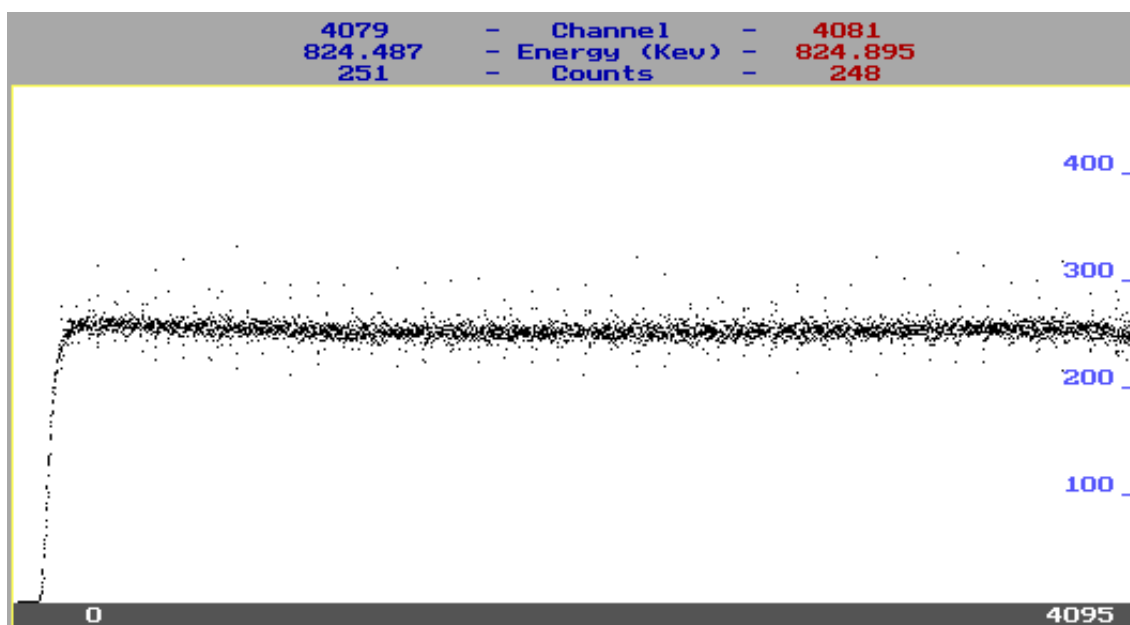


Рис. 7. Амплитудный спектр АЦП на основе ПЛМ серии MAX7000

Как видно из рисунка, на спектре присутствуют периодически повторяющиеся отклонения отдельных точек, свидетельствующие о наличии в некоторых каналах достаточно большой дифференциальной нелинейности, что не характерно для аналого-цифровых преобразователей последовательного счета. Обнаруженный с помощью предлагаемого метода экспресс-оценки недостаток послужил поводом для проведения ряда исследований, в ходе которых было выявлено, что причиной возникновения периодически повторяющейся дифференциальной нелинейности является технологическая особенность программируемых логических матриц этой серии. Характерные для них большие коммутационные токи при переключении триггеров приводят к возникновению взаимного влияния между макроячейками ПЛМ. Текущее состояние матрицы влияет на порог переключения входных логических элементов, что приводит к паразитной фазовой модуляции тактовой частоты, поступающей на счетчик. Этот процесс является детерминированным и полностью зависит от состояния отдельных триггеров счетчика. В результате возникает обнаруженная при тестировании дифференциальная нелинейность, которая с высокой стабильностью регистрируется от измерения к измерению в одних и тех же каналах. Для устранения обнаруженного недостатка разработчиками были внесены некоторые изменения в принципиальную схему АЦП, а также использована другая серия программируемых логических матриц.

Вторым примером применения разработанного метода оценки является тестирование спектрометрического преобразователя, который построен на основе микроконтроллера C8051F060. Измерения в нем выполняются с помощью встроенного в микроконтроллер АЦП последовательного приближения, для уменьшения дифференциальной нелинейности АЦП использован метод «скользящей шкалы» [4].

На рис. 8 показан фрагмент амплитудного спектра, полученного при использовании метода экспресс-оценки с помощью штатной спектрометрической программы, которой разработчик комплектует данный АЦП.

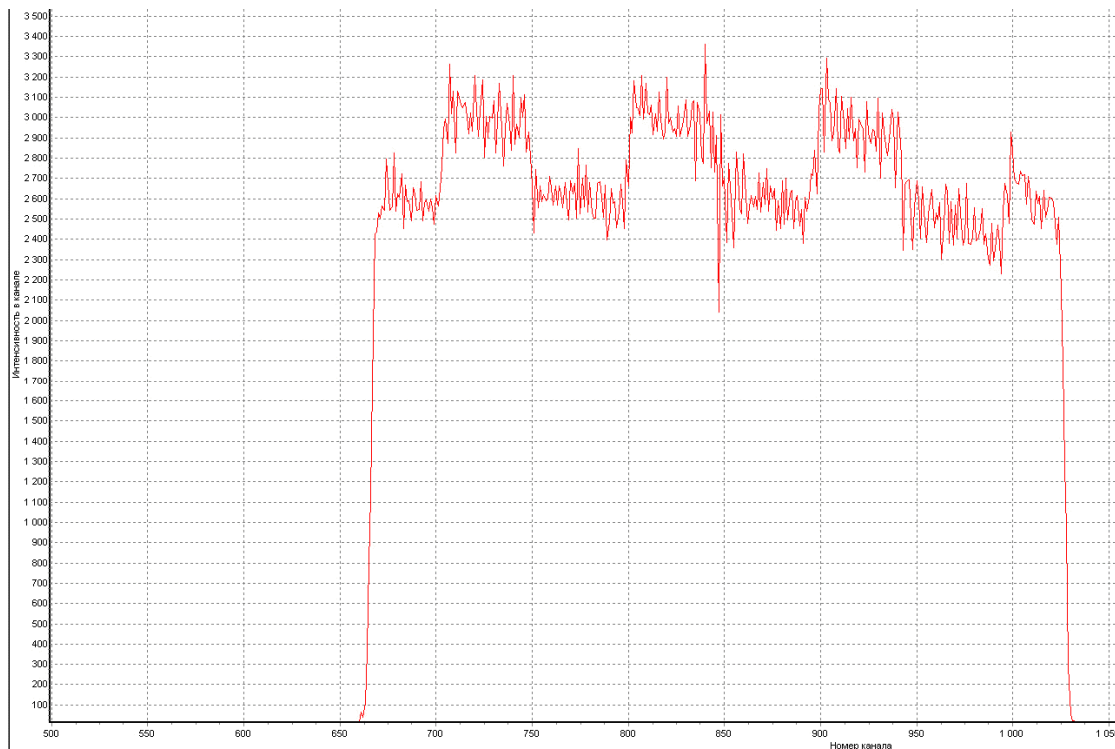


Рис. 8. Амплитудный спектр, полученный при тестировании АЦП на основе микроконтроллера С8051F060

Анализируя форму полученного спектра, можно сделать следующие выводы:

1) в тестируемом АЦП реализация метода «скользящей шкалы» выполнена с явными аппаратными или алгоритмическими ошибками, что приводит к возникновению периодического излома формируемой спектральной линии (в виде меандра);

2) конструктивное решение, основанное на применении встроенного в микроконтроллер аналого-цифрового преобразователя, является неприемлемым для спектрометрии, так как высокий уровень цифровых шумов микроконтроллера существенно воздействует на полезный сигнал и, как результат, приводит к возникновению заметного стохастического разброса точек, образующих линию спектра.

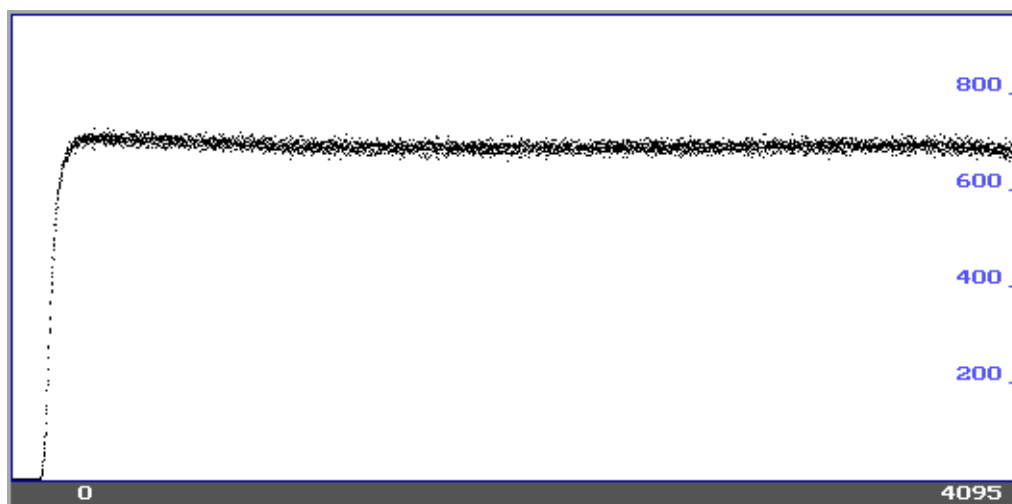


Рис. 9. Амплитудный спектр, полученный при тестировании АЦП Вилкинсона при частоте модуляции 5 кГц

Одной из возможностей тестирования предложенным экспресс-методом является оценка уровня собственных шумов аналого-цифрового преобразователя. На рис. 9,10 показаны амплитудные спектры, полученные на одном и том же аналого-цифровом преобразователе последовательного счета (АЦП Вилкинсона), но при разных значениях частоты модулирующих импульсов.

Спектр на рис. 9 соответствует частоте модуляции 5 кГц. При данной частоте в каждый из каналов попадает около 700 тестовых импульсов с плавно изменяющейся амплитудой. Спектр представляет собой

горизонтальную линию (если не брать во внимание наклона на начальном и конечном участках спектра из-за наличия переменных токов утечки электролитических конденсаторов), которая «размыта» отклонениями значений, полученных в отдельных каналах, от некоторого среднего значения. Разброс точек вызван наличием шума во входных цепях АЦП, причиной которого может быть в том числе шум самих электролитических конденсаторов.

О том, что данный разброс значений не является следствием дифференциальной нелинейности свидетельствует результат следующего эксперимента, который был выполнен при частоте модулирующих импульсов около 19 кГц (рис. 10).

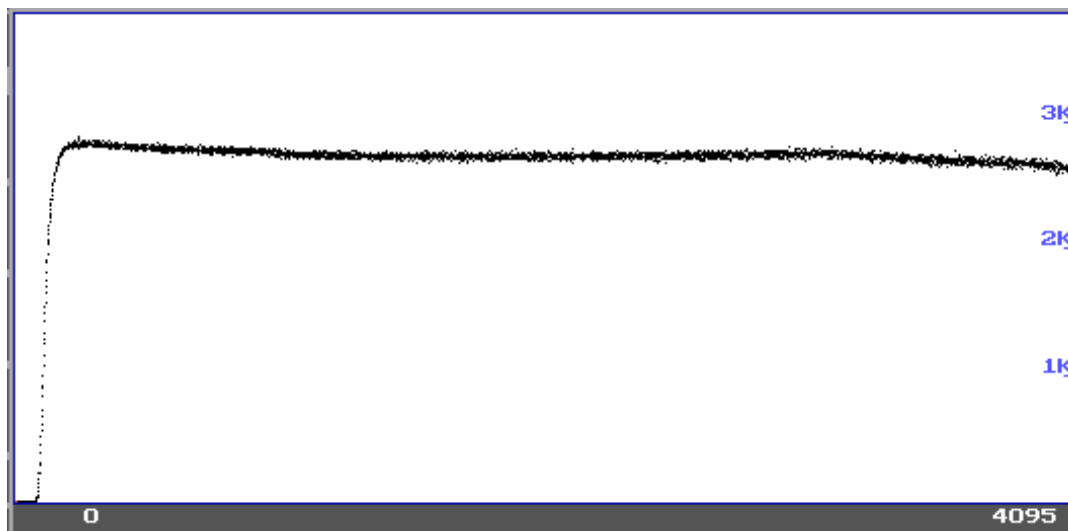


Рис. 10. Амплитудный спектр, полученный при тестировании АЦП Вилкинсона при частоте модуляции 19 кГц

Среднее значение импульсов, зарегистрированных в каждом из каналов, возросло примерно в четыре раза и составляет около 2800 импульсов на канал. Нетрудно заметить, что на этом амплитудном спектре относительный разброс точек от среднего значения уменьшился примерно в два раза, что соответствует квадратному корню от коэффициента увеличения количества импульсов на канал по сравнению с предыдущим экспериментом. Это свидетельствует о стохастическом характере процессов, вызывающих размывание спектральной линии. При наличии явно выраженной дифференциальной нелинейности относительное отклонение значений, получаемых в отдельных каналах, не должно зависеть от частоты модуляции, используемой при проведении эксперимента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты с разными аналого-цифровыми преобразователями, проведенные на разработанном авторами измерительном стенде, показали возможность применения данного метода экспресс-тестирования для оценки основных технических параметров как самих аналого-цифровых преобразователей, так и некоторых других элементов спектрометрического тракта. Метод удобен для контроля параметров оборудования как на существующих измерительных комплексах, так и в процессе разработки новых устройств для спектрометрических трактов, в первую очередь — спектрометрических АЦП и каскадов предварительного усиления и формирования сигналов, поступающих от детекторов. На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать выводы о возможных направлениях дальнейшего совершенствования методики измерения и самого измерительного стенда.

