

ISSN 2312-4334

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

East European Journal of Physics

No 4

2018

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 double-blind peer review. Approved for publication by the Academic Council of the Karazin Kharkiv National University (November 26, 2018, Protocol No. 12). EEJP registered by the order of Ministry of Education of Ukraine № 747 of 07.13.2015, and 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

Hirnyk 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

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,

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

ORIGINAL PAPERS

- Cosmography of the Dynamical Cosmological «Constant»..... 5**
Oryna Ivashtenko
Космографія динамічної космологічної константи
О. Іваштенко
- Growth of Europium-Doped Magnesium Selenide Films by Electric Field-Assisted..... 13**
Spray Pyrolysis: Optical and Structural Analysis
D.M. Jeroh, A.J. Ekpunobi, D.N. Okoli
Ріст магній-селенідних плівок допованих європієм в умовах спреї-піролізу в електричних полях: оптичний і структурний аналіз
D.M. Jeroh, A.J. Ekpunobi, D.N. Okoli
- Novel Trimethine Cyanine Dye as Potential Amyloid Marker..... 22**
U. Tarabara, O. Ryzhova, K. Vus, A. Kurutos, V. Trusova, G. Gorbenko, N. Gadjev, T. Deligeorgiev
Новий триметиновий ціаніновий барвник як потенційний амілоїдний маркер
У. Тарабара, О. Рижова, К. Вус, А. Курутос, В. Трусова, Г. Горбенко, Н. Гаджев, Т. Делігеоргієв
- Molecular Dynamics Study of Amyloidogenic Mutants of Human Lysozyme..... 30**
U. Tarabara, V. Trusova, K. Vus, O. Ryzhova, G. Gorbenko
Молекулярно-динамічне дослідження амілоїдогенних мутантів лізоциму людини
У. Тарабара, В. Трусова, К. Вус, О. Рижова, Г. Горбенко
- Physical-Mechanical Properties of γ -Irradiated SiC Ceramics For Radioactive Wastes Immobilization..... 40**
K. Lobach, S. Sayenko, V. Shkuropatenko, V. Voyevodin, A. Zykova, E. Berezyak, Y. Hodyreva, S. Bykanov, A. Bykov, L. Tovazhnyanskyu
Фізико-механічні властивості γ -опроміненої сіс кераміки для іммобілізації радіоактивних відходів
К.В. Лобач, С.Ю. Саєнко, В.А. Шкуропатенко, В.М. Воєводін, Г.В. Зикова, О.П. Березняк, Ю.С. Ходирєва, С.М. Биканов, А.О. Биков, Л.Л. Товажнянський
- Supramolecular Design of Carbons For Energy Storage With the Reactanse-Sensor Functional Hybridity.. 48**
I.I. Grygorchak, A.K. Borisyyuk, R.Ya. Shvets, D.V. Matulka, O.I. Grygorchak
Супрамолекулярний дизайн карбонів для накопичувачів електричної енергії з реактансно-сенсорною функціональною гібридністю
І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Д.В. Матулка, О.І. Григорчак
- Diffusion Temperature Dependence in Tilted Periodic Potentials Ranging From Underdamped Systems.... 58**
to Overdamped Systems
I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, V.I. Tkachenko
Температурна залежність дифузії у похилих періодичних потенціалах: від недодемпфованих систем до передемпфованих
І.Г. Марченко, І.І. Марченко, В.І. Ткаченко
- Helium Porosity Development During Annealing of Helium- Implanted 18Cr10NiTi Steel 69**
V.V. Ruzhytskyi, S.A. Karpov, A.S. Kalchenko, I.E. Kopanets, B.S. Sungurov, G.D. Tolstolutskaaya
Розвиток гелієвої пористості при відпалі імплантованою гелієм сталі X18H10T
В.В. Ружицький, С.О. Карпов, О.С. Кальченко, І.Є. Копанець, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцька
- Production of ^{11}C and ^{18}F Isotopes. Getting the «Glucose, ^{11}C » Radiopharmaceutical..... 77**
A.N. Dovbnya, R.N. Dronov, V.A. Kushnir, V.V. Mitrochenko, S.A. Perezhogin, L.I. Selivanov, V.A. Shevchenko, B.I. Shramenko
Напряцювання ізотопів ^{11}C и ^{18}F . Отримання радіофармпрепарату «Глюкоза, ^{11}C ».
А.М. Довбня, Р.М. Дронов, В.А. Кушнір, В.В. Митроченко, С.О. Пережогін, Л.І. Селіванов, В.А. Шевченко, Б.І. Шраменко
- Investigation of the Liquidus Line on the Fe-B State Diagram..... 87**
N.Yu. Filonenko
Дослідження лінії ліквідусу на діаграмі стану Fe-B
Н.Ю. Філоненко

East European Journal of Physics

No 4

2018

| | |
|---|------------|
| Two Band Structure of Poleskiy Amber Photoluminescence..... | 93 |
| R. Skiba, I. Mysiura, O. Kalantaryan, V. Zhurenko, S. Kononenko <i>Двосмугова структура фотолюмінесценції поліського буришину</i> <i>Р. Скиба, І. Мисюра, О. Калантар'ян, В. Журенко, С. Кононенко</i> | |
| LETTERS TO EDITOR | |
| Influence of Ionic Bombardment on the Processes of Nitriding During Complex Modification of Steel..... | 98 |
| Surface V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, N.S. Lomino, I.S. Domnich, T.I. Bevs <i>Вплив іонного бомбардування на процеси азотування при комплексній модифікації поверхні сталі</i> <i>В.А. Білоус, Ю.О. Задніпровський, І.С. Домніч, М.С. Ломіно, Т.І. Бевз</i> | |
| Nonlinear Dynamical Analysis on the Formation of Cadmium Oxide by Laser Deposition..... | 103 |
| M.A. Grado-Caffaro, M. Grado-Caffaro <i>Нелінійний динамічний аналіз формування оксиду кадмію при лазерному осадженні</i> <i>M.A. Grado-Caffaro, M. Grado-Caffaro</i> | |
| Computational Modeling Of SAR And Heat Distribution In Lossy Medium At GSM Frequencies..... | 106 |
| Khitam Y. Elwasife <i>Комп'ютерне моделювання SAR та теплового розподілу в середовищі з поглинанням на GSM частотах</i> <i>Khitam Y. Elwasife</i> | |
| HISTORY OF SCIENCE | |
| A.I. Akhiezer Institute of Theoretical Physics. The origins. First attempt in USSR..... | 111 |
| Alla Tanshina <i>Институт теоретической физики имени А.И. Ахиезера. Истоки. Первая в СССР попытка</i> <i>А. Таньшина</i> | |
| PERSONALITIES | |
| Professor Kuklin Vladimir Mikhailovich - 70 years..... | 119 |
| <i>Професору Кукліну Володиміру Михайловичу – 70 років</i> | |

PACS: 98.80.-k, 98.80.Es

COSMOGRAPHY OF THE DYNAMICAL COSMOLOGICAL «CONSTANT»

 **Oryna Ivashtenko**
*V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine**Svobody Sq. 4, Kharkiv, Ukraine, 61022**E-mail: arinaivashtenko@gmail.com*

Received 31 October 2018, revised 12 November 2018

The paper considers a cosmographical approach to analyze cosmological models. Cosmography is a method to describe the kinematics of the cosmological expansion based only on the cosmological principle. We consider a method of treating free parameters of a cosmological model in terms of the directly observable cosmographic values related to the time-derivatives of the Hubble parameter (deceleration, jerk, snap). The method is applied to analyze two cosmological models involving the time-dependence of the cosmological constant in the form $\Lambda(t) \rightarrow \Lambda(H)$ when this approach is especially efficient. Both models interpret the dark energy in the form of the cosmological constant Λ as energy of physical vacuum, which is currently the most supported treatment. The first one means Λ being proportional to the Hubble parameter, and the second one involves a constant and a quadratic term. As a result, the free parameters of both models are expressed in terms of the currently observed values of the Hubble parameter, deceleration, and jerk. The obtained expressions for model parameters are exact, as the method does not involve any additional assumptions. Furthermore, it leads to deal with algebraic equations instead of differential ones. After this procedure, solutions of the evolution equations are obtained in the form of the time-dependence of the Hubble parameter. The obtained model parameters are substituted to the solutions, which are analyzed for a typical range of cosmographic scalars taken from recent observations. Finally, the proposed approach is used to eliminate free parameters from both models and to obtain constraints for the directly observable cosmographic values that can be tested to correspond to present observations data. For the considered cases, such constraints are received respectively for the jerk and the snap parameters with respect to the deceleration. The constraint for the linear model is compared with current observational value ranges for the deceleration and the jerk parameters.

KEYWORDS: cosmography, cosmographic parameters, cosmological constant

КОСМОГРАФІЯ ДИНАМІЧНОЇ КОСМОЛОГІЧНОЇ КОНСТАНТИ

О. Іваштенко*Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, Україна**м. Свободи 4, м. Харків, Україна, 61022*

У цій роботі розглянуто космографічний підхід до аналізу космологічних моделей. Космографія – це спосіб опису кінематики космологічного розширення, що базується лише на космологічному принципі. Ми розглядаємо метод, який полягає у вираженні вільних параметрів космологічної моделі в термінах космографічних величин, пов'язаних з похідними за часом від параметра Хаббла (q , j , s), що доступні для безпосередніх спостережень. Спосіб застосовано для аналізу двох космологічних моделей, що включають залежність космологічної сталої від часу у формі $\Lambda(t) \rightarrow \Lambda(H)$, коли такий підхід є особливо ефективним. Обидві моделі трактують темну енергію у формі космологічної константи Λ як енергію фізичного вакууму, що наразі являє собою найбільш розповсюджений підхід. Перша модель включає в себе лінійну залежність Λ від параметра Хаббла, а друга містить константу та квадратичний за H доданок. В результаті вільні параметри обох моделей виражено через поточні значення космографічних величин, які можуть бути отримані зі спостережень. Отримані вирази для модельних параметрів є точними, оскільки метод не вимагає ніяких додаткових наближень. Окрім того, він дозволяє працювати з алгебраїчними рівняннями замість диференціальних. Після цього рішення еволюційних рівнянь знайдено у формі залежності від часу параметра Хаббла. Отримані параметри моделей підставлено до рішень, які проаналізовано для характерного діапазону космографічних величин, взятого з нещодавніх спостережень. Врешті решт, запропонований підхід дозволяє виключити вільні параметри з обох моделей та отримати зв'язки для космографічних величин, що можуть бути отримані зі спостережень. Вони надалі можуть бути протестовані на відповідність сучасним експериментальним даним. Для розглянутих випадків такі співвідношення отримано відповідно для параметрів j та s відносно параметру q . Обмеження для лінійної моделі порівняно з поточними діапазонами значень для цих параметрів зі спостережень.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: космографія, космографічні параметри, космологічна стала

КОСМОГРАФИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ КОСМОЛОГИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ

А. Иваштенко*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, Украина**пл. Свободы 4, г. Харьков, Украина, 61022*

В работе рассмотрен космографический подход к анализу космологических моделей. Космография – это способ описания кинематики космологического расширения, основанный только на космологическом принципе. Мы рассматриваем метод, заключающийся в выражении свободных параметров космологических моделей в терминах непосредственно наблюдаемых космографических величин, связанных с производными по времени от параметра Хаббла (параметры q , j , s). Метод применён для анализа двух космологических моделей с космологической константой, зависящей от времени в форме $\Lambda(t) \rightarrow \Lambda(H)$, когда этот подход особенно эффективен. Обе модели интерпретируют темную энергию в форме космологической

постоянной Λ как энергию физического вакуума, что в настоящее время является самым распространённым подходом. Первая модель рассматривает линейную зависимость Λ от параметра Хаббла H , а вторая включает константу и квадратичное по H слагаемое. В результате свободные параметры обеих моделей выражены в терминах текущих значений космографических переменных. Полученные выражения для модельных параметров являются точными, так как метод не требует никаких дополнительных приближений. Кроме того, он позволяет работать с алгебраическими уравнениями вместо дифференциальных. После этого решения эволюционных уравнений найдены в форме зависимости от времени параметра Хаббла. Полученные параметры моделей подставлены в решения, которые проанализированы для характерных диапазонов значений космографических параметров, взятых из недавних наблюдений. Наконец, предложенный подход позволяет исключить свободные параметры из обеих моделей и получить связи на наблюдаемые значения космографических величин, которые могут быть протестированы на соответствие с современными наблюдательными данными. Для рассмотренных случаев такие связи получены соответственно для параметров j и s по отношению к параметру q . Соотношение для линейной модели сравнивается с текущим наблюдаемым диапазоном значений этих величин.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: космография, космографические параметры, космологическая постоянная

The Standard Cosmological Model (SCM) [1] describing a homogeneous and isotropic spatially flat accelerating expanding universe is in a good agreement with a huge number of the observational data [2]. The accelerated expansion in this model is generated by a substance with the negative pressure, named the cosmological constant (CC). SCM succeeded to resolve the main problems of the previous cosmological model (the Big Bang model) [3].

However, the great success of the SCM for which it even got a name *Cosmic Concordance* should not be misleading. The Cosmological model whereby our world consists 95% of entities of unknown nature (the dark energy $\sim 70\%$, and the dark matter $\sim 25\%$) can be only an intermediate stage on the way to understanding the structure of the Universe.

The lack of the information on the nature of main components of the Universe energy budget significantly increases the number of possible ways to describe the cosmological evolution. The transfer from the cosmological constant to dynamical forms of the dark energy is one of the most popular ways to generalize the SCM. The simplest example of this type models is given by models with decaying vacuum. These models assume the energy exchange in the dark sector.

The relation between the components will lead to the modification of evolution of the Universe. Particularly, the dark energy density (in the form of cosmological «constant») will not remain constant. Such a modification vastly expands the possibilities of the model and allows resolving a number of conceptual problems of the SCM, in particular the problem of cosmic coincidence [4]. Unfortunately, as it often happens when introducing a new model, a serious universal problem occurs in determining parameters of the model.

This problem can be resolved by reconstruction of parameters of cosmological models based on using their kinematic characteristics [5, 6]. The traditional kinematics of the Universe works in accordance with the cosmological principle stating that on scales exceeding hundreds of mega parsecs the Universe is homogeneous and isotropic. A method to describe the evolution of the Universe named cosmography is based only on the cosmological principle and presents actually a kinematics of the cosmological expansion. The efficiency of the cosmography is that it allows expressing parameters of any model satisfying the cosmological principle, in terms of a limited number of cosmographic parameters (first few Taylor series expansion coefficients of the scale factor).

In the present work, we use cosmography to find parameters of two models of the dynamical cosmological constant.

MODELS

At the present time, the interpretation of the dark energy in the form of the cosmological constant Λ as energy of physical vacuum is the most supported among other alternatives. It automatically leads to the equation of state of this substance $p_\Lambda = -\rho_\Lambda$ (p_Λ is the pressure, and ρ_Λ is the energy density), ensuring the accelerating expansion of the Universe. The hypothesis allowing resolving a number of current cosmological problems involves moving to a time-dependent CC, $\Lambda \rightarrow \Lambda(t)$. In virtue of the energy conservation law, the vacuum decay should be accompanied by changing the dark matter energy density ρ_m . Dynamics of the two-component system can be described by the system of equations comprising the first Friedmann equation and the conservation equation (we use a system of units where the reduced Planck mass $M_{Pl} = (8\pi G)^{-1/2} = c = 1$)

$$\begin{aligned}\rho_m + \rho_\Lambda &= 3H^2, \\ \dot{\rho}_m + 3H\rho_m &= -\dot{\rho}_\Lambda,\end{aligned}\tag{1}$$

where H is the Hubble parameter, and we took into account that for the cold dark matter the pressure $p_m = 0$. In the right part of the conservation equation there is a new term $\dot{\rho}_\Lambda$ playing the role of the source generated by the decaying CC. From the system (1) one can obtain the equation for the Hubble parameter

$$2\dot{H} + 3H^2 - \rho_\Lambda = 0.\tag{2}$$

At the phenomenological level to solve the equation (2) a model of the CC decay is needed. Below, we will consider a simple, but fully analyzable model [7], where

$$\rho_{\Lambda} = \sigma H, \quad (3)$$

We will show that cosmography allows us to easily express a single parameter of the model σ in terms of the cosmography parameter, namely the deceleration.

The two-parametric model suggested in the work [8] also treats the CC as the decaying vacuum energy. More specifically, the ideology of this model goes back to the hypothesis about existence of an unstable false vacuum [9-11]. If $E_0^{(false)}$ and $E_0^{(true)}$ are energies of the false and the true vacuums, the hypothesis involves a universal behavior of the substance initially having been in the false vacuum

$$E_0^{(false)} = E_0^{(true)} + \frac{\alpha}{t^2} \pm \dots \quad \text{for } t \gg T, \quad (4)$$

where T is the typical time of the tunneling from the false vacuum to the true one. In terms of the time-dependent CC the relation (4) can be rewritten as [8]

$$\rho_{\Lambda}(t) = \Lambda(t) = \Lambda_{bare} + \frac{\alpha}{t^2}, \quad (5)$$

that emerges from the covariant theory of a scalar field and presents a leading term at the late time of evolution.

METHOD

Characteristics used to describe the evolution of the universe can be either kinematic or dynamical. The first ones presenting different combinations of time-derivatives of the scale factor are model-independent. While the second-ones to be found require, besides dynamical equations of GTR, models of the equations of state of the considered components. Like in the classical mechanics, cosmokinematics describes the observed evolution of the Universe without respect to its causes. The kinematics of cosmological expansion of a homogeneous and isotropic universe has been called cosmography [12].

In the early 60s, Alan Sandage [13] defined as the primary goal of the cosmologists a search for two parameters, namely, the Hubble parameter and the deceleration parameter. However, an expansion with a constant acceleration is not the only possible realization of the kinematics of a nonstationary universe. As the universe evolves, the relative content of the components that fill it is changing, and as consequence, the dynamics of expansion changes, hence the changes in acceleration. Thus, for a more complete description of the kinematics of cosmological expansion, it is useful to consider an extended set of parameters (Hubble H , deceleration d , jerk j , and snap s) by including a higher-order temporal derivatives of the scale factor [14]

$$\begin{aligned} H(t) &\equiv \frac{1}{a} \frac{da}{dt}; \\ q(t) &\equiv -\frac{1}{a} \frac{d^2 a}{dt^2} \left[\frac{1}{a} \frac{da}{dt} \right]^{-2}; \\ j(t) &\equiv \frac{1}{a} \frac{d^3 a}{dt^3} \left[\frac{1}{a} \frac{da}{dt} \right]^{-3}; \\ s(t) &\equiv \frac{1}{a} \frac{d^4 a}{dt^4} \left[\frac{1}{a} \frac{da}{dt} \right]^{-4}. \end{aligned} \quad (6)$$

The inclusion of higher derivatives of the scale factor, on the one hand, reflects the continuous progress of observational cosmology, and, on the other hand, is dictated by the need to describe the increasingly complex effects used for obtaining precise information.

In 2008, Dunajski and Gibbons [15] proposed an original approach for testing cosmological models satisfying the cosmological principle. The implementation of this method involves the following sequence of steps:

1. The first Friedmann equation is transformed to the ODE for the scale factor. This transformation is achieved by using the conservation equation for each component included in the model.
2. The resulting equation is differentiated (with respect to cosmological time) as many times as the number of free parameters of the model.

3. The time derivatives of the scale factor are expressed through the cosmographic parameters.
4. By solving the obtained system of linear algebraic equations, all the free parameters of the model are expressed through the cosmographic parameters.

The procedure under consideration can be made more universal and effective if the system of Friedmann equations for the Hubble parameter H and its time derivative \dot{H} is considered as a starting one [6]. By differentiating the equation the required number of times (determined by the number of free parameters of the model), we obtain a system of equations including higher derivatives of the Hubble parameter H . These derivatives are directly related to the cosmographic parameters by the relations

$$\dot{H} = -H^2(1 + q); \tag{7}$$

$$\ddot{H} = H^3(j + 3q + 2); \tag{8}$$

$$\ddot{\ddot{H}} = H^4(s - 4j - 3q(q + 4) - 6). \tag{9}$$

So, the initial differential equation is turned to the algebraic one. The free model parameters are eliminated, so the evolution equation takes a universal form and may be compared with other models as well as tested to correspond to the observations data. In addition, the used kinematic characteristics are free from the uncertainties arising when physical quantities such as, for example, energy densities are measured.