Во-первых, явным недостатком стенда является применение электролитических конденсаторов в качестве накопителя заряда, так как собственные токи утечки приводят к нарушению линейности процесса разряда и искривлению спектральной линии, что наблюдается при тестировании практически всех моделей спектрометрических АЦП. Для устранения этого недостатка необходимо заменить в составе стенда используемые электролитические конденсаторы конденсаторами с малыми токами утечки, например, пленочными на основе диэлектрика из полипропилена или полиэтилентерефталата.

Во-вторых, следует отметить, что информативность получаемых на стенде амплитудных спектров позволяет не только выявлять недостатки измерительных устройств, но и получать приближенные численные значения некоторых основных параметров аналого-цифровых преобразователей.

О величине интегральной и дифференциальной нелинейности и уровне шума свидетельствуют отклонения отдельных точек или участков спектральной линии от некоторого среднего значения. Для получения численной информации о каждом из этих параметров необходимо провести ряд дополнительных теоретических и практических исследований с целью определения корреляционной зависимости между отдельными

параметрами и характеристиками спектрометрического АЦП и статистическими характеристиками получаемых спектров. Для этого необходимо:

- 1) ввести критерии для оценки разброса точек на отдельных участках формируемой в процессе измерения спектральной линии;
- 2) построить аналитическую или численную модель процесса регистрации спектра на предложенном измерительном стенде;
- 3) на основе полученной модели процесса определить корреляционные зависимости между статистическими параметрами регистрируемых спектров и отдельными характеристиками и параметрами спектрометрического АЦП;
- 4) разработать программное обеспечение, позволяющее автоматизировать процесс оценки параметров АЦП по результатам экспресс-тестирования на измерительном стенде;
- 5) выполнить экспериментальную проверку модифицированного измерительного стенда совместно с программным обеспечением и выработать рекомендации по использованию предложенного метода контроля параметров спектрометрических АЦП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DSTU GOST 22252:2008: Multichannel amplitude analyzers. Methods of parameter measurement – [Effective from 2008–10–01]. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine, 2008. – 14 p. – (National standard of Ukraine). (in Ukraine)
2. Gavrilov L.E. Fundamentals of Nuclear Electronics. Part 1. - Moscow: National Research Nuclear University "MEPhI", 2010. – P. 150,154. (in Russian)
3. Sheremetyev A.K. Recommendations for the use of the spectrometric ADC [Electronic resource] // Scintillators.ru. – <https://scintillators.ru/booc/scintillators.ru-adc.pdf>. (in Russian)
4. Aulchenko V.M., Ponomarev S.A. Bitwise-balancing analog-to-digital converter with a small differential nonlinearity. – Novosibirsk: Budker Institute of Nuclear Physics Siberian Branch of USSR Academy of Science, 1982. – 7p. – (Preprint Budker Institute of Nuclear Physics Siberian Branch of USSR Academy of Science; BINP SB USSR of AS 1982). (in Russian)



PACS: 07.85.Nc; 29.50.+V

## BRIEF ANALYSIS OF REAL-TIME DATA COMPUTER REGISTRATION, TRANSMISSION AND PROCESSING METHODS IN NUCLEAR PHYSICS

**A. Yefremov, S. Reva**

*V.N. Karazin Kharkiv National University  
61022, Kharkiv, 4, Svobody sq., tel/fax 8-057-705-12-47*

*E-mail: [iec-lab@karazin.ua](mailto:iec-lab@karazin.ua)*

*Received October 23, 2017*

Structural and principal problems in the field of control equipment for nuclear physics development are examined, in particular, the influence of dead time on the spectrum data aggregation and methods of correcting this influence. The variants of the organization of spectrometric systems, their advantages and disadvantages, the possibility of using different digital interfaces and computer buses are analyzed, and some of existing spectrometric equipment implementations examples are reviewed. The result of the work is an analysis of existing approaches to the equipment for electronic spectrometry organization and development, as well as a recommendation based on the approaches and different technological solutions to achieve the best ratio of performance and versatility is given. The problems that may be encountered in the spectrometric equipment development process and the existing solutions are described. The workability of various operating systems and real-time programming modules to the organization of processing equipment is examined, also the impact on the development-related cost and laboriousness of the opted facilities for solving these problems is examined, and the optimal solutions are proposed.

**KEY WORDS:** electronic spectrometry, dead time, analog-to-digital converter, computer buses, operating systems

### СТИСЛИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЄСТРАЦІЇ, ПЕРЕДАЧІ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ РЕАЛЬНОГО ЧАСУ У ЯДЕРНІЙ ФІЗИЦІ

**А.О. Єфремов, С.М. Рева**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, пл. Свободи, 4, тел./факс 8-057-705-12-47*

Розглядаються конструкційні та принципові проблеми в галузі розробки управляючого обладнання для ядерної фізики, зокрема, вплив мертвого часу на побудову спектра та методи корекції цього впливу. Аналізуються варіанти організації спектрометричних систем, їх переваги та недоліки, можливість використання різних цифрових інтерфейсів і комп'ютерних шин, наводиться приклад деяких існуючих реалізацій спектрометричного обладнання. Результатом роботи є аналіз існуючих підходів до організації та розробки обладнання для електронної спектрометрії, а також рекомендація на основі розглянутих підходів і тих чи інших технологічних рішень для досягнення найкращого співвідношення продуктивності і універсальності. Описано проблеми, що виникають в процесі розробки спектрометричного устаткування, та існуючі варіанти їх вирішення. Розглянуто можливість застосування різних операційних систем і модулів реального часу для побудови апаратури реєстрації та обробки спектрів, а також вплив обраних засобів вирішення проблеми на вартість і трудомісткість розробки, запропоновані оптимальні варіанти.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** електронна спектрометрія, мертвий час, аналого-цифрові перетворювачі, комп'ютерні шини, операційні системи.

### КРАТКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОЙ РЕГИСТРАЦИИ, ПЕРЕДАЧИ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ В ЯДЕРНОЙ ФИЗИКЕ

**А.А. Ефремов, С.Н. Рева**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, пл. Свободы, 4, тел./факс 8-057-705-12-47*

Рассматриваются конструкционные и принципиальные проблемы в сфере разработки управляющего оборудования для ядерной физики, в частности, влияние мёртвого времени на построение энергетических спектров и методы коррекции этого влияния. Анализируются варианты организации спектрометрических систем, их преимущества и недостатки, возможность использования различных цифровых интерфейсов и компьютерных шин, приводится пример некоторых существующих реализаций спектрометрического оборудования. Результатом работы является анализ существующих подходов к организации и разработке оборудования задач электронной спектрометрии, а также рекомендация на основе рассмотренных подходов и тех или иных технологических решений для достижения наилучшего соотношения производительности и универсальности. Описаны проблемы, возникающие в процессе разработки спектрометрического оборудования, и существующие варианты их решения. Рассмотрена применимость различных операционных систем и модулей реального времени для организации обрабатывающей аппаратуры, а также влияние выбранных средств решения проблемы на стоимость и трудоёмкость разработки, предложены оптимальные варианты.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** электронная спектрометрия, мёртвое время, аналого-цифровые преобразователи, компьютерные шины, операционные системы.

### АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ

При разработке программного обеспечения для обслуживания спектрометрических аналого-цифровых преобразователей (АЦП) авторы статьи столкнулись с задачей выбора структуры аппаратно-программных

комплексов, методов взаимодействия с аппаратурой, передачи и первичной обработки данных. Использование современных операционных систем с ограниченным доступом к аппаратным ресурсам компьютера, а также отсутствие в компьютерах общего назначения аппаратных интерфейсов промышленного применения создают ряд проблем, связанных с обеспечением надежности и своевременности передачи и обработки информации. Во многих случаях это может приводить к искажению или частичной потере получаемых (обрабатываемых) экспериментальных данных.

Так, например, электронная спектрометрия на базе многоканальных анализаторов с применением аналого-цифровых преобразователей последовательного приближения или АЦП Вилкинсона всегда сопровождается неизбежными погрешностями счёта. В частности, эти просчёты возникают из-за мёртвого времени спектрометрического тракта, когда из-за занятости или каких-либо других причин спектрометр не способен регистрировать поступающие импульсы. Соответственно, каждая часть спектрометрической системы, т.е. измерительный блок, АЦП или устройство обработки информации, вносит свой вклад в мёртвое время измерения. Минимизация и учет мертвого времени является одним из важных условий при решении некоторых научных и прикладных задач ядерной физики. Однако у каждого из отдельных узлов спектрометрического тракта может быть разный тип вносимого мёртвого времени. Различают устройства с мёртвым временем продлевающегося и непродлевающегося типа.

В устройствах с мёртвым временем продлевающегося типа задержки во времени измерения возникают после любого поступившего события и не зависят от того, регистрируется оно или нет. Например, формирующий усилитель может относиться к такому типу устройств. С другой стороны, непродлевающееся мёртвое время не зависит от поступления событий в течение измерительного периода, что характерно, например, для спектрометрических АЦП. Естественно, что различные типы мёртвого времени могут вносить различный вклад в погрешности счёта и даже влиять на форму получаемого спектра [1].

В самом простом случае мы имеем постоянное мёртвое время непродлевающегося типа при постоянной скорости счета детектируемых событий. Такое мёртвое время может быть характерно для систем, задержки в которой связаны с занятостью медленной шины данных с постоянной задающей частотой. В данных условиях мёртвое время влияет лишь на общее время набора спектра с заданной статистической точностью. Однако, в реальности, конечно, это далеко не единственный вариант вклада мёртвого времени в измерительный процесс. Например, характерным для АЦП Вилкинсона вкладом в мёртвое время является зависимость времени процесса измерения сигнала от его амплитуды, так как она напрямую влияет на время полного разряда конденсатора [2]. Также существует проблема с обработкой входных сигналов на измерительном устройстве в условиях множественной диспетчеризации процессов (когда вклад работы операционной системы в занятость процессора может быть достаточно значительным), в частности, это характерно для драйверов или клиентских приложений операционных систем общего назначения.

Данные проблемы, связанные с программно-аппаратной обработкой информации в системах реального времени, и являются предметом рассмотрения в работе. Изложенный в статье материал не является полноценным обзором существующих методов передачи и обработки экспериментальных данных в ядерной физике, а, скорее всего, есть попыткой поиска приемлемого решения частной задачи на основе собственного опыта, аналитических обзоров и публикаций других авторов.

Целью работы является анализ существующих информационных технологий и определение на основе результатов этого анализа наиболее эффективных способов построения компьютеризированных систем реального времени для автоматизации измерений и управления физическими установками.

### **СПОСОБЫ АППАРАТНО-ПРОГРАММНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ**

К решению задачи регистрации и обработки спектра с минимальной потерей информации можно подходить с нескольких позиций.

1) Конструкционный подход. Рассматривая спектрометрическую систему с позиции физически взаимодействующих модулей, её можно представить в виде различных вариантов компоновки. Это может быть полноценный спектрометр на базе микропроцессорной системы, исполненный в едином отдельном модуле и подключённый к компьютеру через определённый интерфейс. Либо это может быть только спектрометрический АЦП с контроллером шины, использующий для работы ресурсы компьютера.

2) Концептуальный подход. Очевидно, что программная реализация алгоритмов, процедур ввода-вывода информации и своевременной обработки сигналов — это одна из важнейших частей спектрометрической системы. Соответственно, реализация может осуществляться на базе микроконтроллера, программируемой логической матрицы, или же с помощью универсального компьютера под управлением различных операционных систем.

Рассмотрим различные варианты решения проблемы мёртвого времени, описанной выше.

Экономически, конечно же, целесообразно создать спектрометрический АЦП на плате с контроллером определённой шины, подключить его к детектирующему устройству и к компьютеру, чьи ресурсы и будет использовать измерительное оборудование. При таком подходе есть определённая доля вариативности в

выборе аппаратных и программных средств реализации. Во-первых, существует множество различных стандартов шин, используемых как в домашних (настольных), так и в промышленных компьютерах (эта же вариативность касается и системы удалённого спектрометрического оборудования). Из распространённых вариантов можно выделить следующие.

**Протокол RS-232 (также известен, как последовательный коммуникационный (COM) порт).** Использование COM-порта для коммуникации с устройством имеет свои преимущества и недостатки. Конечно же, логическое программирование интерфейса взаимодействия с последовательным портом довольно простое, даже если речь идёт об операционных системах общего назначения. Из аппаратной реализации требуется только наличие правильно сконфигурированного модуля UART и разъёма. Сама шина с физической точки зрения является достаточно неприхотливой, длина соединительного кабеля может составлять десятки метров. Однако, очевидным минусом такой шины является скорость передачи данных, по стандарту ограниченной 115 кбод, что примерно соответствует 70 мкс на передачу однобайтового слова в одну сторону [3].

**Шина ISA (Industry Standard Architecture).** Универсальная параллельная шина ввода-вывода, системная шина для IBM-совместимых компьютеров. Способна работать на частоте до 8 МГц, приводит к задержке времени в 2-4 мкс на синхронизацию и передачу слова. Данная шина является на текущий день устаревшим стандартом, однако продолжает использоваться в некоторых моделях промышленных компьютеров. Способна поддерживать до 6 подключённых устройств одновременно, а также её расширения вводят технологии DMA и PnP [4], [5], что упрощает программирование аппаратного управления на логическом уровне. С точки зрения системной компоновки использование данной шины может облегчить как программную, так и аппаратную реализацию спектрометрической системы. Например, модуль АЦП не нуждается в контроллере шины, если нет необходимости использовать технологии DMA или PnP. Однако, с точки зрения системы не будет возможности динамического обнаружения и настройки подключённого оборудования.

**Шина PCI (peripheral computer interconnect).** Также параллельная системная шина для IBM-совместимых компьютеров, пришедшая на смену шине ISA. Отличается гораздо более высокой пропускной способностью (до 66 МГц при ширине канала в 64 бита) [3], [4]. Данная шина отличается более сложной схематехникой и арбитражем, дополнительным функциональным и конфигурационным пространством, прерываниями, основанными на передаче сообщений, и многими другими нововведениями. Системная разработка под данную шину может оказаться весьма трудоёмким процессом, а вклад других системных устройств в арбитраж шины может внести в работу оборудования реального времени недетерминированные задержки. Кроме того, PCI-совместимое устройство нуждается в контроллере шины, так как аппаратное управление обеспечивается сложным механизмом конфигурирования.

**Шина PCI Express.** Современная системная шина IBM-совместимых устройств, работающая по типу соединения «точка-точка». В отличие от предыдущих решений, не является шиной как таковой, а обеспечивает последовательное соединение устройств во внутренней сети шины на скоростях до 16 гигабайт в секунду (циклов передачи информационных пакетов) [4]. Соответственно, аппаратная и программная настройка шины PCI-e может быть даже более трудоёмким процессом, нежели отладка спектрометрического оборудования. Однако, данная шина позволяет устройствам обмениваться информацией на огромной скорости практически без непосредственного участия центрального процессора, допускает горячую замену оборудования и его автоматическую настройку.

**Шина USB.** Стандартная универсальная последовательная шина для любых электронных устройств с контроллером USB. Спецификация версии 2.0 описывает протокол передачи данных на скоростях до 480 МБ/с [3], однако время отклика оборудования зависит от многих факторов. Оборудование также нуждается в отдельном контроллере USB. В связи с возможной логической сложностью устройства USB-сети (соединённые контроллеры, хабы, функции) программирование драйвера и аппаратное управление устройством может оказаться затруднено сложной логикой доставки и обработки сигналов и недетерминированными временными задержками [5], зависящими от узлов, соединяющих спектрометрическое оборудование и обрабатывающий процессор. Нетрудно заметить, что данный метод лучше подходит для внешнего спектрометрического комплекса.

**Протокол Ethernet.** Стандартный сетевой протокол, в большинстве своём использующий технологии IP/TCP для организации взаимодействия узлов и обеспечения высокой скорости передачи данных (до 1 Гбит/с) при достаточно высоком времени отклика сети и физической удалённости её узлов [6]. Данная технология не является достаточно подходящей для аппаратной реализации в виде отдельного АЦП, т.к. не только требует наличия специализированного сетевого оборудования, но также и не даёт возможности для своевременной обработки пришедших сигналов. Однако, её можно использовать в удалённых спектрометрических системах ввиду масштабной унификации протокола и поддержки со стороны операционных систем любого уровня.

Естественно, что аппаратное управление зависит не только от типа компьютерной шины, но и от программных ресурсов вычислительной системы и алгоритмов обработки данных. Так, при решении задачи управления спектрометрическим оборудованием можно рассмотреть следующие варианты организации аналого-цифрового преобразователя:

- 1) организация спектрометрического АЦП, напрямую подключённого к простой параллельной шине и

делегирование вопросов арбитража и интерфейса взаимодействия аппаратному и программному обеспечению подключенного компьютера;

2) использование программируемой логической матрицы (ПЛМ), в этом случае, аппаратное управление сводится к автоматическому считыванию данных с АЦП по готовности и их пересылке на соответствующий контроллер шины;

3) использование программируемого микроконтроллера для организации интеллектуального управления спектрометрическим АЦП и взаимодействия с обрабатывающим оборудованием.

Как известно, применение ПЛМ для организации контролирующего аппаратного обеспечения во многих случаях может оказаться более выгодным и быстродействующим решением по ряду причин. Во-первых, схемы логической структуры ПЛМ являются более-менее универсальными и не зависят от производителя чипов, в то же время, для использования разнообразных микроконтроллеров необходимо наличие знаний в области конкретной модели микроконтроллера и его логического управления. Соответственно, программы для микроконтроллеров являются в меньшей степени переносимыми между различными моделями или архитектурами. Во-вторых, работа микроконтроллера основывается на обработке машинных инструкций, которые выполняются с различной скоростью и частотой. В то время как в ПЛМ можно задать логику аппаратного взаимодействия в декларативной форме, машинные инструкции имеют более сложную императивную форму, что снижает общую гибкость системы в целом [7].

Также необходимо учитывать и влияние программного окружения при разработке драйверов аппаратного управления спектрометрическим оборудованием на базе IBM-совместимых компьютеров. Есть несколько распространённых подходов:

– написание программ для компьютера в режиме отсутствия окружения (без операционной системы, запуск происходит после начальной загрузки компьютера);

– использование операционных систем, не блокирующих прямой доступ к аппаратному обеспечению (например, DOS);

– использование операционных систем реального времени (ОСРВ), например, RTOS32, QNX, VxWorks;

– использование модулей реального времени для операционных систем общего назначения (например, RTX64 для Windows) [8];

– использование операционных систем общего назначения (например, Windows, FreeBSD, Minix).

Естественно, что каждый из подходов обладает своими преимуществами и недостатками. Список составлен в порядке уменьшения предсказуемости и простоты организации аппаратного управления. Очевидно, что квалификация, требуемая от разработчиков системы, тоже различается в зависимости от выбранных методов. Так, при реализации системы управления без операционной системы, от разработчиков требуется создание программных компонентов для управления не только спектрометрическим оборудованием, но и аппаратными средствами самой рабочей станции, что значительно увеличивает время и стоимость разработки, а также снижает гибкость самой системы. В то же время, использование минимальных окружений, типа системы DOS, хоть и решает проблему абстракции над аппаратными средствами компьютера, но всё же не лишено тех проблем, с которыми придётся столкнуться при разработке без окружения: организация безопасности (как информационной, так и электронной), организация многозадачности, поддержка высокоуровневых инструментов разработки и прочее. Частично данные проблемы могут быть решены с помощью операционных систем реального времени, в которых реализованы средства многозадачности, распределения ресурсов, библиотеки графического интерфейса пользователя и мощная кроссплатформенность между различными архитектурами процессоров. ОСРВ обладают жёсткими ограничениями по предсказуемости времени отклика, и это будет, в большинстве случаев, платные решения, используемые в промышленности, авиации, военной отрасли и в космических программах [8]. Гораздо более экономичным решением может оказаться использование модулей реального времени, встраиваемых в обычные пользовательские операционные системы. Разработка в среде таких модулей требует квалификации в области проектирования систем реального времени, однако также опирается на использование стандартных интерфейсов программирования родительской операционной системы. Так например, квалифицированный разработчик среды Windows способен в короткие сроки научиться использовать модуль реального времени для этой операционной системы, что повышает гибкость и снижает стоимость разработки.

Конечно, просчёт и коррекция проблемы мёртвого времени на таких системах может стать тривиальной задачей, однако ОСРВ являются достаточно специфичными для практической спектрометрии, которая используется не только в промышленных условиях, но и в лабораторных или учебных. В аппаратных решениях, опирающихся на вычислительные устройства пользовательской стороны, не всегда представляется возможным навязывать использование конкретных операционных систем конечными пользователями. В таком случае, необходимо положиться на средства, предоставляемые операционными системами общего назначения. И хорошо, если это будет разработка на уровне ядра в операционной системе Windows, т.к. компания Microsoft прилагает огромные усилия для сохранения обратной совместимости компонентов. В мире Linux ситуация несколько иная: совместимости между приложениями уровня ядра, предназначенными для различных дистрибутивов, практически нет, равно как и между версиями одного и того же ядра. Поэтому от разработчиков

могут потребоваться обширные знания и высокий уровень квалификации в области целевых операционных систем для достижения наиболее широкого охвата аудитории, что естественным образом увеличивает сложность и стоимость разработки. Ко всему прочему, при использовании современных операционных систем, всегда необходимо наличие совместимых контроллеров шин на соответствующем спектрометрическом оборудовании, будь то непосредственно АЦП, либо же интегрированная спектрометрическая система — это упрощает использование стандартных шин и обеспечивает взаимодействие с целевой рабочей станцией, поскольку современные операционные системы блокируют доступ к нестандартным аппаратным ресурсам (разработка уровня ядра может многократно усложниться).

### ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В случае создания интегрированной спектрометрической системы, вопросы, касающиеся взаимодействия с компьютером, решаются использованием стандартных шин, описанных выше, а аппаратная реализация вычислительного ядра может быть также основана на ПЛИМ, отдельном микроконтроллере или же на базе промышленного компьютера, подключённого к АЦП (в таком случае, проблемы аппаратного взаимодействия с АЦП переносятся на соответствующий модуль). Очевидно, что разработка интегрированной системы — это более сложный и трудоёмкий процесс, как с производственной точки зрения, так и программной реализации необходимой логики, однако он является более перспективным вариантом в плане удобства для конечного пользователя. На практике же существуют реализации как в виде интегрированных систем, использующих для передачи данных и удалённого управления различные интерфейсы, так и в виде отдельных спектрометрических АЦП, подключаемых к рабочей станции. Рассмотрим для примера некоторые реальные системы.

#### Спектрометрические АЦП фирмы «Аспект».

– АЦП-8К-2М — спектрометрический АЦП Вилкинсона, встраиваемый в персональный компьютер на базе 16-разрядной шины ISA. Реализован в виде отдельной платы с 62-пиновым коннектором ISA, встроенным контроллером шины и специализированными интегральными схемами управления. Работает на частоте преобразования 100 МГц. Плата также оборудована встроенной памятью, предназначенной для формирования спектра без непосредственного участия центрального процессора.

– АЦП-8К-В1 — аналогичный предыдущему АЦП, реализованный на базе шины PCI с более высокой пропускной способностью и временем отклика системы.

– АЦП-USB-8К-В — приборное исполнение спектрометрического АЦП с использованием контроллера USB для удалённого управления с клиентского компьютера [9].

Рассмотренные решения поставляются вместе с управляющим программным обеспечением под систему Windows (SpectralLine) и MS-DOS (An). Драйверы реализуют общение с устройством через стандартизированные используемые шины, а управление осуществляется в виде передачи управляющих команд и считывания данных из встроенного запоминающего устройства. Поскольку время преобразования предложенных АЦП Вилкинсона составляет порядка 3..5 мкс, использовать АЦП напрямую через шину не представляется практичным решением – здесь на помощь приходит встроенное запоминающее устройство (ЗУ). Коррекция мёртвого времени осуществляется электронными средствами, встроенными в управляющие схемы. Одним из примеров можно привести коррекцию мёртвого времени, внесённую временем измерения уровня самим АЦП. Так как время разряда конденсатора известно и зависит от амплитуды пришедшего импульса, вклад в мёртвое время корректируется, исходя из полученного значения с АЦП, как функция времени от считанной величины.

#### Спектрометрические системы фирмы «Парсек»

– 4К-САА USB анализатор — спектрометрическая система (блок детектирования, ФЭУ и источник питания, накапливающий спектрометрический АЦП), реализующая удалённое управление через интерфейс USB. Характерная особенность – заявленное постоянное мёртвое время системы управления в 1 мкс, что можно легко откорректировать дополнительным временем измерения спектра до требуемой статистической значимости.

– 4К-САЦП-USB — спектрометрический АЦП Вилкинсона, встроенный в анализатор 4К-САА, и способный питаться от шины USB. Имеет встроенное запоминающее устройство, которое позволяет накапливать и считывать данные без непосредственного участия центрального процессора клиента. Данный АЦП измеряет входные импульсы с длительностью в диапазоне от 0.5 до 20 мкс и имеет время измерения до 5 мкс (настраиваемое). Соответственно, время измерения и выборки корректируется электронными средствами системной платы [9].

Интересным устройством в продукции «Парсек» является модель САЦП-НМВ-16К, реализующая технологию ZDT («нулевое мёртвое время»), разработанную фирмой «ORTEC». Данная технология подразумевает коррекцию спектра в реальном времени, обеспечивающую получение спектра, свободного от потерь мёртвого времени. Для достижения этого эффекта, измерительный цикл электронными средствами разбивается на дифференциальные временные интервалы, которые достаточно малы, чтобы скорость счёта не

успевала ощутимо измениться в течение каждого из этих интервалов. Продолжительность интервала обычно выбирается в диапазоне от 0.1 до 1.5 мс. Во время каждого дифференциального временного интервала измеряется текущее отношение реального времени к живому времени  $r = (T / T_{ж})$  [1]. Когда очередной импульс обрабатывается анализатором, вместо добавления единицы в ЗУ соответствующего энергетического канала, значение в этом канале увеличивается на величину  $r$ , что позволяет мгновенно получать скорректированные отсчёты на каждом анализируемом импульсе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принимая во внимание указанные материалы и примеры реализаций спектрометрических систем профильными компаниями, можно сделать несколько замечаний и выводов касательно разработки спектрометрического оборудования, и решения проблемы мёртвого времени. Очевидно, что достаточными производственными мощностями для сбора плат АЦП со специализированными интегральными схемами, обладают далеко не все фирмы, занимающиеся разработкой оборудования. Поэтому имеет смысл учесть возможность использования решения проблемы с помощью универсальных систем: программируемых матриц или микроконтроллеров, использование удалённых рабочих станций с операционными системами общего назначения.