RESULTS

We applied the described method to treat the two considered cosmological models. For the first proposed model (3) the evolution equation (2) reads

$$2\dot{H} + 3H^2 - \sigma H = 0. \tag{10}$$

Using relation (7) we express the free parameter of the model σ in a simple way through the Hubble parameter and the deceleration parameter:

$$\sigma = H(1 - 2q). \tag{11}$$

The second considered model (5) leads to the new parameterization of the vacuum dark energy [8] that together with the second Friedmann equation and the continuity condition results in time-dependence of the Hubble parameter $H \sim 1/t$. It gives the following phenomenological quadratic parameterization of the cosmological constant density

$$\Lambda(H) = \Lambda_0 + 3\beta H^2, \tag{12}$$

where there are two free parameters Λ_0 and β . Hereby, the evolution equation (2) takes the form

$$\dot{H} = \frac{\Lambda_0}{2} - \delta H^2, \tag{13}$$

where δ is a constant defined as $\delta = 3/2(1 - \beta)$. We repeat our procedure and differentiate the evolution equation using expressions (7) and (8) for the time derivatives of the Hubble parameter. Finally, we solve a simple system of algebraic equations and obtain free parameters of the proposed model in terms of the cosmographic ones

$$\delta = \frac{2 + 3q + j}{2(1 + q)} \quad \text{or} \quad \beta = \frac{1 - j}{3(1 + q)}; \tag{14}$$

$$\Lambda_0 = H^2 \frac{j - q - 2q^2}{1 + q}. \tag{15}$$

Thus, having treated all the parameters of our models through the directly measurable cosmographical values, we can substitute the experimentally measured current values of the Hubble, the deceleration and the jerk parameters H_0 , q_0 , j_0 corresponding to the current time t_0 .

After that, the further solution of the evolution equations can be done with considering these dependences. The solution of the evolution equation (10) for the first model is given by the following time-dependence of the Hubble parameter

$$H(t) = \frac{H_0 \sigma}{3H_0 + (\sigma - 3H_0)e^{-\frac{\sigma(t-t_0)}{2}}}, \tag{16}$$

where $H(t_0) = H_0$ is taken as an initial condition.

For the second model, it is also possible to solve the evolution equation (13) and to find the time-dependence of the Hubble parameter

$$H(t) = \sqrt{\frac{\Lambda_0}{2\delta}} \operatorname{Tanh} \left[\sqrt{\frac{\delta\Lambda_0}{2}}(t - t_0) + \operatorname{ArcTanh} \left(\sqrt{\frac{2\delta}{\Lambda_0}} H_0 \right) \right], \tag{17}$$

In (16), and (17), model parameters σ , δ , and Λ_0 are correspondingly treated through H_0 , q_0 , and j_0 (11), (14-15).

The current values of H_0 , q_0 , and j_0 obtained from the fitting of observations data can be found, for example, in [16-18]. The recent analysis by Heneka [16] involves the comparison of the measurements for two cases: JLA compilation of SN Ia and the Pantheon sample. These measurements give different results for the deceleration parameter and the jerk: $q_0 = -0.70 \pm 0.18$ and $j_0 = 0.52(+0.58 - 0.60)$ for the first case and respectively $q_0 = -0.86 \pm 0.07$ and $j_0 = 1.13 \pm 0.26$ for the second one. Having these parameters, we now can build the time-dependences of the Hubble parameter and compare the results for two different models. For some typical range of values, the time-dependences of the Hubble parameter are depicted in Fig. 1.

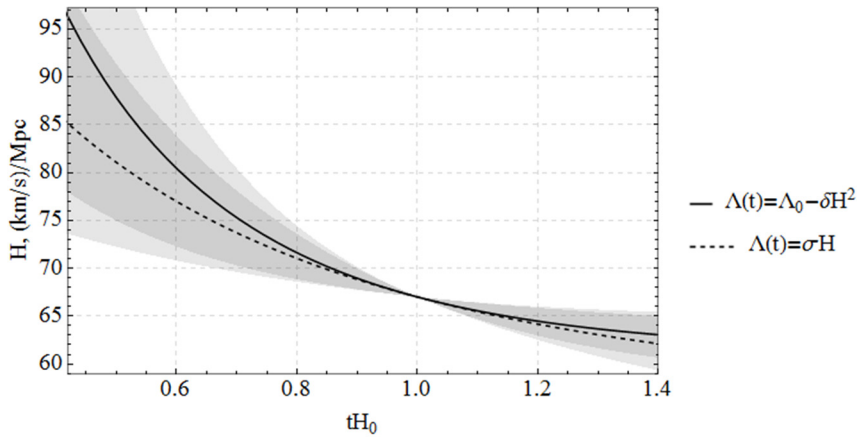


Fig. 1. Time-dependences (16) (dashed line) and (17) (solid line) of the Hubble parameter corresponding to two different models (3) and (12). A typical range of current values of the deceleration parameter is indicated by the gray area. Here, the current parameter value q_0 , varies from -0.9 to -0.6 with the central value -0.75. The Hubble constant H_0 is set to be $67 \frac{\text{km}}{\text{s}}/\text{Mpc}$, and the current value for jerk j_0 is set to be 1.

As can be seen from the plot, the Hubble parameter decreases in time. The two considered models predict a similar behavior for this dependence. However, one can notice the difference for early times and late times, which is quite simple to explain. Indeed, for the case of $j_0 = 1$ we have $\beta = 0$ (14) that means $\Lambda = \Lambda_0$ for the model (5). So, the model reduces to a constant term in the evolution equation (2), that affects the behavior of the derivative. While the other model (3) has there a linear positive addend σH that is greater for larger H (and thus for the early times), so the derivative \dot{H} is greater for early times and smaller for later times. In general, when $j_0 \neq 1$, the character of the dependence for the model (12) may be different due to the appearing quadratic term.

DISCUSSION

Finally, it is possible not only to treat the model parameters, but also to rewrite Friedmann equations themselves in terms of directly observable cosmographic values. Dunajski and Gibbons [15] showed that for the three-parametric model in the case of the pressure-free matter and the cosmological constant, the evolution equation treated through cosmographic parameters yields

$$k = a^2 H^2 (j - 1), \tag{18}$$

where k (the spatial curvature) is regarded as a parameter. In particular if $k = 0$, this relation reduces to a third order ODE

$$j = 1. \tag{19}$$

This constant jerk condition is consistent with almost all recent cosmological observations. Therefore, treating in this manner the Friedmann equations, we can obtain some simple restrictions on the cosmographic parameters. It allows testing the model for accordance with the current parameters relations received from observations.

We can perform the same procedure for the two considered models. For the first proposed model (3) the evolution equation (10) can be rewritten as

$$2 \frac{\dot{H}}{H} + 3H - \sigma = 0. \tag{20}$$

We differentiate it with respect to the cosmological time. Then, using expressions (7) and (8) for the time-derivatives of the Hubble parameter, we get by analogy to (19) a restriction on the jerk, involving already two cosmographic values:

$$j = q^2 + \frac{q + 1}{2}. \tag{21}$$

This relation is equivalent to the Friedmann equation and enables us to test the correspondence of the proposed approach to the real values received from observations. The obtained constraint (21) compared with the ranges of current values from the mentioned observations are shown on the Fig.2. As can be seen, despite the simplicity and the absence of a strict physical background in this model, the result is in some accordance with the current cosmological observations.

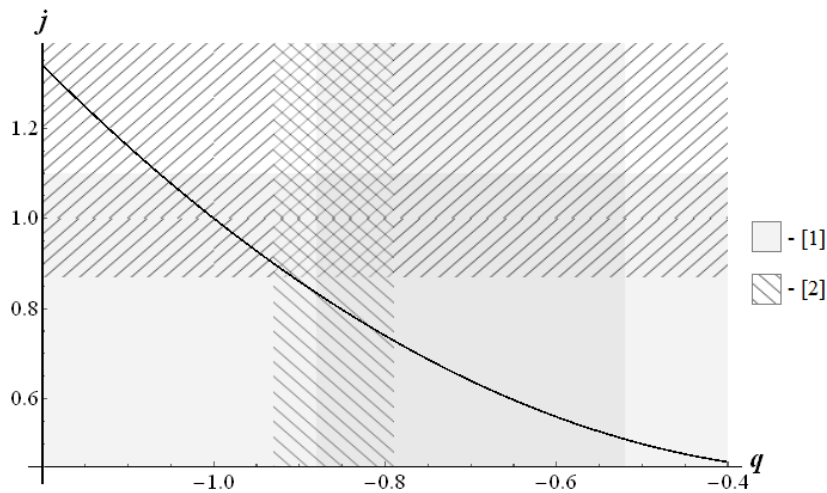


Fig. 2. Relation (21) for the jerk and the deceleration (black line) and areas of currently observable parameters values. Area [1] corresponds to the data from JLA compilation of SN Ia $\{q_0 = -0.70 \pm 0.18, \text{ and } j_0 = 0.52(+0.58 - 0.60)\}$. Area [2] is related to the Pantheon sample $\{q_0 = -0.86 \pm 0.07 \text{ and } j_0 = 1.13 \pm 0.26\}$. See [16] for details.

For the second proposed model (12) this procedure requires differentiating the evolution equation (13) two times to eliminate both free parameters. Using (7-9) for three time-derivatives of the Hubble parameter, we obtain the relation for the snap parameter s that comes from the third derivative

$$s = -\frac{j^2 + j(q^2 + 4q + 1) + q(2q + 1)}{1 + q}. \tag{22}$$

For the typical values $q_0 \approx -0.75$, and $j_0 \approx 1$ the estimation gives $s_0 \approx 0.25$. A possible range of values of the snap parameter for different q_0 , and j_0 are depicted in Fig. 3.