Поскольку современные АЦП способны преобразовывать сигналы на достаточно высокой частоте, генерируя полезные данные раз в несколько микросекунд, имеет смысл создавать изначально накапливающий АЦП, чтобы не нагружать системную шину клиентского компьютера. С одной стороны, отсутствие встроенного ЗУ может быть оправдано конструктивной простотой платы АЦП, которая возлагает процесс обработки данных на клиентскую машину, но с другой — ввиду массового использования операционных систем общего назначения, отнимать процессорное время от устройств пользовательского интерфейса и фоновых программ было бы неразумно. Наладить своевременную обработку сигналов под операционной системой общего назначения — процесс трудоёмкий, и данный подход неизбежно будет вносить недетерминированное мёртвое время в измерительный процесс. Как можно заметить, производители профессиональных АЦП используют отдельные модули с запоминающим устройством и контроллером шины, которые позволяют корректировать искажения, связанные с мёртвым временем в детерминированной среде встроенными средствами. Таким образом можно избавиться сразу от трех проблем: от мёртвого времени, вносимого обработкой информации пользовательским устройством, от нагрузки на системную шину компьютера и от необходимости устанавливать особое программное обеспечение на клиентскую машину. Поскольку обновление информации на экране — процесс более медленный, нежели накопление спектрометрической статистики, данные могут передаваться с заметно более низкой частотой (от 15 до 50 мс) и сразу целым блоком.

Когда поднимается вопрос об используемой шине данных, всегда есть выбор между универсальностью и производительностью. Конечно, монтировать USB устройство на клиентской стороне быстрее и проще, но программирование и использование протокола USB (даже современных спецификаций) связано с трудностями излишней сложности и универсальности шины. Действительно, обход дерева устройств в USB-сети может вносить неопределённые временные задержки, что недопустимо для систем, чувствительных ко времени реакции обрабатывающей аппаратуры. В этом плане Ethernet может показывать ещё худшие характеристики, уступая преимуществу развитой сетевой структуры (например, в системе может быть множество различных АЦП и детектирующих устройств) скорости обработки информации внутри самой сети. Альтернативой этим вариантам может стать шина PCI Express, предлагая и приемлемую ширину канала, и время отклика, но имея свои сложности с организацией контроллера шины и драйверов устройства. В самом простом варианте же, использование промышленной шины ISA может иметь свои преимущества, так как разработка средств аппаратного управления под ней не осложнена спецификацией и может опираться на определённые соглашения IBM-совместимых компьютеров. В таком случае, обработка сигналов чаще, чем раз в 2-4 мкс не представляется возможной. Также такой подход накладывает ограничение на клиентские операционные системы, ведь в операционных системах общего назначения предоставление необходимых ресурсов для аппаратного управления требовательной ко времени отклика спектрометрической системой через нестандартный интерфейс затруднено.

На основании проведенного анализа особенностей функционирования аппаратных интерфейсов, программной организации работы операционных систем, методов и средств разработки программного обеспечения можно сделать вывод, что одним из наиболее приемлемых вариантов построения систем автоматического контроля и управления процессами реального времени может стать разработка разделенных систем, состоящих из внешнего контроллера и компьютера для обработки и визуализации получаемых данных.

В случае проектирования системы сбора спектрометрической информации на внешний контроллер возлагается задача максимально быстрого реагирования на завершение процесса измерения амплитуды очередного пришедшего от детектора импульса. Контроллер может быть построен как микропрограммный автомат на основе программируемой логической матрицы, так и может быть реализован на основе микроконтроллера или одноплатного компьютера в промышленном исполнении. В последнем случае для

организации контролирующего ядра предлагается использовать минимальное окружение в виде операционной системы типа DOS, ввиду достаточного уровня абстракции и в то же время свободного доступа к аппаратному обеспечению контроллера. Обработка получаемой информации должна выполняться на этом уровне в минимально необходимом объеме. Программное обеспечение внешнего контроллера может не предусматривать непосредственного подключения к нему средств человеко-машинного интерфейса, а подготавливаемые промежуточные данные измерений (например, массив измеряемого спектра) должны иметь строго нормированный и документированный формат и возможность периодической передачи в обрабатывающий компьютер с использованием одного из универсальных интерфейсов последовательной передачи данных. Такая архитектура системы совмещает в себе плюсы как разработки уровня ядра на контролирующем оборудовании, так и высокоуровневого программирования на уровне клиентской машины, что позволяет создавать развитый графический интерфейс пользователя и использовать вычислительно-сложные алгоритмы анализа данных. В то же время, использование внешнего устройства обеспечивает гибкость и универсальность при монтаже оборудования на клиентской стороне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gavrilov L.E. Nuclear electronics fundamentals. Part 1. – Moscow: National Research Nuclear University "MEPhI", 2010. – P.150, P.154. (in Russian)
2. Shendrik R.I., Radzhabov E.A. Introduction to the physics of scintillators. Part 2. – Irkutsk: ed. IGU, 2014. – 61p. (in Russian)
3. Manoilov V.V. Hardware of Automation Systems for Analytical Devices. – St. Petersburg: National Research University "ITMO", 2012. – P. 72,90,94. (in Russian)
4. Tanenbaum E. Computer architecture. – 5th ed. – St. Petersburg: "Peter", 2010. - P. 232-236, 244-246. (in Russian)
5. Tanenbaum A., Bos H. Modern operating systems (Series "Classic of Computer Science"). – St. Petersburg: Peter, 2015. – P. 56-57. (in Russian)
6. Olifer V.G., Olifer N.A. Computer networks. Principles, technologies, protocols: Textbook for high schools – 4th ed. – St. Petersburg: Peter, 2010. – 432p. (in Russian)
7. Parnell K., Roger B. Comparing and Contrasting FPGA and Microprocessor System Design and Development. – XILINX Whitepaper: (WP213 v.1.1), 2004. [https://www.xilinx.com/support/documentation/white\\_papers/wp213.pdf](https://www.xilinx.com/support/documentation/white_papers/wp213.pdf)
8. Burdonov I.B., Kosachev A.S., Ponomarenko V.N. Real-time operating systems. – Moscow: Institute for System Programming n.a. V.P. Ivannikov RAS, 2006. - P. 3-4, 14-16, 19, 29-31. (in Russian)
9. A review of domestic radiometric and spectrometric systems that can be used for the purposes of nuclear materials accounting and control. [FSE "Russian Scientific Research Institute of Automation named after N.L. Dukhov"] – Moscow. – P. 54-58. (in Russian)

PACS: 52.80.Hc

## CURRENT GAIN IN UNIPOLAR PULSED DISCHARGE IN LOW-PRESSURE CARBON DIOXIDE

V.A. Lisovskiy, S.V. Dudin, N.N. Vusyk, V.A. Volkov, V.D. Yegorenkov,  
A.N. Dakhov, P.A. Ogloblina

*V.N. Karazin Kharkiv National University*

*4 Svobody square, Karkiv 61022*

*e-mail: [lisovskiy@yahoo.com](mailto:lisovskiy@yahoo.com)*

Received 7 September, 2017; accepted 15 November, 2017

An unipolar low-pressure pulsed discharge (0.1-0.5 Torr) in CO<sub>2</sub> has been investigated in the frequency range 20–200 kHz with duty cycle of 0.1 to 0.85 and voltage amplitude of 600–1000 V. It was found that the current gain phenomenon, observed earlier in the mid-frequency pulsed discharges in other gases, also occurs for a discharge in CO<sub>2</sub> with the gain of 1–2. The gain factor decreases with the discharge current growth, both due to increase of the voltage amplitude and due to increase of carbon dioxide pressure. It is shown that the shape of the oscillogram of the pulsed discharge current is determined primarily by the duration of the plasma phase and is almost independent on the duration of the afterglow phase. A physical mechanism of the phenomenon of current gain in a pulsed discharge is discussed. It is concluded that the most important factor in this mechanism is the heating of the gas in the discharge gap during the plasma phase of the discharge, which leads to depletion of neutral gas molecule concentration and, as a consequence, to ionization rate decrease.

**KEYWORDS:** gas discharge, plasma, carbon dioxide, pulsed discharge, current gain

### ПІДСИЛЕННЯ СТРУМУ В УНІПОЛЯРНОМУ ІМПУЛЬСНОМУ РОЗРЯДІ У ВУГЛЕКИСЛОМУ ГАЗІ НИЗЬКОГО ТИСКУ

В.О. Лісовський, С.В. Дудін, М.М. Вусик, В.А. Волков, В.Д. Єгоренков,  
О.М. Дахов, П.О. Оглобліна

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*майдан Свободи 4, Харків, 61022, Україна*

Досліджено уніполярний імпульсний розряд низького тиску (0,1–0,5 Торр) в СО<sub>2</sub> в діапазоні частот 20–200 кГц при коефіцієнті заповнення імпульсів від 0,1 до 0,85 і амплітуді напруги 600–1000 В. Виявлено, що ефект підсилення струму, що спостерігався раніше в середньочастотних імпульсних розрядах в інших газах, має місце і для розряду в СО<sub>2</sub> з коефіцієнтом підсилення 1–2. При цьому коефіцієнт підсилення зменшується з ростом струму розряду, як при збільшенні амплітуди імпульсної напруги, так і при збільшенні тиску вуглекислого газу. Показано, що форма осцилограми струму імпульсного розряду визначається в першу чергу тривалістю плазмової фази і майже не залежить від тривалості фази післясвітіння. Обговорюється фізичний механізм явища підсилення струму в імпульсному розряді. Зроблено висновок про те, що найважливішим фактором у цьому механізмі є нагрів газу в розрядному проміжку протягом плазмової фази розряду, який призводить до локального падіння концентрації нейтральних молекул газу і, як наслідок, до зниження швидкості іонізації.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** газовий розряд, плазма, вуглекислий газ, імпульсний розряд, підсилення струму

### УСИЛЕНИЕ ТОКА В УНІПОЛЯРНОМ ІМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ НИЗЬКОГО ДАВЛЕНИЯ

В.А. Лисовский, С.В. Дудин, Н.Н. Вусык, В.А. Волков, В.Д. Егоренков,  
А.Н. Дахов, П.А. Оглоблина

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина*

Исследован уніполярний імпульсний розряд низького тиску (0,1–0,5 Торр) в СО<sub>2</sub> в діапазоні частот 20–200 кГц при коефіцієнті заповнення імпульсів від 0,1 до 0,85 і амплітуді напруги 600–1000 В. Обнаружено, что эффект усиления тока, наблюдавшийся ранее в среднечастотных импульсных разрядах в других газах, имеет место и для разряда в СО<sub>2</sub> с коэффициентом усиления 1–2. При этом коэффициент усиления уменьшается с ростом тока разряда, как при увеличении амплитуды импульсного напряжения, так и при повышении давления углекислого газа. Показано, что форма осциллограммы тока импульсного разряда определяется в первую очередь длительностью плазменной фазы и почти не зависит от длительности фазы послесвечения. Обсуждается физический механизм явления усиления тока в импульсном разряде. Сделан вывод о том, что важнейшим фактором в этом механизме является нагрев газа в разрядном промежутке в течение плазменной фазы разряда, который приводит к локальному падению концентрации нейтральных молекул газа и, как следствие, к снижению скорости ионизации.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** газовый разряд, плазма, углекислый газ, импульсний разряд, усиление тока

Газоразрядная плазма широко применяется во множестве технологических процессов – для травления полупроводниковых материалов и осаждения пленок при производстве изделий микроэлектроники, солнечных панелей, упрочнения металлических изделий и инструментов, накачки газоразрядных лазеров, плазменной стерилизации и так далее. Часто в таких технологиях используют разряды постоянного тока, а также высокоча-



стотные разряды, которые имеют множество недостатков. В разряде постоянного тока могут наблюдаться сильный нагрев обрабатываемых образцов и дугообразование, что может вызвать их термическое разрушение. Высокочастотные разряды нуждаются в дорогостоящих и сложных в эксплуатации генераторах и системах согласования. Поэтому в последнее время большое внимание стало уделяться импульсным среднечастотным (десятки–сотни кГц) разрядам. В отличие от высокочастотного и тлеющего разрядов, среднечастотные импульсные разряды изучены значительно меньше.

Как показывают результаты работ [1–9], импульсные разряды обладают рядом специфических особенностей, которые могут быть полезны в разнообразных приложениях. Например, в работе [3] микросекундный импульсный тлеющий разряд применялся к источнику плазмы типа Грима, который используется для ионизации анализируемых веществ в масс-спектрометрии. Продемонстрировано существенное улучшение аналитических свойств масс-спектрометра с этим разрядом по сравнению со стационарным разрядом постоянного тока.