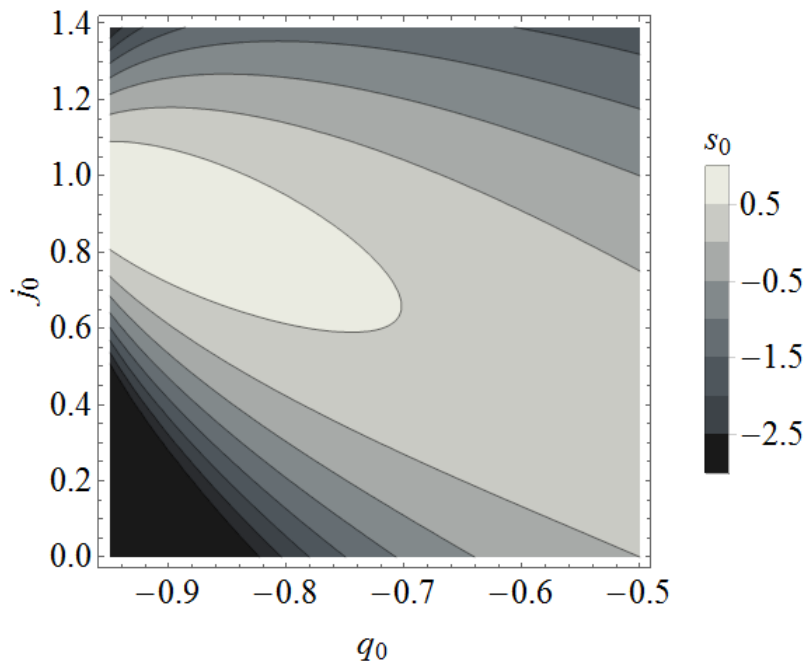


Fig. 3. The color diagram depicting the current value of the snap parameter (22) for some typical range of values for the deceleration parameter and the jerk.

CONCLUSIONS

Numerous cosmological models include multiple parameters of different nature that often are in complicated relations with the observed ones. It is possible to establish relations between parameters on a deeper level, thereby reducing their number to the unique parameter set. An important methodological principle, the so-called the Occam's razor, states: there is no need to multiply essences without necessity. This is more than an aesthetic question. Having reduced the number of cosmological parameters and developed a unified method of their determination, we will facilitate testing of the models and limit the role of the observational cosmology to the determination of a small number of the cosmographic parameters.

In the current paper, we have considered the algorithm of treating the free parameters of cosmological models in terms of the directly observable cosmographic values. We have shown that this method is especially efficient in the cases where the dynamical variables of the model directly depend on the Hubble parameter (the models with the time-dependent cosmological constant in the form $\Lambda(t) \rightarrow \Lambda(H)$). Here, the cosmographic analysis in terms of the Hubble parameter derivatives $\dot{H}, \ddot{H}, \ddot{H} \dots$ is more usable than the original approach of Dunajski and Gibbons [15].

The expressed model parameters can be then substituted in the solution of the evolution equation. Such a solution is easy to compare with other results and to test in the correspondence to the modern observation data.

Moreover, the method enables us to eliminate at all free parameters from the model and to obtain the Friedmann equation in form of some constraints on directly observable cosmological scalars. It allows considering the overlapping of the regions of cosmographic parameters for different models carrying different physical sense to analyze the reasonability of one or another approach. The obtained relations are exact and does not require any additional neglect. They lead us to work with simple algebraic equations instead of to solve the ODEs. The validity of resulting constraints can be verified by observations, thus providing the experimental test for any considered model.

ACKNOWLEDGEMENTS

I express my sincere gratitude to my scientific supervisor Yuri Bolotin for the valuable discussions and the help in the work.

ORCID IDs

Oryna Ivashchenko  <https://orcid.org/0000-0002-2805-9405>

REFERENCES

- [1]. S. Dodelson, *Modern cosmology*, 4nd ed. (San Diego, CA: Academic Press, 2008). ISBN 978-012219141.
- [2]. P.A.R. Ade *et al.*, arXiv:1303.5076 [astro-ph.CO].
- [3]. P.J.E. Peebles, *Principles of Physical Cosmology* (Princeton University Press, 1993).
- [4]. H.E.S. Velten, R.F. vom Marttens and W. Zimdahl, *Eur. Phys. J. C*, **74**, 3160 (2014).
- [5]. Yu. L. Bolotin, D.A. Yerohin and O.A. Lemets, *Physics-Uspekhi*, **182**(9), 941-986 (2012). (in Russian)
- [6]. Yu. L. Bolotin, L. G. Zazunov, M. I. Konchatnyi, and O. A. Lemets, *Odessa Astronomical Publications*. **30**, 13-15 (2017).

- [7]. S. Carneiro, M.A. Dantas, C. Pigozzo, and J.S. Alcaniz, *Phys. Rev. D.* **77**, 083504 (2008).
- [8]. M. Szydlowski, *Phys. Rev. D.* **91**, 123538 (2015).
- [9]. S. Coleman, *Phys. Rev. D.* **15**(10), 2929-2936 (1977).
- [10]. C.G. Callan, S. Coleman, *Phys. Rev. D.* **16**(6), 1762-1768 (1977).
- [11]. S. Coleman, F. De Luccia, *Phys. Rev. D.* **21**(12), 3305 -3315 (1980) .
- [12]. S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology* (Wiley, Chichester, 1972). ISBN 0471925675.
- [13]. A. Sandage, *Astrophysical Journal.* **136**(2), 319-333 (1962).
- [14]. M. Visser, arXiv:gr-qc/0411131.
- [15]. M. Dunajski, G.W. Gibbons, *DAMTP.* **58** (2008).
- [16]. C. Heneka, *MNRAS.* (2018).
- [17]. A.G. Riess, A.V. Filippenko, P. Challis, A. Clocchiatti, A. Diercks, P.M. Garnavich, R.L. Gilliland, C.J. Hogan, S. Jha and R.P. Kirshner, *The Astronomical Journal.* **116**(3), 1009 (1998).
- [18]. A. Al Mamon and S. Das, *Eur. Phys. J. C.* **77**, 495 (2017).

PACS: 61.05.cp, 78.20.Ci, 78.30.Fs, 78.40.Fy, 78.66.Hf

GROWTH OF EUROPIUM-DOPED MAGNESIUM SELENIDE FILMS BY ELECTRIC FIELD-ASSISTED SPRAY PYROLYSIS: OPTICAL AND STRUCTURAL ANALYSIS

 **D.M. Jeroh***,  **A.J. Ekpunobi**,  **D.N. Okoli**

Physics/Industrial Physics Department, Nnamdi Azikiwe University, Nigeria

*E-mail: jeruaye@gmail.com

Received 25 October 2018, accepted 6 December 2018

Europium-doped MgSe films were deposited via electric field-assisted spray pyrolysis. The dopant concentration of the bulk solution of europium trioxide was 5wt. %. However, for doping the films at different substrate temperatures, volume percentage (vol. %) was employed at each instance of variation. Variation of spray temperature was around 573K and 673K (± 0.3). Deposition occurred at optimized conditions. Spectra of absorption indicate poor absorption characteristics demonstrated by Europium-doped MgSe films in the ultra-violet region and very low absorption characteristics in the visible section. Absorption peaks were evident around 230nm, 240nm, 350nm and 365nm which confirmed defect states are inherent inside the crystal structure of the films. The films displayed high transparency and low reflection in the visible section at varying substrate temperatures. The high transparency revealed by the MgSe:Eu films in the visible section of the electromagnetic spectrum makes the material applicable as a coating layer in the manufacturing of transparent products. Band gap energies within the range of 2.49eV to 2.95eV corresponding to varying substrate temperatures (573K, 598K, 623K, 648K and 673K) and film thicknesses (2900nm, 2750nm, 2500nm, 2100nm and 200nm) were determined for the MgSe:Eu films. However, a clear observation shows that the band gaps of MgSe:Eu films are mainly dependent on thickness such that the obtained band gaps decreased with increasing thickness (band gap increases with thickness reduction). Structural analysis (XRD) studied at 10% and 40% Eu concentrations reveals a hexagonal (or wurzite) structure for the films with a distortion in crystallinity at higher dopant concentration (40 vol. %) and a resultant blue shift in the lattice constant from the bulk value. Multiple planes of reflection from XRD pattern of the deposited MgSe:Eu films indicate clearly that the films are polycrystalline. Surface morphology (SEM) confirms the highly strained nature and the presence of defect states within the crystal lattice of the Europium-doped MgSe films. Composition of MgSe:Eu films obtained by energy dispersive analysis x-ray (EDAX) confirms the growth of MgSe:Eu films.

KEYWORDS: Magnesium Selenide, Spray Pyrolysis, Europium, Temperature, Structural, Films, Band gap.

РІСТ МАГНІЄВО-СЕЛЕНІДНИХ ПЛІВОК ЛЕГОВАНИХ ЄВРОПІЄМ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛІЗУ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ: ОПТИЧНИЙ І СТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

D.M. Jeroh, A.J. Ekpunobi, D.N. Okoli

Physics/Industrial Physics Department, Nnamdi Azikiwe University, Nigeria

Плівки MgSe леговані європієм формувалися за допомогою піролізу в електричному полі. Об'ємна концентрація домішки у розчині триоксиду європію становила 5 wt. %. Проте при легуванні плівок при різних температурах субстрату, кожного разу використовувався об'ємний відсоток (vol. %). Варіація температури наплення становила близько 573 K і 673 K ($\pm 0,3$). Осадження відбувалося в оптимізованих умовах. Спектри абсорбції свідчать про слабкі поглинальні характеристики, продемонстровані плівками, що містять оксид MgSe, в ультрафіолетовій області та дуже низькі характеристики поглинання у видимому діапазоні. Піки поглинання спостерігались навколо 230 нм, 240 нм, 350 нм та 365 нм, що підтверджує наявність дефектів всередині кристалічної структури плівок. Плівки демонстрували високу прозорість і низьку здатність до відбиття у видимому діапазоні при різних температурах підкладки. Висока прозорість, виявлена плівками MgSe:Eu у видимому діапазоні електромагнітного спектра, робить матеріал придатним у якості шару покриття для виготовлення прозорих виробів. Для плівок MgSe:Eu була визначена ширини енергетичної зони в межах від 2,49 до 2,95 еВ, що відповідала різним температурам підкладки (573 K, 598 K, 623 K, 648 K і 673 K) та товщин плівок (2900, 2750, 2500, 2100, 200 нм). Проте, спостереження чітко показує, що ширини енергетичної зони зразків плівок MgSe:Eu в основному залежать від товщини, так що отримані ширини енергетичної смуги зменшуються з збільшенням товщини (ширина смуги зростає із зменшенням товщини). Структурний аналіз (XRD), проведений для концентрацій 10% та 40% Eu, показує гексагональну (або вурцітну) структуру для плівок із порушенням кристалічності при більш високій концентрації домішки (40 об.%) і як наслідок синій зсув константи решітки порівняно з об'ємним значенням. Кілька площин відбиття від шару XRD нанесених плівок MgSe:Eu чітко показують, що плівки є полікристалічними. Поверхнева морфологія (SEM) підтверджує високу напруженість та наявність дефектних станів у кристалічній решітці плівок MgSe, що містять сплави Європію. Структура плівок MgSe: Eu, отриманих за допомогою енергетичного дисперсійного аналізу рентгенівського випромінювання (EDAX), підтверджує ріст плівок MgSe: Eu.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: селенід магнію, спрей-піроліз, європій, температура, структура, плівки, ширина смуги

For decades, semiconductors have proven absolutely effective and reliable when it comes to designing and fabricating several electronic devices. Amongst the studied semiconductors, II-VI semiconductors have been widely reported in searching for novel materials toward advancing the study of semiconductors for various applications. As such, focus has shifted to the inclusion of magnetic and rare-earth ions into pure semiconductors to explore their variable properties. The alkaline earth chalcogenides such as MgSe, CaSe, SrSe, etc., have attracted scientists perhaps due to their potential applications in various optoelectronic devices, especially luminescent ones [1]. Magnesium is located in group IIA and when combined with selenium, it can be classified as a II-VI semiconductor. Due to its

hygroscopic nature and unstable zinc-blende structure, a detailed investigation on the physical properties of MgSe is not clear till now and only few reports are existent in the literature [2].