Следует отметить, что в работах [2–9] было обнаружено, что в импульсном разряде в азоте, аргоне, кислороде и  $\text{CF}_4$  средний ток в течение плазменной фазы может быть заметно выше, чем ток тлеющего разряда при том же напряжении на электродах. Это интересное свойство импульсного разряда было названо эффектом усиления тока, который состоит в том, что импульсное питание разряда (иными словами, периодическое прерывание напряжения, приложенного к электродам тлеющего разряда), приводит не к уменьшению разрядного тока, а к его многократному росту в сравнении с разрядом постоянного тока с таким же приложенным напряжением. В работе [10] были исследованы разряды в различных молекулярных газах,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ , и были обнаружены коэффициенты усиления тока от 1–2 для кислорода и азота до 9 для элегаза.

В настоящее время большое внимание уделяется процессам, происходящим в плазме в  $\text{CO}_2$ , в связи с тем, что этот газ вызывает парниковый эффект в земной атмосфере, и разработка эффективных технологий конверсии углекислого газа является одной из приоритетных задач физики газоразрядной плазмы [11–17]. Кроме того,  $\text{CO}_2$  широко распространен в атмосферах планет и спутников Солнечной системы, и в будущих космических миссиях к этим планетам планируется использование конверсии углекислого газа для получения  $\text{CO}$  в качестве топлива и кислорода для дыхания людей [18].

В одной из последних статей [18] было показано, что использование импульсного разряда является одним из наиболее перспективных направлений для технологий конверсии  $\text{CO}_2$ . Однако импульсные разряды в углекислом газе еще недостаточно изучены, в частности, отсутствуют работы по изучению эффекта усиления тока. Поэтому целью нашей работы было исследование явления усиления тока в плазменной фазе униполярного импульсного разряда низкого давления в  $\text{CO}_2$ .

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Блок-схема устройства, на котором проводились эксперименты, показана на рис. 1. Установка была аналогична описанной в [10]. Разрядная трубка цилиндрической формы имела внутренний диаметр 56 мм. Внутри трубки располагались плоские анод и катод из нержавеющей стали, все эксперименты проводились при расстоянии между электродами 20 мм. К катоду прикладывалось отрицательное импульсное униполярное напряжение в диапазоне 600–1000 В, анод был заземлен. Частота импульсов изменялась в диапазоне 20–200 кГц при коэффициенте заполнения  $D$  от 0,1 до 0,85. Для измерения напряжения между электродами и разрядного тока использовался осциллограф PCS500 (Velleman Instruments), сигналы с него подавались на персональный компьютер. Напряжение разряда измерялось с помощью высоковольтного делителя с частотной компенсацией, а токоизмерительный резистор 10 Ом подключался последовательно к разрядному контуру со стороны анода. Диапазон измеренных значений тока разряда не превышал 100 мА. Эксперименты проводились в углекислом газе в диапазоне давлений 0,1–0,5 Торр. Для определения давления газа использовался емкостный датчик давления типа MKS Baratron 627 с максимальным измеряемым давлением 10 Торр.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При описании результатов экспериментов будем использовать терминологию, принятую в работах [8–10]. В осциллограммах тока были выделены две фазы: плазменная фаза и фаза послесвечения. Наблюдались следующие этапы плазменной фазы: 1. Импульс тока смещения длительностью примерно 0,5–1 мкс; 2. Этап роста тока, длительность которого зависела от сорта газа, длительности плазменной фазы и давления; 3. Плато (заметно выраженное лишь для  $\text{CF}_4$  и отсутствующее в азоте и кислороде); 4. Уменьшение тока, длившееся десятки микросекунд, до уровня, соответствующего разряду с постоянным напряжением.

Ключевым параметром, который исследуется в настоящей работе, является усиление тока в импульсном разряде. Для того, чтобы дать ему количественное определение, рассмотрим характерные осциллограммы напряжения и тока, показанные на рис.2. Из рисунка видно, что напряжение на катоде увеличивается от нуля до максимальной величины (в данном случае до –600 В) примерно в течение 1 мкс, при этом скорость его роста со временем уменьшается. На осциллограмме тока в начале периода виден пик, вызванный током смещения, который пропорционален скорости роста напряжения. После этого ток уменьшается, оставаясь заметно выше тока стационарного разряда  $I_{dc}$  при данном напряжении. На рис.2 горизонтальной пунктирной линией показана величина импульсного тока  $I_p$  в конце плазменной фазы. Именно отношение  $I_p / I_{dc}$  мы будем считать численным

значением коэффициента усиления тока в импульсном разряде.

Отметим, что результаты работы относятся к плазменной фазе импульсного разряда при параметрах, когда между электродами формируется разряд с хорошо выраженными катодным слоем и отрицательным свечением, а при более длинных зазорах между электродами и высоких давлениях газа появляются также темное фардеево пространство, положительный столб и анодный слой. Плазменная фаза заканчивается в результате уменьшения напряжения на катоде до нуля, и разряд переходит в фазу послесвечения или распадающейся плазмы. Однако, как свидетельствуют результаты работы [10], в микросекундных импульсных разрядах в течение послесвечения плазма не успевает заметно распасться, что значительно облегчает формирование разряда при подаче на катод очередного импульса напряжения.

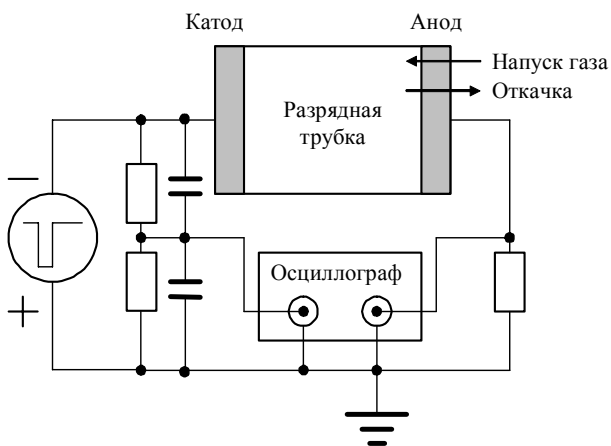


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

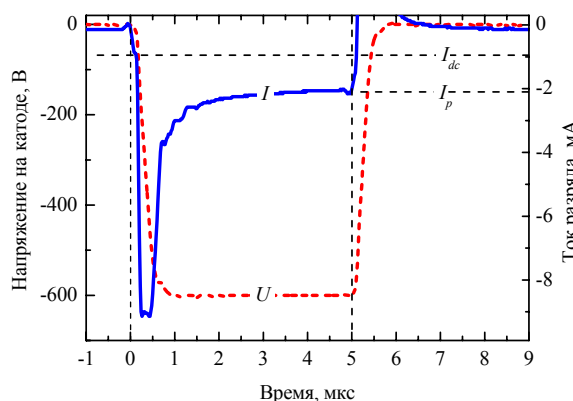


Рис.2. Осциллограммы напряжения и тока униполярного импульсного разряда при давлении 0,1 Торр, амплитуде приложенного напряжения 600 В, частоте 100 кГц, и коэффициенте заполнения 0,5

Рассмотрим влияние коэффициента заполнения импульсов  $D$  на ток импульсного разряда. Соответствующие осциллограммы тока приведены на рис.3.

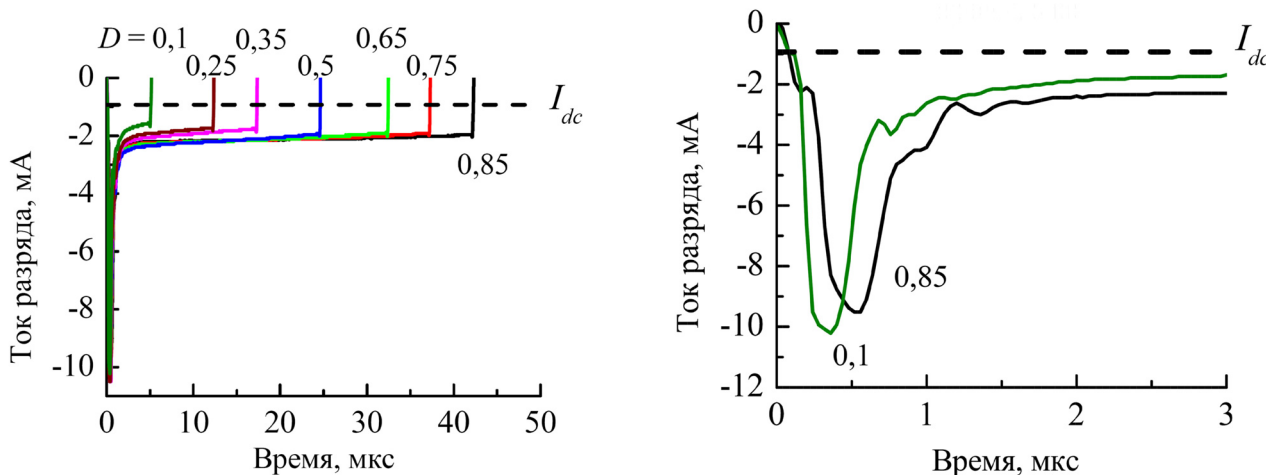


Рис.3. Осциллограммы тока униполярного импульсного разряда при давлении 0,1 Торр, амплитуде приложенного напряжения 600 В, частоте 20 кГц и различных коэффициентах заполнения. Пунктирная линия - величина постоянного тока тлеющего разряда для напряжения 600 В

На этом рисунке, а также на рис. 4, показано поведение тока как в течение всего импульса напряжения, так и в самом его начале. Из рисунка видно, что наибольшая амплитуда начального пика тока наблюдается при небольшом коэффициенте заполнения  $D = 0,1$ , а ток для  $D = 0,85$  достигает максимума на 0,2 мкс позже, что связано с зависимостью от  $D$  крутизны фронта импульса используемого нами генератора. В течение плазменной фазы ток для короткого импульса при  $D = 0,1$  быстро уменьшается (при длительных импульсах ток со временем уменьшается гораздо медленнее) и в конце импульса составляет 80% от тока для  $D = 0,85$ . По-видимому, это объясняется тем, что при больших коэффициентах заполнения суммарный энерговклад в плазму больше, что обеспечивает более высокую ее концентрацию, и, следовательно, более высокий ток. Однако при изменении  $D$  от 0,1 до 0,85, то есть в 8,5 раз, ток меняется только на 20%. Это свидетельствует о том, что при данных усло-

виях разряд близок к равновесному, то есть процессы рождения заряженных частиц в плазменной фазе уравниваются их уходом в основном именно в плазменной фазе, а уход заряженных частиц из разряда в фазе послесвечения сильно замедляется в связи с резким падением электронной температуры после окончания плазменной фазы [10].

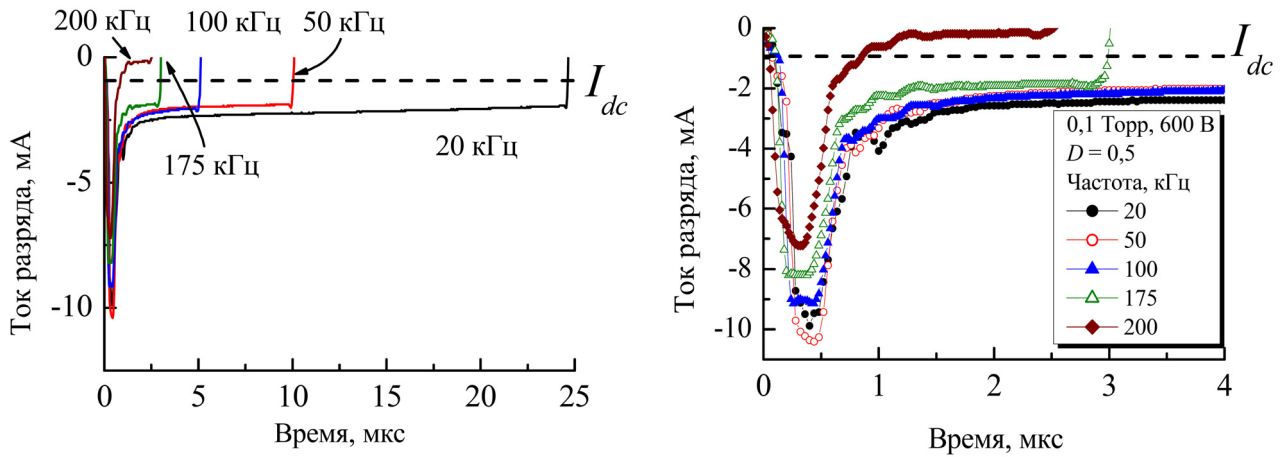


Рис.4. Осциллограммы тока униполярного импульсного разряда при давлении 0,1 Торр, амплитуде приложенного напряжения 600 В, коэффициенте заполнения 0,5 и различных частотах. Пунктирная линия - величина постоянного тока тлеющего разряда для напряжения 600 В.

На рис.4 показано влияние частоты на осциллограммы тока при фиксированных значениях давления газа, приложенного напряжения и коэффициента заполнения (представлены только токи для плазменной фазы одного импульса, чтобы не загромождать рисунок данными). Из рисунка, во-первых, видно, что повышение частоты приводит к уменьшению как величины начального пика тока, так и разрядного тока в течение всей плазменной фазы. Во-вторых, из рис.4 следует, что почти при всех частотах ток импульсного разряда превышает ток тлеющего разряда при постоянном напряжении на электродах. Исключением является только осциллограмма тока для частоты 200 кГц, которая во второй половине плазменной фазы проходит ниже (по абсолютной величине), чем ток тлеющего разряда  $I_{dc}$ . Это объясняется тем, что напряжение 600 В близко к кривой погасания импульсного разряда для этой частоты, соответственно, была низкой плотность плазмы. При более высокой частоте для указанных величин напряжения и давления газа импульсный разряд не горел.

Зависимость тока  $I_p$  от импульсного напряжения на электродах показана на рис.5. На этом же рисунке представлены зависимость тока  $I_{dc}$  тлеющего разряда от постоянного (не импульсного) напряжения, а также отношение импульсного и постоянного токов  $I_p/I_{dc}$ . Из рисунка видно, что и импульсный, и постоянный токи монотонно увеличиваются с ростом напряжения на электродах. Однако скорости их роста различны, поэтому отношение токов с повышением напряжения от 600 В до 1000 В снижается от 2 до 1. Это указывает на то, что чем выше приложенное напряжение, тем быстрее после начального всплеска импульсный ток стремится к току, который соответствует тлеющему разряду с постоянным напряжением.

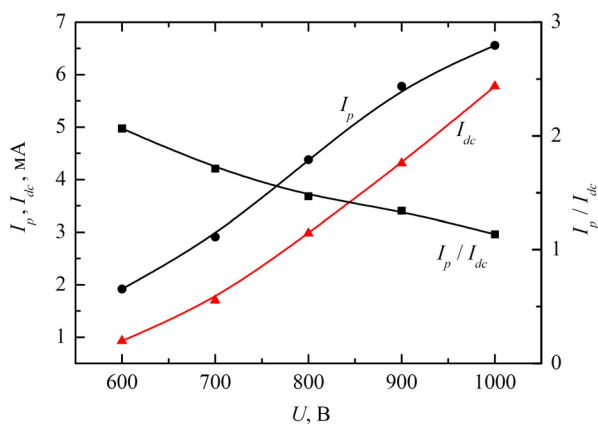


Рис. 5. Зависимость импульсного тока  $I_p$  в конце плазменной фазы, тока тлеющего разряда  $I_{dc}$ , а также их отношения  $I_p/I_{dc}$  от напряжения на электродах при давлении газа 0,5 Торр, частоте импульсного напряжения 20 кГц и коэффициенте заполнения 0,5.

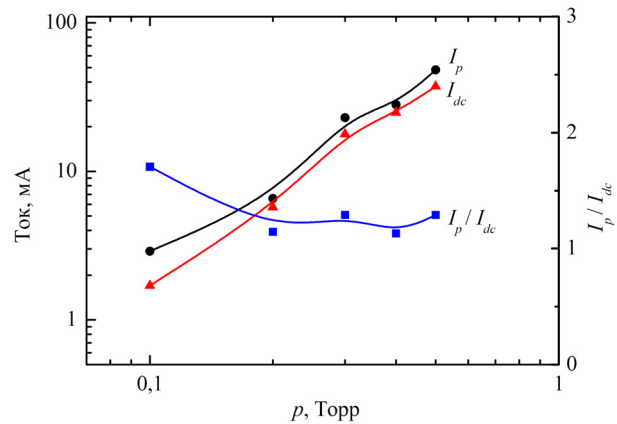


Рис. 6. Зависимость импульсного тока  $I_p$  в конце плазменной фазы, тока тлеющего разряда  $I_{dc}$ , а также их отношения  $I_p/I_{dc}$  от давления газа при напряжении на электродах 700 В, частоте импульсного напряжения 20 кГц и коэффициенте заполнения 0,5.

Таким образом, мы можем сделать важный вывод: при более высоких импульсных напряжениях формирование стационарного разряда происходит быстрее. С ростом давления газа формирование разряда ускоряется, о чем свидетельствует приближение к единице отношения токов  $I_p/I_{dc}$  при высоких давлениях (рис.6). Следует отметить, что с уменьшением давления уменьшается и величина разрядного тока, то есть, как и в случае зависимости от напряжения, наибольшее усиление тока импульсного разряда наблюдается при небольших токах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из наиболее важных выводов, которые были сделаны в предыдущем разделе на основе анализа экспериментальных результатов, является то, что в углекислом газе в рассмотренном диапазоне параметров ток униполярного импульсного разряда в плазменной фазе практически всегда превышает ток стационарного тлеющего разряда при том же напряжении. Отношение токов  $I_p/I_{dc}$  в работах [8–10] рассматривается как “коэффициент усиления тока в импульсном разряде”. Как уже было сказано во Введении, усиление тока в импульсном разряде экспериментально наблюдалось для различных газов, были исследованы основные закономерности этого явления, однако, его физический механизм до конца не ясен. Упомянутые выше исследования других авторов были выполнены в азоте, аргоне,  $CF_4$  и  $SF_6$ . Анализ различных процессов в этих газах показал, что в эффект усиления тока могут вносить вклад импульсный нагрев газа в разрядном промежутке, диссоциация молекул, образование отрицательных ионов в электроотрицательных газах.

Проведем анализ возможных процессов, принимающих участие в униполярном импульсном разряде в углекислом газе. Для удобства отдельно рассмотрим плазменную фазу и послесвечение (фазу с распадающейся плазмой).

#### Плазменная фаза

1. Переходные процессы в начале плазменной фазы, когда формируются катодный слой и отрицательное свечение.

В предыдущей работе [10] мы с помощью численного моделирования показали, что после выключения напряжения электроны, а также положительные (и в случае электроотрицательных газов отрицательные) ионы частично заполняют катодный слой. В начале очередного импульса напряжения эти заряженные частицы должны в течение какого-то времени перераспределяться внутри слоя: электроны и отрицательные ионы - выталкиваться из слоя; положительные ионы - устремляться к катоду. Сталкиваясь с его поверхностью, ионы высвободят вторичные электроны, которые создадут новые электронные лавины в слое. Это должно привести к заметному росту разрядного тока. Однако, как было показано в [10], время формирования катодного слоя составляет небольшие доли микросекунды, и в течение времени нарастания напряжения на электродах катодный слой претерпевает только небольшие изменения его толщины и плотности плазмы на его границе. Поэтому данный механизм не может объяснить заметное усиление тока в импульсном разряде.

2. Диссоциация молекул углекислого газа.

Образующиеся при диссоциации молекул углекислого газа атомы кислорода O и молекулы CO имеют потенциалы ионизации, близкие к  $CO_2$ . Так, для  $CO_2$  потенциал ионизации равен 13,77 эВ [19], для CO – 14,01 эВ, для атомарного кислорода – 13,62 эВ. Поэтому образующиеся при диссоциации молекулы CO не являются легко ионизируемой добавкой к основному газу  $CO_2$ , а различие в 0,15 эВ между потенциалами ионизации  $CO_2$  и атомов O слишком мало, чтобы существенно повлиять на характеристики формирующегося разряда. Однако потенциал ионизации молекул  $O_2$  равен 12,07 эВ, поэтому наличие достаточно высокой их концентрации может облегчить зажигание и поддержание плазменной фазы. В работе [20] авторы с помощью глобальной модели оценили состав газовой среды и концентрации заряженных частиц в диапазоне давлений 0,001 – 0,6 Торр. Для давления 0,1 Торр они получили, что в горящем тлеющем (не импульсном) разряде концентрации нейтральных молекул  $CO_2$  и CO примерно равны  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , концентрации молекул  $O_2$   $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и атомов O  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, молекулы  $O_2$ , сохранившиеся в зазоре между электродами в течение послесвечения, могут давать существенный вклад в формирование и горение разряда.

3. Диссоциативное прилипание электронов с последующим их отлипанием.

Диссоциативное прилипание ( $CO_2 + e^- \rightarrow CO + O^-$ ) начинается с пороговой энергии электронов 3,85 эВ [21, 22]. Это означает, что отрицательные ионы могут появляться только в течение плазменной фазы. Энергия связи электрона с атомом кислорода (энергия сродства) равна 1,47 эВ [23]. Поэтому для отлипания (отрыва) связанного электрона от отрицательного иона нужно, чтобы либо электроны в начале формирования плазменной фазы имели достаточно высокую для этого энергию (что выполняется в плазменной фазе), либо отрицательный ион  $O^-$  должен столкнуться с атомарным кислородом либо молекулой CO (что может происходить как в плазменной фазе, так и в послесвечении). В результате таких реакций при слиянии двух атомов кислорода в молекулу  $O_2$  ( $O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$ ) или O и CO в молекулу  $CO_2$  ( $O^- + CO \rightarrow CO_2 + e^-$ ) выделяется энергия связи 3,6 эВ и 4 эВ [23], соответственно, которой достаточно для отрыва электрона. При условиях, описанных в [20], концентрация отрицательных ионов  $O^-$  равна  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а плотность электронов  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Скорость рождения электронов в  $1 \text{ см}^3$  из-за отлипания (равная скорости потерь отрицательных ионов с отрицательным знаком) при столкновениях  $O^- + O$  определяется формулой

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_d = -\left(\frac{dn_-}{dt}\right)_d = \nu_d \cdot n_- = K_d \cdot N_O \cdot n_-, \quad (1)$$

где  $K_d = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  – константа скорости и  $\nu_d$  – частота данной реакции [23],  $N_O$  – концентрация атомов кислорода,  $n_-$  – плотность отрицательных ионов. Тогда частота отлипания равна  $\nu_d = 2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \cdot 10^{14} = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , а время отлипания  $\tau_d = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ . Аналогично для концентрации  $\text{CO}$   $10^{15} \text{ см}^{-3}$  [20] и константы  $K_d = 4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  [24] скорости реакции  $\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$  легко получить время отлипания  $\tau_d = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . Поэтому отлипание при столкновениях  $\text{O}^- + \text{CO}$  может давать существенный вклад в поддержание разряда в течение плазменной фазы (которая при частоте 20 кГц длится 50 микросекунд). Однако процесс столкновений  $\text{O}^- + \text{O}$  слишком редко заканчивается отрывом связанного электрона от отрицательного иона, чтобы играть в импульсном разряде значительную роль.

#### 4. Нагрев нейтрального газа.

Большой цикл работ (см., например, [2–6]) посвящен формированию униполярного импульсного разряда в аргоне и азоте. При этом в качестве одного из ключевых факторов, оказывающих влияние на формирование параметров импульсного разряда, рассматривается изменение температуры нейтрального газа в разрядном промежутке под воздействием энергии, вкладываемой в плазму импульсного разряда. Так, в докладе [2] показано, что изменение напряжения, давления и коэффициента заполнения оказывает основное влияние на температуру газа. Изменение тока с коэффициентом заполнения можно объяснить влиянием разрядной мощности на температуру газа. Когда коэффициент заполнения увеличивается, среднее поглощение мощности также возрастает, что приводит к нагреву плазмы. При постоянном давлении, в соответствии с термодинамическим законом  $p = nkT$ , увеличение температуры газа приводит к уменьшению концентрации атомов и, следовательно, понижению разрядного тока.

Авторы работы [4] обнаружили и исследовали волны давления газа как в униполярном импульсном разряде в источнике Грима с помощью встроенного микрофона. Обнаружено, что первая и вторая гармоники колебаний давления хорошо согласуются с резонансной частотой (2,7 кГц) разрядной камеры. Формирование волны давления газа происходит на краях разряда. Авторы [4] предположили, что механизмом генерации волн давления является нагрев газа в плазме с его последующим расширением и появлением звуковых волн в разрядной камере на ее естественной резонансной частоте. На заднем фронте импульса волны генерируются при охлаждении и сжатии газа.

Выше мы уже сказали, что катодный слой после подачи на электроды напряжения быстро (за доли микросекунды) восстанавливается после некоторого его распада в течение послесвечения. В нем развиваются электронные лавины, а к катоду из всего объема катодного слоя и части отрицательного свечения идет поток положительных ионов. Эти ионы движутся в сильном электрическом поле, набирают энергию, которой эффективно обмениваются с нейтральными молекулами при столкновениях с ними (как упругие шары, а также при перезарядке). Происходит нагрев нейтрального газа вблизи поверхности катода. Так как толщина катодного слоя (примерно 5 мм) мала по сравнению с расстоянием между электродами, то для поддержания постоянного (по всей разрядной камере) давления часть молекул газа удаляется со скоростью звука. Элементарные оценки дают, что молекулы газа пересекают весь катодный слой за время порядка нескольких микросекунд, что сравнимо со временем снижения разрядного тока в течение плазменной фазы. При катодном падении напряжения 500 В, приложенном к катодному слою толщиной 5 мм, и плотности разрядного тока  $1 \text{ мА}/\text{см}^2$ , примерно половина поглощаемой в слое энергии идет на нагрев газа в нем, что позволяет оценить плотность мощности порядка  $0,5 \text{ Вт}/\text{см}^3$ . Тогда в течение 25 мкс в катодном слое в плазменной фазе газом поглощается энергия  $12,5 \text{ мДж}/\text{см}^3$ , что составляет примерно 25% полной кинетической энергии молекул, находящихся в катодном слое при температуре газа 300 К. Поэтому этот эффект нагрева газа должен играть существенную роль в плазменной фазе импульсного разряда.