Magnesium selenide (MgSe) films have previously been produced by spray pyrolysis [1-4], solution growth technique [5-7], molecular beam epitaxy [8-9], metal-organic chemical vapour deposition [10], metal-organic vapour-phase epitaxy [11]. In our current research, spray pyrolysis (SP) based on electrostatic field was used to deposit magnesium selenide with europium as dopant (MgSe:Eu) and a careful analysis of its optical and structural parameters are presented. SP was considered due to its advantages as reported by [12].

The major aim of this study is to introduce a pinch of europium (as a dopant) into MgSe and study its optical and structural characteristics for possible applications of the material. This became necessary as only few reports are available on the optical and structural parameters of MgSe films and also the inclusion of rare-earth ions (Europium) in magnesium selenide films has not been described in available literatures. This research aims to close the gap by investigating the optical and structural parameters of only Europium-doped magnesium selenide films and possibly suggest applications of the films based on their determined characteristics.

EXPERIMENTAL DETAILS

The spray content of MgSe:Eu films comprises 1.8ml of 0.2M of magnesium acetate, 6ml of 0.2M of selenium dioxide (SeO_2) and 0.2ml of europium trioxide; Eu_2O_3 (0.1M concentration). 10% Dopant concentration (Vol. %) was considered for temperature variation. The resulting mixture was whisked for 25minutes by a magnetic stirrer. Due to swift precipitation of the mixture, the spray content was stabilized with the addition of some proportions of hydrochloric acid (concentrated). This was done to reduce the reaction pace of the mixture. Once homogeneity of the mixture was attained, it was sprayed via a syringe pump by spray pyrolysis (electrostatic) on the hot glass substrates maintained at 573K, 598K, 623K, 648K and 673K respectively. Distance optimization between the nozzle and substrate was achieved at 4.7mm, solution flow-rate was maintained at 2400 $\mu\text{L/hr}$ while time of deposition was maintained at 10minutes. The voltage throughout the whole deposition process was constant (optimized) at about 5.5kV.

RESULTS/DISCUSSIONS

Optical parameters

The film thickness was obtained by surface profile analysis using a DekTak Veeco 150 Stylus Surface Profiler. The absorbance spectra for MgSe:Eu films obtained at varying deposition temperatures are displayed in Figure 1.

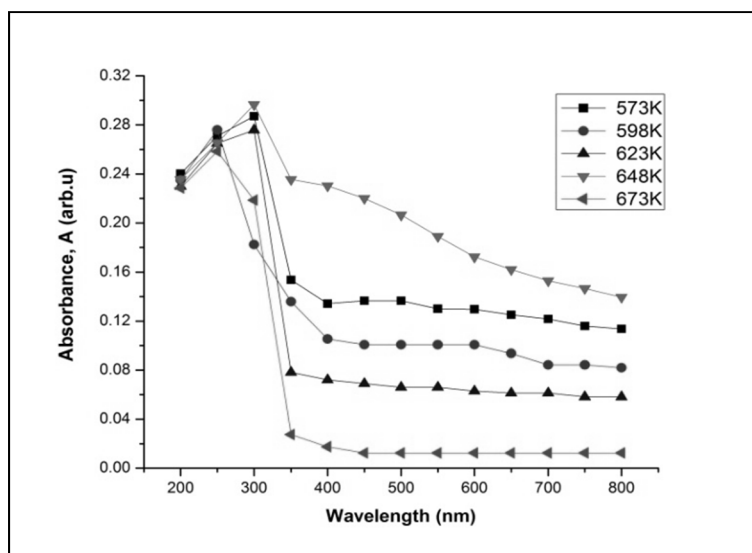


Fig. 1. Absorbance Spectra of MgSe:Eu Films at Varying Substrate Temperatures

Very poor absorption of light is obvious for the MgSe:Eu films at long wavelengths. Highest absorbance recorded is about 29.66% and was obtained at 648K in the ultra-violet region. Absorption peaks are evident around 230 nm, 240 nm, 350 nm and 365 nm. These observed peaks confirm defect states are inherent inside the crystal structure of the films. The low absorption of light revealed by the MgSe:Eu films suggests that more light will be transmitted by the material. An observation of Figure 1 indicates that the absorbance of the MgSe:Eu films decreases as temperature increases from 573K to 623K in the visible region. At 643K, there was a sudden increase in absorbance with further decrease of absorption as deposition temperature attains 673K. This behaviour could be as a result of defect states or strains present within the material which is responsible for the slight distortion of trend. Notwithstanding, it could be concluded that absorption decreases with increment in temperature in the visible zone. From the SEM results (Figures 6 a,b), cracks are observed on the surface of the films which is an indication that the films are highly strained

and the confirmation of defect states within the crystal lattice. Thus the SEM and optical results are well correlated. The transmittance curves of MgSe:Eu films are displayed in Figure 2 for varying temperatures.

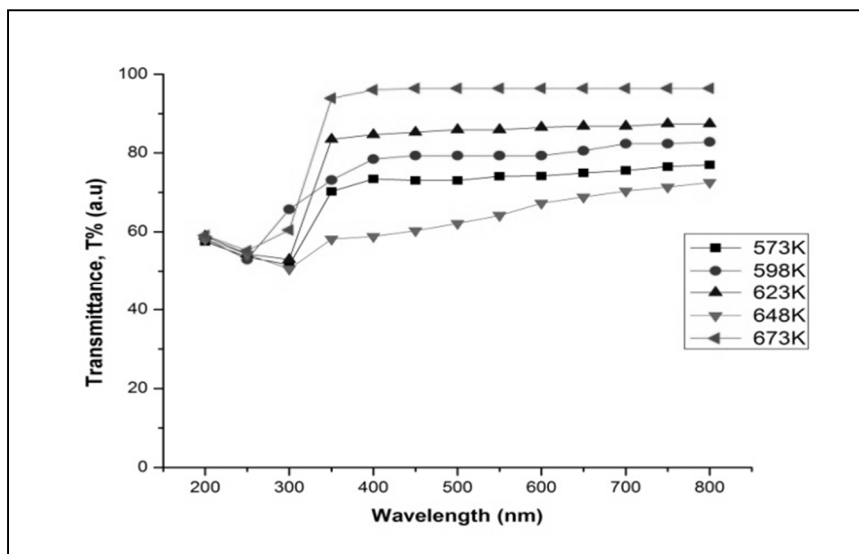


Fig. 2. Transmission Spectra for MgSe:Eu Films at Varying Substrate Temperatures

The transparency of the MgSe:Eu films improves with temperature from 573K up to 623K, slightly decreased at 648K and further increased at 673K. A careful inspection of all the films obtained at varying deposition conditions reveal high transparency around 73.42% and 96.47% in the visible region. The same reason adduced for the absorption results also applies to the transmittance results. This property of high transparency revealed by the MgSe:Eu films in the visible section of the electromagnetic spectrum makes the material applicable as a coating layer in the manufacture of transparent products.

The band gap (direct) energies of the MgSe:Eu films at varying deposition conditions were computed from the relation [13]:

$$(\alpha h\nu) = D (h\nu - E_g)^m \tag{1}$$

where D is a constant, m indicates the transition type. The value of m is assigned either 1/2 or 2 (for direct and indirect transitions respectively), E_g denotes energy of the band gap while $h\nu$ stands for energy of the photon.

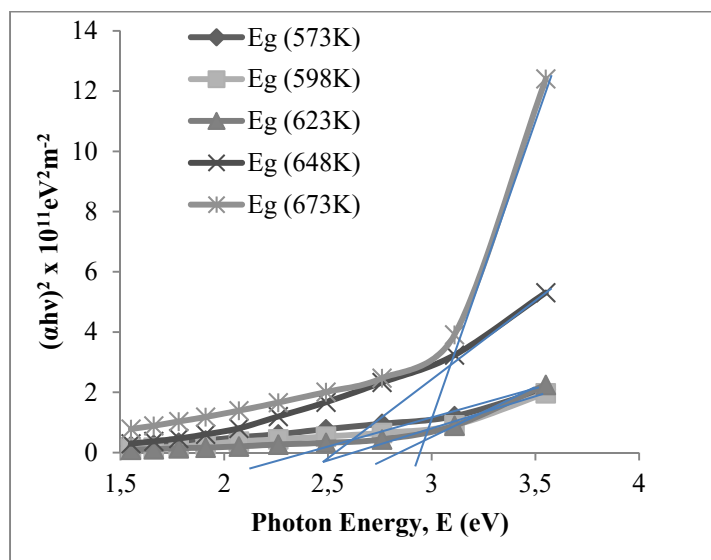


Fig. 3. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ Versus Photon Energy for MgSe:Eu Films at Varying Substrate Temperatures.

The energy of band gaps of the films is within the range of 2.49eV to 2.95eV depending on the substrate temperature. The band gap energy is observed to increase slightly with temperature between 573K and 623K, reduces at 648 and further increased at 673K. However, a clear observation shows that the band gaps of MgSe:Eu films are mainly

dependent on thickness such that the obtained band gaps decreased with increasing thickness (band gap increases with thickness reduction).