Отметим, что даже небольшой нагрев газа в катодном слое с последующим уходом части молекул из него может значительно повлиять на полный разрядный ток. В катодном слое присутствует сильное электрическое поле, которое сообщает электронам большую энергию. Длина свободного пробега электронов в  $\text{CO}_2$  при давлении 1 Торр оценивается равной  $0,03 \text{ см} = 0,3 \text{ мм}$  [23], а при 0,1 Торр будет 3 мм. Это означает, что электроны, пересекающие катодный слой, на его протяжении испытывают только несколько столкновений. Соответственно, чем меньше молекул газа электрон сможет ионизовать в катодном слое, тем меньше электронов выйдет из слоя в отрицательное свечение и потеряет там энергию на ионизацию. Поэтому даже небольшое уменьшение концентрации молекул газа из-за их нагрева в катодном слое может заметно уменьшить величину разрядного тока.

На самом деле, в горящем тлеющем разряде (с постоянным напряжением на электродах) газ успевает прогреться не только в катодном слое, но и во всей разрядной камере. В импульсном разряде в течение послесвечения газ успевает немного остыть, поэтому после подачи напряжения на электроды наблюдается максимально возможный (для данного напряжения) ток. И из-за описанного выше нагрева газа в катодном слое ток постепенно уменьшается, стремясь к величине тока, соответствующей тлеющему разряду.

### Послесвечение

После выключения напряжения на электродах наступает фаза с распадающейся плазмой – послесвечение. Если в течение этой фазы плазма успеет распасться вследствие различных причин – понадобится заново осуществлять пробой промежутка при подаче на электроды очередного импульса напряжения. Здесь мы проанализируем механизмы потерь заряженных частиц в послесвечении и оценим их характерное время. В послесвечении температура электронов быстро (за единицы микросекунд) уменьшается, но не до нуля, а сохраняется примерно равной 0,1 эВ в течение десятков микросекунд [24].

1. Распад плазмы из-за амбиполярной диффузии.

Как было сказано выше,  $\text{CO}_2$  – это слабо электроотрицательный газ, т.к. в нем присутствуют отрицательные ионы  $\text{O}^-$ . Как в плазменной фазе, так и в послесвечении большую роль в процессе потерь заряженных частиц играет амбиполярная диффузия. В электроположительной плазме, состоящей только из электронов и положительных ионов, эти заряженные частицы движутся к стенкам камеры с одинаковыми скоростями и общим для них коэффициентом амбиполярной диффузии. Однако в плазме, содержащей еще и отрицательные ионы, коэффициенты амбиполярной диффузии различны для каждого сорта заряженных частиц. Так, для положительных ионов имеем формулу для коэффициента амбиполярной диффузии [25–27]

$$D_{a+} = D_+ \cdot \frac{1 + \gamma + 2\alpha\gamma}{1 + \alpha\lambda} \cdot \frac{1 + \alpha \cdot \mu_- / \mu_e}{1 + \alpha \cdot \mu_- / \mu_e + (1 + \alpha) \cdot \mu_+ / \mu_e}, \quad (2)$$

где  $\gamma = T_e/T_i$ ,  $T_e$  – температура электронов,  $T_i$  – температура положительных и отрицательных ионов, которая обычно предполагается равной температуре нейтрального газа,  $\alpha = n_-/n_e$  – отношение концентраций отрицательных ионов и электронов,  $D_+$ ,  $D_e$ ,  $\mu_+$ ,  $\mu_e$  – коэффициенты свободной диффузии ( $D$ ) и подвижность ( $\mu$ ) для ионов и электронов, соответственно. Приведем эти величины для давления  $\text{CO}_2$ , равного 1 Торр. Для электронов подвижность  $\mu_e = 5,3 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \text{ Торр}/(\text{В с})$  и коэффициент свободной диффузии  $D_e = 5,3 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ Торр}/\text{с}$  были взяты из работы [28]. Доминирующим положительным ионом является  $\text{CO}_2^+$  [20], подвижность его  $\mu_+ = 844 \text{ см}^2 \text{ Торр}/(\text{В с})$  в собственном газе была определена как среднее значение, полученное в работах [29, 30], коэффициент диффузии найден с помощью соотношения Эйнштейна ( $D_+/\mu_+ = T_+$ ) и для температуры ионов  $T_+ = 300 \text{ К} = 0,026 \text{ эВ}$  он равен  $D_+ = 21,9 \text{ см}^2 \text{ Торр}/\text{с}$ . Для отрицательных ионов  $\text{O}^-$  подвижность  $\mu_- = 2,43 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ Торр}/(\text{В с})$  была взята из работ [31, 32].

Мы уже указали, что в работе [20] были найдены концентрации отрицательных ионов  $\text{O}^- 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и электронов  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . В этом случае  $\alpha = n_-/n_e = 4/5 = 0,8$ . Тогда с помощью формулы (2) определим коэффициент амбиполярной диффузии  $D_{a+} = 58,9 \text{ см}^2/\text{с}$ . В случае двухкомпонентной электроположительной плазмы (состоящей только из электронов и ионов) коэффициент амбиполярной диффузии будет равен  $D_a = 106,3 \text{ см}^2/\text{с}$ , то есть, почти вдвое больше, чем в для плазмы с отрицательными ионами.

Теперь оценим время ухода заряженных частиц на стенки и электроды в послесвечении. Частота таких потерь равна

$$\nu_d = \frac{D_{a+}}{\Lambda^2}, \quad (3)$$

где  $\Lambda$  – диффузионная длина, которая для трубки радиусом  $R$  при расстоянии между электродами  $L$  описывается формулой

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left( \frac{2,405}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2. \quad (4)$$

Так как эксперименты в данной работе проводились в трубке радиусом 2,8 см, а зазор между электродами был равен 2 см, то

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left( \frac{2,405}{2,8} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{2} \right)^2 = \left( \frac{2,405}{2,8} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{2} \right)^2 = 4,19 \text{ см}^{-2}. \quad (5)$$

Тогда частота диффузионных потерь заряженных частиц равна

$$\nu_d = \frac{D_{a+}}{\Lambda^2} = 58,9 \cdot 4,19 = 246,8 \text{ с}^{-1}, \quad (6)$$

соответственно, время распада плазмы при давлении 1 Торр равно  $\tau_d = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ с} = 4,05 \text{ мс}$ , а при 0,1 Торр оно, соответственно, будет в 10 раз меньше,  $\tau_d = 405 \text{ мкс}$ . Поэтому во всем диапазоне исследованных нами давлений  $\text{CO}_2$  плазма не успеет заметно распасться из-за амбиполярной диффузии в течение послесвечения.

2. Роль рекомбинации в распадающейся плазме.

Сначала рассмотрим электрон-ионную рекомбинацию, когда происходят потери электронов и положительных ионов  $\text{CO}_2^+$ . В работе [33] были исследованы разные виды такой рекомбинации, которые могут описываться следующими реакциями: обычная рекомбинация

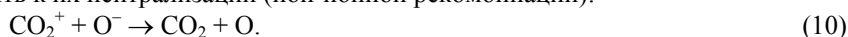


и два процесса диссоциативной рекомбинации



Авторы [33] выяснили, что реакции (7) и (8) составляют, соответственно, 4% и 9% от полного числа актов электрон-ионной рекомбинации, а наиболее вероятной (87%) является диссоциативная рекомбинация (9). Коэффициент рекомбинации для нее равен  $\beta = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ . Тогда для условий работы [20] частота и время рекомбинационного распада равны  $\nu_{ei} = \beta \cdot n_+ = 6,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,3 \cdot 10^{10} = 2,8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_{ei} = 36 \text{ мкс}$ . Поэтому в достаточно плотной плазме (как это было в [20]), низкой частоте (20 кГц) и небольших коэффициентах заполнения (когда длительность послесвечения превышает  $\tau_{ei}$ ) электрон-ионная рекомбинация может приводить к значительному распаду плазмы.

Однако в плазме в  $\text{CO}_2$  присутствуют также и отрицательные ионы  $\text{O}^-$ , столкновения которых с положительными ионами  $\text{CO}_2^+$  могут приводить к их нейтрализации (ион-ионной рекомбинации):



К сожалению, в литературе мы не нашли коэффициент такой рекомбинации. Для похожих реакций



коэффициенты ион-ионной рекомбинации сильно различаются:  $\beta_{ii} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$  для реакции (11) [34] и  $\beta_{ii} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$  для реакции (12) [35–37]. Поэтому мы сделаем оценки для двух значений  $\beta_{ii}$ . Будем предполагать, что для обеих реакций (11) и (12) концентрации положительных ионов равны концентрации ионов  $\text{CO}_2^+$  ( $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ), а концентрации отрицательных ионов соответствуют  $\text{O}^-$  ( $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) [20]. Тогда при  $\beta_{ii} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$  частота ион-ионной рекомбинации  $\nu_{ii} = \beta_{ii} \cdot n_- = 1 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{10} = 4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_{ii} = 25 \text{ мкс}$ , а для  $\beta_{ii} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$  имеем  $\nu_{ii} = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_{ii} = 125 \text{ мкс}$ . В первом случае ион-ионная рекомбинация может играть существенную роль в распаде плазмы послесвечения, а во втором не должна приводить к заметному уменьшению плотности плазмы. Поэтому этот вопрос остается открытым.

Таким образом, приведенный выше анализ результатов исследований импульсного разряда показывает, что важнейшим фактором в механизме усиления тока в импульсном разряде является нагрев газа в разрядном промежутке в течение плазменной фазы разряда, который приводит к локальному падению концентрации нейтральных молекул и, как следствие, к снижению скорости ионизации. Во избежание терминологической путаницы подчеркнем, что нагрев газа, естественно, ведет к снижению разрядного тока, однако термин "усиление тока", используемый в настоящей работе, относит ток импульсного разряда к току разряда постоянного тока, который всегда меньше вследствие разогрева газа до более высокой температуры.

Еще одним важным вопросом является зависимость разрядного тока от частоты и коэффициента заполнения импульсов. Численное моделирование, проведенное в работе [10], показывает, что в течение нескольких микросекунд после окончания плазменной фазы температура электронов падает с 10–20 эВ в катодном слое и 2–3 эВ в остальной части разряда до очень маленьких величин 0,1–0,2 эВ. В связи с этим уход заряженных частиц из разряда существенно замедляется, ведь и коэффициенты переноса, и скорость Бома резко падают с уменьшением электронной температуры. Этот вывод подтверждается результатами, показанными на рис. 3, которые свидетельствуют о том, что при изменении коэффициента заполнения импульсов (следовательно, и интегрального энерговклада в плазму) в 8,5 раз ток разряда меняется всего на 20%.

Сравнение кривых на рис. 3,4 показывает, что форма осциллограммы тока определяется в первую очередь длительностью плазменной фазы и почти не зависит от длительности фазы послесвечения. Осциллограммы тока при разных частотах и коэффициентах заполнения, но с одинаковой длительностью плазменной фазы, оказываются близки. При этом существует некая критическая длительность импульса (в данном случае около 3 мкс), при превышении которой  $I_p$  слабо зависит от длительности импульса. Если же длительность импульса ниже критической, то разрядный ток резко падает вплоть до погасания разряда. По-видимому, ключевую роль в формировании плазмы после начала импульса играют первые микросекунды, по истечении которых разряд переходит в квазистационарную фазу.

## ВЫВОДЫ

Целью нашей работы было исследование явления усиления тока в плазменной фазе униполярного импульсного разряда низкого давления в  $\text{CO}_2$ . В настоящей работе экспериментально изучено формирование униполярного импульсного разряда низкого давления (0,1–0,5 Торр) в  $\text{CO}_2$  в диапазоне частот 20–200 кГц при коэффициенте заполнения импульсов от 0,1 до 0,85. Основное внимание мы уделяли эффекту усиления тока в импульсном разряде в сравнении с разрядом постоянного тока. Показано, что обнаруженный ранее в среднечастотных микросекундных импульсных разрядах в других газах эффект усиления тока наблюдается также и в разряде в углекислом газе, при этом коэффициент усиления составляет 1–2. Получено, что коэффициент усиления уменьшается с ростом разрядного тока, при увеличении амплитуды импульсного напряжения, а также при повышении давления  $\text{CO}_2$ . Обнаружено, что основное влияние на форму осциллограммы тока импульсного раз-

ряда оказывает длительность плазменной фазы, в то время как длительность фазы распадающейся плазмы заметной роли не играет. Проведенные оценки показывают, что это обусловлено резким снижением потерь заряженных частиц в связи со значительным падением электронной температуры в фазе послесвечения. Показано, что если длительность импульса мала и ниже некоторой критической величины, то наблюдается резкое уменьшение разрядного тока (вплоть до погасания разряда). Однако при превышении критической длительности импульса (примерно 3 мкс) разрядный ток становится слабо зависящим от длительности импульса. Это дает нам возможность оценить характерное время формирования структуры плазмы после приложения напряжения к электродам.