Table 1a

Variation of Band Gap Energy with Substrate Temperature

| Temperature (K) | Band Gap (eV) |
|-----------------|---------------|
| 573 | 2.65 |
| 598 | 2.75 |
| 623 | 2.85 |
| 648 | 2.49 |
| 673 | 2.95 |

Table 1b

Variation of Band Gap Energy with Thickness

| Thickness (nm) | Band Gap (eV) |
|----------------|---------------|
| 2900 | 2.49 |
| 2750 | 2.65 |
| 2500 | 2.75 |
| 2100 | 2.85 |
| 200 | 2.95 |

Table 1b reveals that a reduction in the thickness of the MgSe:Eu films caused a corresponding increment in band gap energy. Another notable observation is the fact that the MgSe:Eu film thickness was astronomically reduced at 673K. At the occurrence of this fact, the films were repeatedly deposited at this temperature a couple of times with variation of thickness still in the reported range. A very similar report has been given by [2], citing [14] wherein the various authors concluded that at higher temperatures there is a reduction in the transfer of precursor to the substrate. This, [2] and [14] attributed to gas convection emanating from the chamber, hence pushing away the droplets from the substrate surface leading to the development of crystallites within the vapour. Thickness of MgSe:Eu films were determined by profilometry using a DekTak Veeco 150 Profilometer.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MgSe:Eu FILMS X-RAY DIFFRACTION (XRD) ANALYSIS

The x-ray diffractogram of the Eu-doped MgSe films obtained at a deposition temperature of 623K, deposition time of 10 mins and 10% dopant concentration is displayed in Figure 4.

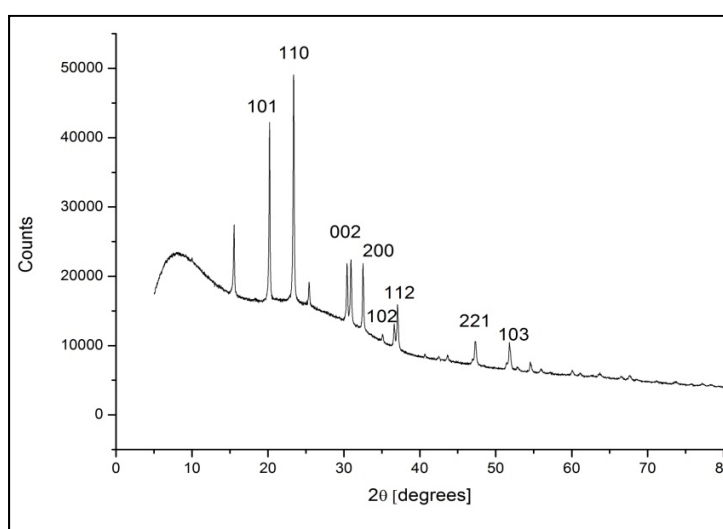


Fig. 4. XRD Diffractogram of MgSe:Eu Films at 623K and 10% Dopant Concentration.

Figure 4 reveals multiple planes of reflection from the XRD pattern of the deposited MgSe:Eu films. This indicates clearly that the films are polycrystalline. These diffraction patterns are indexed to the [101], [110], [002], [200], [102], [112], [221] and [103] planes having corresponding 2θ values: 20.37°, 23.53°, 30.67°, 32.68°, 36.77°, 38.91°, 44.71° and 50.00°.

37.21°, 47.43° and 51.97° respectively. The indexed planes clearly suggests a hexagonal structure for the MgSe:Eu films. The peak at 2θ equals 23.53° recorded the highest intensity indicating the preferred growth angle which has been indexed to the [110] plane. The lattice constant for the [110] plane was estimated to be about 5.3427Å which is lower than the reported standard value (5.462Å) published by NBS Monograph 25, section 5 (card no.: 53-61386) [15] for MgSe films.

In this research, optical studies reveal a blue-shift in band gap energy for the studied MgSe:Eu films while structural analysis shows the lattice constant (5.3427Å) is red-shifted from the bulk (5.462Å). It is to be emphasized that a reduction in the inter-atomic distance brings about a decrease in lattice constant. The implication of this is an increment in binding force between the valence electrons and parent atoms. Thus, as the valence electrons become more bound as a result of the decrease in inter-atomic spacing, more energy will be needed to free the valence electrons and move them into the conduction band to become free electrons. Thus a reduction of the lattice constant will result in an increase in the band gap energy. Thus, our structural and optical results are well correlated.

For an effective study of the structural details, parameters such as the grain size, inter-planar distance, strain, lattice constant, dislocation density and number of crystallites per unit area have been estimated and displayed in Table 2b.

The grain size, D, was estimated from the Debye-Scherrer expression [2, 16-17]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where λ (1.540593Å) is the diffraction wavelength, β is the Full-Width at Half-Maximum (FWHM) while θ is the Bragg's diffraction angle.

The grain/crystallite sizes of the MgSe:Eu films at the different planes presented were estimated to be 41.19nm, 46.15nm, 47.79nm, 48.56nm, 52.97nm, 54.81nm, 61.76nm and 70.92nm respectively.

The inter-planar distance, d, was estimated from the expression [16]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

The strain, ϵ , was estimated from the expression [18]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (3)$$

The dislocation density, δ , was estimated from the mathematical expression [19-20]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

where D is the grain size.

The lattice constant for the hexagonal phase of MgSe:Eu was estimated from the relation given by [21-22]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

where a; is lattice constant, d is the inter-planar spacing and hkl represents the miller indices.

The number of crystallites per unit area was calculated using the relation [23-24]:

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (6)$$

where t, is the thickness of the MgSe:Eu film and D is the crystallite size corresponding to each plane.

Table 2a

Diffraction Angles and FWHM Values for MgSe:Eu Films Deposited at 623K.

| 2θ | θ | Cos θ | FWHM β° | FWHM (Radians) | βCosθ |
|-------|-------|--------|------------|-------------------|----------|
| 20.37 | 10.19 | 0.9842 | 0.1600 | 0.002793 | 0.002042 |
| 23.53 | 11.77 | 0.9790 | 0.1600 | 0.002793 | 0.002734 |
| 30.67 | 15.34 | 0.9644 | 0.1800 | 0.003142 | 0.003030 |
| 32.68 | 16.34 | 0.9596 | 0.1400 | 0.002444 | 0.002345 |
| 36.77 | 18.39 | 0.9490 | 0.1800 | 0.003142 | 0.002982 |
| 37.21 | 18.61 | 0.9477 | 0.1600 | 0.002793 | 0.002647 |
| 47.43 | 23.72 | 0.9156 | 0.2200 | 0.003840 | 0.003516 |
| 51.97 | 25.99 | 0.8989 | 0.2000 | 0.003491 | 0.003138 |

Table 2b

Lattice Parameters for MgSe:Eu Films Deposited at 623K.

| D (nm) | d (Å) | ϵ ($\times 10^{-4}$) | δ ($\times 10^{14}$ lines/m ²) | a (Å) | N ($\times 10^{15}$) | hkl |
|--------|--------|---------------------------------|--|--------|------------------------|-----|
| 70.92 | 4.3562 | 5.1050 | 1.9882 | 6.1606 | 7.71 | 101 |
| 52.97 | 3.7779 | 6.8350 | 3.5640 | 5.3427 | 18.50 | 110 |
| 47.79 | 2.9127 | 7.5750 | 4.3785 | 5.8254 | 25.20 | 002 |
| 61.76 | 2.7380 | 5.8625 | 2.6217 | 5.4760 | 11.67 | 200 |
| 48.56 | 2.4423 | 7.4550 | 4.2408 | 5.4612 | 24.02 | 102 |
| 54.81 | 2.4144 | 6.6175 | 3.3287 | 5.9141 | 16.70 | 112 |
| 41.19 | 1.9153 | 8.7900 | 5.8941 | 5.7459 | 39.35 | 221 |
| 46.15 | 1.7581 | 7.8450 | 4.6952 | 5.5596 | 27.98 | 103 |

The diffractogram of Eu-doped MgSe films obtained at 623K, 10mins deposition time and 40% dopant concentration is displayed in Figure 5.

The reflections are indexed to [101], [110], [002] and [200] planes which clearly indicates a hexagonal structure for the film. The reflection angles corresponding to the indexed planes have 2θ values at 20.26°, 23.43°, 30.46° and 32.57° respectively. The lattice constant of the preferred growth plane was estimated to be about 5.3652Å. The estimated lattice constant (5.3652Å) is close to the reported standard value (5.462Å) for MgSe films according to NBS, card no.: 53-61386 [15].

By comparison of Figures 4 and 5, it is observed that the number of prominent peaks decreased substantially when the dopant concentration was increased to 40%. This implies that the material losses its crystallinity at increased dopant concentration, thereby distorting the crystal structure of the material.

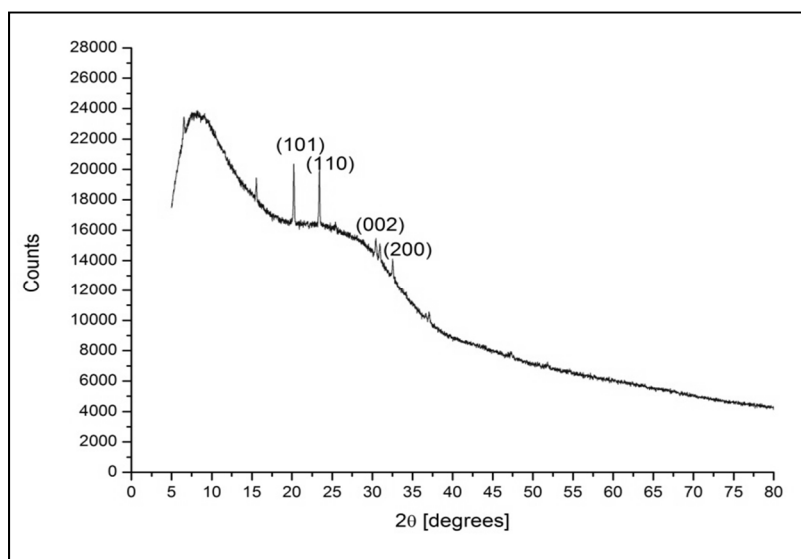


Fig. 5. XRD Diffractogram of MgSe:Eu Films at 623K and 40% Dopant Concentration.

Table 3a

Diffraction Angles and FWHM Values for MgSe:Eu Films Deposited at 623K, 40%.

| 2θ | θ | Cos θ | FWHM β° | FWHM (Radians) | βCosθ |
|-------|-------|--------|---------|----------------|----------|
| 20.26 | 10.13 | 0.9844 | 0.1200 | 0.002094 | 0.002061 |
| 23.43 | 11.72 | 0.9792 | 0.1200 | 0.002094 | 0.002051 |
| 30.46 | 15.23 | 0.9649 | 0.1600 | 0.002793 | 0.002695 |
| 32.57 | 16.29 | 0.9599 | 0.1400 | 0.002444 | 0.002346 |

Table 3b

Lattice Parameters for MgSe:Eu Films Deposited at 623K, 40%.

| D (nm) | d (Å) | ϵ ($\times 10^{-4}$) | δ ($\times 10^{14}$ lines/m ²) | a (Å) | N ($\times 10^{15}$) | hkl |
|--------|--------|---------------------------------|--|--------|------------------------|-----|
| 70.26 | 4.3796 | 5.1525 | 2.0257 | 6.1937 | 8.650 | 101 |
| 70.61 | 3.7938 | 5.1275 | 2.0057 | 5.3652 | 8.522 | 110 |
| 53.73 | 2.9323 | 6.7375 | 3.4639 | 5.8646 | 19.341 | 002 |
| 61.73 | 2.7500 | 5.8650 | 2.6243 | 5.5000 | 12.754 | 200 |

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) STUDIES

The surface morphology of the MgSe:Eu films were studied at different conditions of growth and presented in Figures 6 (a-d).

From SEM images, cracks are evident all over the surface of the grown films (Figures 6(a-d) indicating that the films are highly strained). Such strains lead to defects within the crystal structure of the material. This is evident in the optical and XRD analysis.

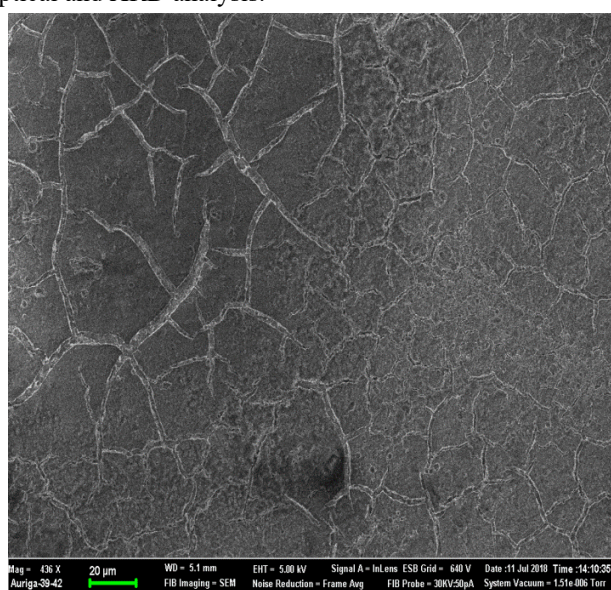


Fig. 6a. SEM Image of MgSe:Eu Films at 573K, 10mins and 10% Dopant Concentration.

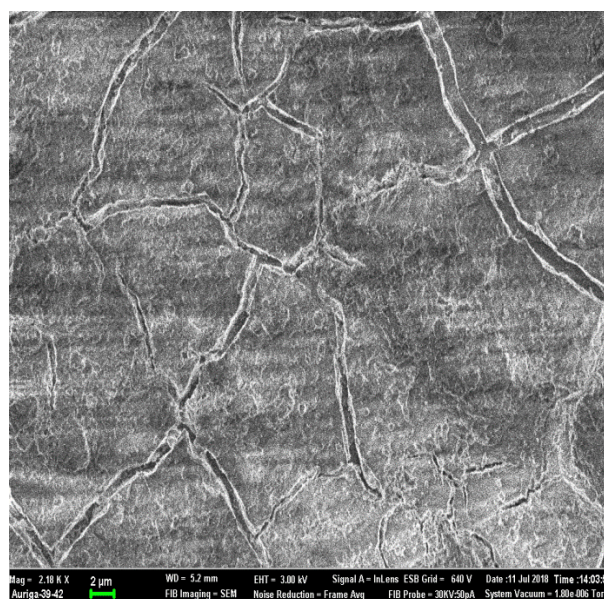


Fig. 6b. SEM Image of MgSe:Eu Films at 623K, 10mins and 40% Dopant Concentration.

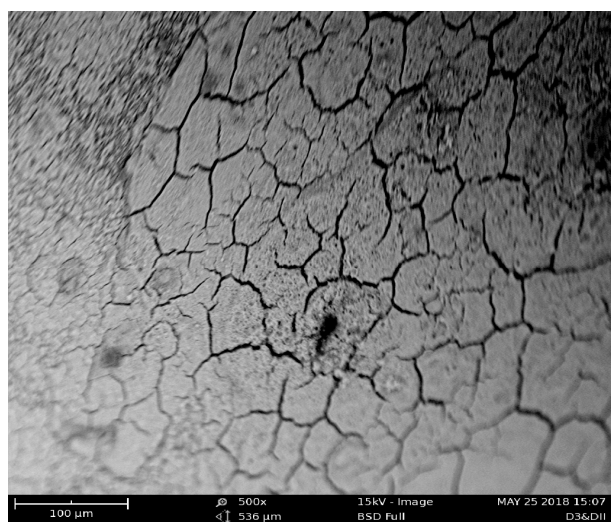


Fig. 6c. SEM Image of MgSe:Eu Film Obtained at 623K, 10mins, 10% Dopant Concentration at a Resolution of 500x.

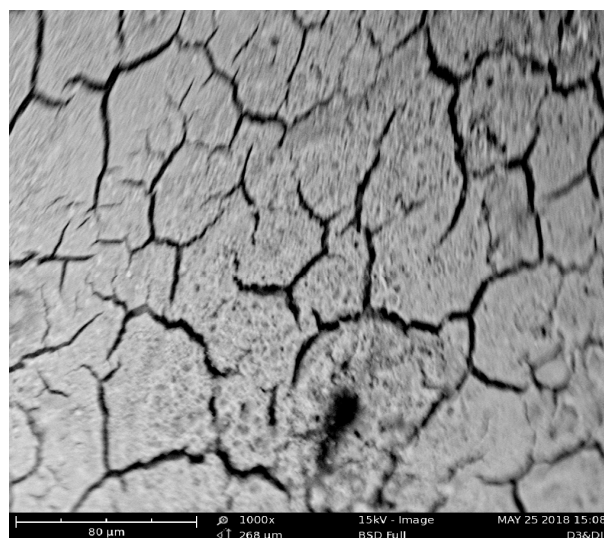


Fig. 6d. SEM Image of MgSe:Eu Film Obtained at 623K, 10mins, 10% Dopant Concentration at a Resolution of 1000x.

ELEMENTAL COMPOSITION

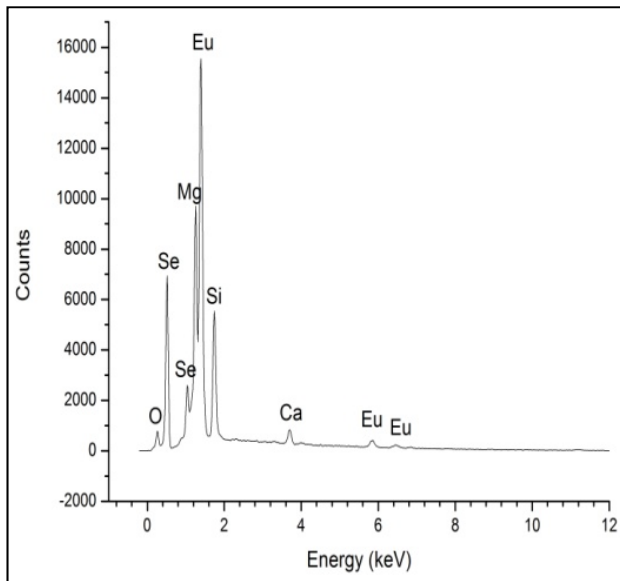


Fig. 7. EDX Spectrum of MgSe:Eu Films at 10% Eu Concentration and Growth Temperature of 573K.

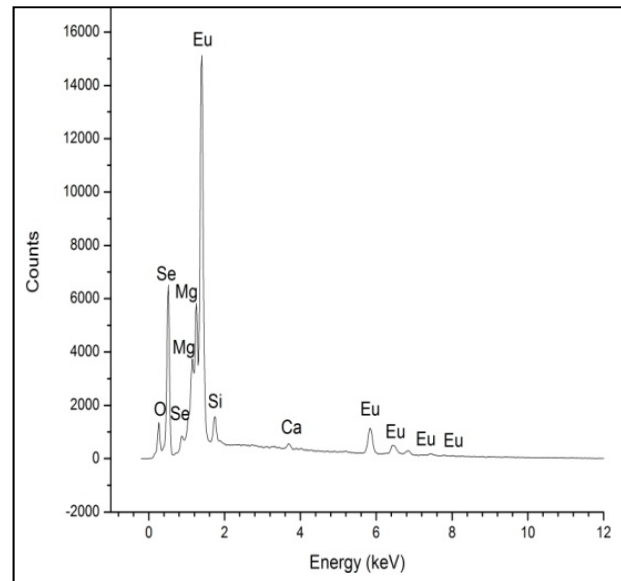


Fig. 8. EDX Spectrum of MgSe:Eu Films at 40% Eu Concentration and Growth Temperature of 623K.

To confirm the growth of MgSe:Eu films, energy dispersive analysis x-ray (EDX) spectroscopy was employed to ascertain the composition of the films. Figures 7 and 8 show the EDX spectrum of the MgSe:Eu films obtained at 10% and 40% Eu concentrations at growth temperatures of 573K and 623K. The presence of Mg, Se and Eu is obvious from the EDX spectrum confirming the formation of MgSe:Eu films. The presence of silicon (Si) and calcium (Ca) may have come from the glass substrate while the peak corresponding to oxygen (O) may be due to atmospheric exposure.