Анализ процессов, происходящих при формировании униполярного импульсного разряда, показывает, что вклад в процессы, ответственные за формирование разрядного тока, могут вносить диссоциация молекул  $\text{CO}_2$ , образование молекулярного кислорода и отрицательных ионов кислорода. Однако, по нашему мнению, наиболее существенную роль играет нагрев газа в разрядном промежутке (особенно в катодном слое) в течение плазменной фазы разряда, из-за чего локально уменьшаются концентрация молекул газа и скорость их ионизации электронным ударом. В дальнейшем процесс продолжается и приводит к прогреву газа во всем разрядном промежутке и к падению тока разряда до равновесного значения.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть полезны при разработке эффективных технологий конверсии углекислого газа, которые интенсивно исследуются в настоящее время в связи с необходимостью борьбы с парниковым эффектом в земной атмосфере и перспективами использования в межпланетных космических миссиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagenaars E. Plasma breakdown of low-pressure gas discharges // Thesis, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2006.
2. Efimova V.V., Voronov M.V., Hoffmann V., Eckert J. Electrical Properties of Pulsed Glow Discharge Two New Aspects // Proc. Meeting "Glimmentladungs-Spektroskopie", Berlin, 2008. – P. 27–31.
3. Voronov M., Smid P., Hoffmann V., Hofmann Th., Venzago C. Microsecond pulsed glow discharge in fast flow Grimm type sources for mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – Vol. 25. – P. 511–518.
4. Voronov M., Hoffmann V., Buscher W., Engelhard C., Rayc S. J., Hieftje G. M. Pressure waves generated in a Grimm-type pulsed glow discharge source and their influence on discharge parameters // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – Vol. 26. – P. 811–815.
5. Efimova V., Hoffmann V., Eckert J. Electrical properties of the ms pulsed glow discharge in a Grimm-type source: comparison of DC and RF modes // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – Vol. 26. – P. 784–791.
6. Voronov M., Hoffmann V., Buscher W., Engelhard C., Rayc S.J., Hieftje G.M. Thermal mechanism for formation of electrical prepulse and pressure waves in a microsecond direct current pulsed glow discharge with a Grimm-type source: a modeling investigation // J. Anal. At. Spectrom. – 2012. – Vol. 27. – P. 1225–1233.
7. Gamez G., Bogaerts A., Hieftje G. M. Temporal and spatially resolved laser-scattering plasma diagnostics for the characterization of a ms-pulsed glow discharge // J. Anal. At. Spectrom. – 2006. – Vol. 21. – P. 350–359.
8. Lisovskiy V.A., Ogloblina P.A., Dudin S.V., Yegorenkov V.D., Dakhov A.N. Forming a unipolar pulsed discharge in nitrogen // Problems of atomic science and technology. – 2016. – No.6. – P. 227–230.
9. Lisovskiy V.A., Ogloblina P.A., Dudin S.V., Yegorenkov V.D., Dakhov A.N., Farenik V.I. Formation stages of pulsed discharge in oxygen and carbon tetrafluoride // Journal of Surface Physics and Engineering. – 2016. – Vol. 1. – No. 4. – P. 351–360.
10. Lisovskiy V.A., Ogloblina P.A., Dudin S.V., Yegorenkov V.D., Dakhov A.N. Current gain of a pulsed dc discharge in low-pressure gases // Vacuum. – 2017. – Vol.145. – P. 194–202.
11. Berenguer Ch., Katsonis K. Global Modeling of  $\text{CO}_2$  Discharges with Aerospace Applications // Advances in Aerospace Engineering. – 2014. – Article ID 847097. – 17p.
12. Kozak T., Bogaerts A. Splitting of  $\text{CO}_2$  by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model // Plasma Sources Sci. Technol. – 2014. – Vol.23. – No.4. – P. 045004.
13. De Bie Ch., van Dijk J., Bogaerts A. The Dominant Pathways for the Conversion of Methane into Oxygenates and Syngas in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 22331–22350.
14. Bogaerts A., Kozak T., van Laer K., Snoeckx R. Plasma-based conversion of  $\text{CO}_2$ : current status and future challenges // Faraday Discuss. – 2015. – Vol. 183. – P. 217–232.
15. Van Rooij G.J., van den Bekerom D.C.M., den Harder N., Minea T., Berden G., Bongers W.A., Engeln R., Graswinckel M.F., Zoethout E., van de Sanden M.C.M. Taming microwave plasma to beat thermodynamics in  $\text{CO}_2$  dissociation // Faraday Discuss. – 2015. – 16 p. (DOI: 10.1039/c5fd00045a).
16. Aerts R., Somers W., Bogaerts A. Carbon Dioxide Splitting in a Dielectric Barrier Discharge Plasma: A Combined Experimental and Computational Study // ChemSusChem. – 2015. – Vol. 8. – P. 702 – 716.
17. Snoeckx R., Heijkers S., Van Wesenbeeck K., Lenaerts S., Bogaerts A.  $\text{CO}_2$  conversion in a dielectric barrier discharge plasma:  $\text{N}_2$  in the mix as a helping hand or problematic impurity? // Energy Environ. Sci. – 2016. – Vol.9. – P. 999–1011.
18. Guerra V., Silva T., Ogloblina P., Grofulović M., Terraz L., da Silva M.L., Pintasilgo C.D., Alves L.L., Guaitella O. The case for in situ resource utilisation for oxygen production on Mars by nonequilibrium plasmas // Plasma Sources Sci. Technol. – 2017. – Vol.26. – P. 11LT01.
19. Diver D.A. A plasma formulary for physics, technology and astrophysics. – Berlin: Wiley, 2001. – 207 p.
20. Berenguer Ch., Katsonis K. Global Modeling of  $\text{CO}_2$  Discharges with Aerospace Applications // Advances in Aerospace Engineering. – 2014. – P. 847097.



21. Massey H. Negative ions. – London: Cambridge University Press, 1976. – 754 p.
22. Schulz G.J. Cross sections and electron affinity for  $O^-$  ions from  $O_2$ , CO, and  $CO_2$  by electron impact // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 128. – No. 1. – P. 178–186.
23. Raizer Yu.P. Gas discharge physics. – Berlin: Springer, 1991. – 449 p.
24. Martin A., Bordel N., Pereiro R., Bogaerts A. Monte Carlo analysis of the electron thermalization process in the afterglow of a microsecond dc pulsed glow discharge // *Spectrochimica Acta, Part B.* – 2008. – Vol.63. – P.1274–1282.
25. Lisovskiy V., Yegorenkov V. Ambipolar diffusion in strongly electronegative plasma // *Europhysics Letters.* – 2012. – Vol.99. – No.3. – P. 35002 (1-5).
26. Thompson J.B. Negative Ions in the Positive Column of the Oxygen Discharge // *Proc. Phys. Soc.* – 1959. – Vol.73, No.5. – P. 818–821.
27. Lichtenberg A.J., Vahedi V., Lieberman M.A., Rognlén T. Modeling electronegative plasma discharges // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol.75, No.5. – p. 2339–2347.
28. Grofulović M., Alves L.L., Guerra V. Electron-neutral scattering cross sections for  $CO_2$ : a complete and consistent set and an assessment of dissociation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 49. – P. 395207.
29. Schultz G., Chapak G., Sauli F. Mobilities of positive ions in some gas mixtures used in proportional and drift chambers // *Revue de Physique Appliquee.* – 1977. – Vol. 12. – No. 1. – P. 67–70.
30. Saporoshenko M. Drift Velocities of  $O^+$ ,  $CO^+$ , and  $CO_2^+$  Ions in  $CO_2$  Gas // *Phys. Rev. A.* – 1973. – Vol.8. – No.2. – P. 1044-1047.
31. McKnight L.G. Drift velocities and interactions of negative ions in oxygen // *Phys. Rev. A.* – 1970. – Vol. 2. – No. 3. – P. 762-770.
32. Snuggs R.M., Volz D.J., Schummers J.H., Martin D.W., McDaniel E.W. Mobilities and longitudinal diffusion coefficients of mass-identified potassium ions and positive and negative oxygen ions in oxygen // *Phys. Rev. A.* – 1971. – Vol. 3. – No. 1. – P. 477–487.
33. Seiersen K., Al-Khalili A., Heber O., Jensen M.J., Nielsen I.B., Pedersen H.B., Safvan C.P., Andersen L.H. Dissociative recombination of the cation and dication of  $CO_2$  // *Phys. Rev.A.* – 2003. – Vol. 68. – No.2. – P. 022708.
34. Mesyats G.A., Osipov V.V., Tarasenko V.F. Pulsed Gas Lasers. – Bellingham, WA: Opt. Eng. Press, 1995. – 272 p.
35. Bekefi J. Principles of laser plasma. – New York: Wiley, 1976. – 416p.
36. Moseley J.T., Abertha W., Peterson J.R. Two-body mutual neutralization rates of  $O_2^+ + O^-$ ,  $NO^+ + O^-$ , and  $Na^+ + O^-$  obtained with merged beams // *J. Geophysical Research.* – 1972. – Vol.77. – No.1. – P. 255–259.
37. Smith K., Thomson R.M. Computer modeling of gas lasers. – New York: Plenum Press, 1978. – 515 p.

blank line)

(blank line)

**PACS:** Here you must specify PACS codes

(blank line)

## INSTRUCTIONS FOR PREPARING MANUSCRIPT (TITLE)

(blank line)

**N.N. Author<sup>1</sup>, N.N. Co-author(s)<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Affiliation*

<sup>2</sup>*Affiliation (if different from Authors affiliation)*

*e-mail: [corresponding\\_authors@mail.com](mailto:corresponding_authors@mail.com)*

Received January 14, 2017

(blank line)

Each paper must begin with an abstract. The abstract should be typed in the same manner as the body text (see below). Please note that these Instructions are typed just like the manuscripts should be. The abstract must have at least 1000 phonetic symbols, supplying general information about the achievements, and objectives of the paper, experimental technique, methods applied, significant results and conclusions. Page layout: the text should be printed on the paper A4 format, at least 3 pages, with margins of: Top - 3, Bottom, Left and Right - 2 cm. The abstract should be presented in English (only for foreign authors), Ukraine and Russian.

**KEYWORDS:** there, must, be, at least, 5 keywords

(blank line)

This is introduction section. This paper contains instructions for preparing the manuscripts. The text should be prepared in .doc format (using MS Word).

(blank line)

### INSTRUCTIONS

The text should be typed as follows:

- title: Times New Roman, 12 pt, ALL CAPS, bold, 1 spacing, centered;
- authors: name, initials and family names; Times New Roman, 12 pt, bold, 1 spacing, centered;
- affiliation(s): Times New Roman, 9 pt, italic, 1 spacing, centered;
- abstract: Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, justified;
- body text: Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, justified; paragraphs in sections should be indented right (tabulated) for 0.75 cm;
- section titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering, one line should be left, blank above section title;
- subsection titles: Times New Roman, 10 pt, bold, 1 spacing, centered, without numbering in accordance to the section (see below), one line should be left blank above subsection title;
- figure captions: width of the figure should be 85 or 170 mm, figures should be numbered (Fig. 1) and titled below figures using sentence format, Times New Roman, 9 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line); one line should be left blank below figure captions;
- table captions: width of the table should be 85 or 170 mm, tables should be numbered (Table 1.) and titled above tables using sentence format, Times New Roman, 10 pt, 1 spacing, centered (if one line) or justified (if more than one line), tables should be formatted with a single-line box around the outside border and single ruling lines between rows and columns; one line should be left blank below tables;
- equations: place equations centered, numbered in Arabic (1), flush right, equations should be specially prepared in MathType; one line should be left blank below and above equation.

(blank line)

### Additional instructions

Numerated figures and tables should be embedded in your text and placed after they are cited. Only black and white drawings and sharp photographs are acceptable. Letters in the figures should be 3 mm high. The figures should be presented in one of the following graphic formats: jpg, gif, pcx, bmp, tif.

(blank line)

### REFERENCES

Titles of journals, articles and author names in references should be given in Roman script. References should be numbered in the order of referring in the text, e.g. [1], [2-5], etc. Do not superscript your reference numbers. Cite references as in journal format. The full references should be listed in numerical order of citation in the text at the end of the paper (justified), Times New Roman, 9 pt, 1 spacing. References should be given in the following form:

#### *Journals*

1. Holzwarth G., Eckart G. Fluid-dynamical approximation for finite Fermi systems // Nucl. Phys. - 1979. - Vol. A325. - P.1-30.

#### *Books*

2. Bertsch G.F., Broglia R.A. Oscillations in finite quantum systems. Ch. 6. - Cambridge: Cambridge University, 1994. - 150 p.

#### *Chapters*

3. Van der Woude A. The electric giant resonances // Electric and magnetic giant resonances in nuclei / Ed. by J. Speth. - Singapore: World Scientific P.C., 1991. - P. 99-232.

#### *Conference or symposium proceedings*

4. Smolanzuk R., Skalski J., Sobiczewski A. Masses and half-life of superheavy elements // Proc. of the International Workshop 24 on Gross Properties of Nuclei and Nuclear Excitations / Ed. by H. Feldmeier et al. - GSI, Darmstadt, 1996. - P.35-42.

### Special Notes

1. Use International System of Units (SI system).
2. It is undesirable to use acronyms in the titles. Please define the acronym on its first use in the paper.
3. Refer to isotopes as <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, <sup>60</sup>Co, etc.

Наукове видання

**СХІДНО-ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ФІЗИЧНИЙ ЖУРНАЛ**

**Том 4 Номер 4**

**EAST EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS**

**Volume 4 Number 4**

Збірник наукових праць  
англійською, українською, російською мовами

Коректор – Коваленко Т.О.  
Технічний редактор – Гірник С.А.  
Комп'ютерне верстання – Гірник С.А.

Підписано до друку 1.12.2017. Формат 60×84 /8. Папір офсетний.

Друк ризографічний.

Ум. друк. арк. 12,6. Обл.-вид. арк. 10

Тираж 300 пр. Зам. № Ціна договірна

61022, Харків, майдан Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Видавництво

Надруковано Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4, тел. +380-057-705-24-32  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09