CONCLUSION


Thin films of MgSe:Eu with varying thicknesses obtained at varying substrate temperatures and dopant concentrations were obtained via electrostatic spray pyrolysis. The obtained band gap energies were discovered to be dependent on the film thickness. Strong blue-shift in band gap energy was observed for the MgSe:Eu films. Optical studies reveal the films will prove useful in creating optoelectronic devices and will also be valuable for coating materials that need to remain transparent. The XRD analysis conducted indicates hexagonal structure for the MgSe:Eu films while SEM analysis indicates the MgSe:Eu films are highly strained.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to appreciate the management and technicians at NAMIROCH laboratory, Abuja for assisting in conducting our research.

ORCID IDs

D.M. Jeroh  <https://orcid.org/0000-0002-1622-0337>

A.J. Ekpunobi  <https://orcid.org/0000-0002-5111-7298>

D.N. Okoli  <https://orcid.org/0000-0002-4196-8902>

REFERENCES

- [1]. Y.S. Sakhare, N.R. Thakare and A.U. Ubale, St. Petersburg Polytech. Uni. J. Phys. Math. **2**, 7-26 (2016).
- [2]. S.J. Gnanamuthu, S.J. Jeyakumar, A.R. Balu, K. Usharani and V.S. Nagarethinam, Int. J. Thin Fil. Sci. Tech. **2**, 121-123 (2015).
- [3]. Y.S. Sakhare, N.R. Thakare and A.U. Ubale, Arch. Phys. Res. **6**, 12-20 (2015).
- [4]. A.U. Ubale, Y.S. Sakhare, Vacuum. **99**, 124 (2014).
- [5]. A.U. Ubale, Y.S. Sakhare, Mater. Sci. Semicond. Process. **16**, 1769 (2013).
- [6]. A.U. Ubale, Y.S. Sakhare, S.G. Ibrahim and M.R. Belkhedkar, Solid State Sci. **23**, 96-108 (2013).
- [7]. A.U. Ubale, Y.S. Sakhare, Ind. J. Phys. **87**, 1183-1188 (2013).
- [8]. H.M. Wang, J.H. Chang, T. Hanada, K. Arai and T. Yao, J. Cryst. Growth. **208**, 253-258 (2000).
- [9]. P.X. Feng, J.D. Riley, R.C.G. Leckey and L. Ley, J. Phys.: Appl. Phys. D. **34**, 1293-1300 (2001).
- [10]. F. Jiang, Q. Liao, G. Fan, C. Xiong, X. Peng, C. Pan and N. Liu, J. Cryst. Growth. **183**, 289-293 (1998).
- [11]. P. Prete, N. Lovergine, L. Tapfer, C.Z. Fregonara and A.M. Mancini, J. Cryst. Growth. **214-215**, 119-124 (2000).
- [12]. M.D. Jeroh, A.J. Ekpunobi, D.N. Okoli, J. Nano- Electron. Phys. **10**, 03006-1 (2018).
- [13]. D.H. Hwang, J.H. Ahn, K.N. Hui, K.S. Hui and Y.G. Son, Nanoscale Res. Letts. **7**, 26 (2012).
- [14]. M Suganya, A.R. Balu and K. Usharani, Mater Sci Poland. **3**, 448-456 (2014).

- [15]. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards Monograph, 25 - Section 5*, (US Department of Commerce, Washington, 1967).
- [16]. N.J.S. Kissinger, M. Jayachandran, K. Perumal and C.S. Raja, *Bull. Mater. Sci.* **3**, 547-551 (2007).
- [17]. R.S. Meshram, R.M. Thombre, *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol.* **1**, 161-170 (2015).
- [18]. S. Muthumari, G. Devi, P. Revathi and R. Vijayalakshmi, *J. Appl. Sci.* **12**, 1722-1725 (2012). doi: 10.3923/jas.2012.1722.1725
- [19]. J. Pla, M. Tamasi, R. Rizzolt, M. Losurdo, E. Centurioni, C. Summonte and F. Rubinelli, *Thin Solid Films.* **425**, 185-192 (2003).
- [20]. Y.Z. Dawood, M.H. Hassoni and M.S. Mohamad, *Int. J. Pure. Appl. Phys.* **2**, 1-7 (2014).
- [21]. N.J.S. Kissinger, J. Suthagar, B.S. Kumar, T. Balasubramaniram and K. Perumal, *Acta. Phys. Pol. A.* **118**, 623-628 (2010).
- [22]. V.D. Mote, J.S. Dargad and B.N. Dole, *Nanosci. Nanoeng.* **1**, 116-122 (2013). doi: 10.13189/nn.2013.010204
- [23]. Z.R. Khan, M. Zulfequar and M.S. Khan, *Mater. Sci. Eng. B.* **174**, P.145-149 (2010).
- [24]. S.A. Aly, A.A. Akl and H. Howari, *Acta. Phys. Pol. A.* **128**, 414-418 (2015). doi: 10.12693/APhysPolA.128.414

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

NOVEL TRIMETHINE CYANINE DYE AS POTENTIAL AMYLOID MARKER

 U. Tarabara^{1*},  O. Ryzhova¹,  K. Vus¹,  A. Kurutos²,  V. Trusova¹,  G. Gorbenko¹,
N. Gadjev², T. Deligeorgiev²

¹Department of Nuclear and Medical Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University
4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

²Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia University, "St. Kliment Ohridski" 1
blv. J. Bourchier, Sofia, 1164, Bulgaria

*E-mail: uliana.tarabara@gmail.com

Received 11 November 2018, accepted 4 December 2018

The applicability of the novel cyanine dye AK 3-1 to the detection and characterization of pathogenic protein aggregates, amyloid fibrils, was tested using the absorption spectroscopy technique. In an organic solvent dimethyl sulfoxide (DMSO), absorption spectra of AK3-1 exhibits vibrational structure with the relative intensity of 0-0 sub-band being higher than that for the 0-1 sub-band. In an aqueous phase the dye absorption band undergoes hypsochromic shift relative to DMSO due to H-aggregation of the dye. The interaction of AK3-1 with the native and fibrillar insulin was followed by the decrease of monomer band and the enhancement of H-dimer band. To evaluate the relative contributions of the monomeric and aggregated forms, the absorption spectra of the protein-bound dye were deconvoluted using the asymmetric log-normal (LN) function. The analysis of the set of fitting parameters provides evidence for the protein-induced AK3-1 self-association into the head-to-head dimers, with the magnitude of this effect being much more pronounced for fibrillar protein form. The molecular docking studies showed that the AK3-1 monomer tends to associate with the specific arrangement of side chains in the β -sheet formed by L17 leucine residues (of the insulin B-chain), located on the dry steric zipper interface of the fibril, while the dye dimers form stable complexes with the amyloid groove formed by the residues Q15 and E17 of the A-chain, and located on the wet interface of the fibril. The latter binding site is more easily accessible and is additionally stabilized by the electrostatic interactions between the positively charged dye and the E17 residue. This binding mode seems to be prevailing over that for the AK3-1 monomers. Based on the results obtained, AK3-1 may be recommended as a prospective amyloid marker complementary to the classical amyloid reporters Thioflavin T and Congo Red.

KEYWORDS: Trimethine cyanine dyes, amyloid marker, H-aggregates, insulin

НОВИЙ ТРИМЕТИНОВИЙ ЦІАНИНОВИЙ БАРВНИК ЯК ПОТЕНЦІЙНИЙ АМІЛОЇДНИЙ МАРКЕР

У. Тарабара¹, О. Рыжова¹, К. Вус¹, А. Курутос², В. Трусова¹, Г. Горбенко¹, Н. Гаджев², Т. Делигеоргиев²

¹Кафедра ядерної та медичної фізики, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи 4, Харків, 61022, Україна

²Факультет хімії і фармації, Софійський університет, Софія, 1164, Болгарія

За допомогою методу абсорбційної спектроскопії проведена оцінка можливості використання нового ціанінового барвника АК3-1 для детектування та характеристики патогенних білкових агрегатів, амілоїдних фібрил. Спектри поглинання АК3-1 в органічному розчиннику диметилсульфоксиді (ДМСО) характеризуються наявністю вібронної структури, причому відносна інтенсивність субсмуги 0-0 вище, ніж інтенсивність субсмуги 0-1. У водній фазі відбувався гіпсохромний зсув спектру поглинання АК3-1 відносно ДМСО, обумовлений Н-агрегацією барвника. При взаємодії АК3-1 з нативним та фібрилярним інсуліном спостерігалось зменшення інтенсивності мономерної спектральної смуги та зростання інтенсивності смуги Н-димерів. Для оцінки відносних внесків пономерної та агрегованої форм барвника, була проведена деконволюція спектрів поглинання зв'язаного з білком АК3-1 з використанням асиметричної лог-нормальної (LN) функції. Аналіз набору параметрів, отриманих в процесі підгонки, вказує на самоасоціацію АК3-1 в димери типу «голова до голови» викликану білком, причому величина цього ефекту була значно більш виражена в присутності фібрилярного білка. З використанням методу молекулярного докінгу показано, що мономери АК3-1 зв'язуються зі специфічно розміщеними боковими ланцюгами β -листа, що сформовані залишками лейцину L17 (В ланцюга інсуліну) та знаходяться на повністю недоступній для води поверхні – стеричній блискавці. В той же час, димери барвника формують стабільні комплекси з жолобками фібрил, що утворені амінокислотними залишками Q15 та E17 ланцюга А та розташовані на доступній для розчинника поверхні. Сайт зв'язування Q15_E17 є більш доступним для барвника, а також додатково стабілізується електростатичною взаємодією між позитивно зарядженим барвником та залишком E17. Останній механізм взаємодії уявляється переважним порівняно з механізмом зв'язування мономерів з фібрилами. Отримані результати дозволяють рекомендувати АК3-1 в якості перспективного амілоїдного маркера, поряд з класичними репортерськими молекулами Тіофлавіном Т та Конго червоним.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Триметинові ціанінові барвники, амілоїдний маркер, Н-агрегати, інсулін

НОВИЙ ТРИМЕТИНОВИЙ ЦІАНИНОВИЙ КРАСИТЕЛЬ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ АМИЛОИДНЫЙ МАРКЕР

У. Тарабара¹, О. Рыжова¹, К. Вус¹, А. Курутос², В. Трусова¹, Г. Горбенко¹, Н. Гаджев², Т. Делигеоргиев²

¹Кафедра ядерной и медицинской физики, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина

²Факультет химии и фармации, Софийский университет, София, 1164, Болгария

С помощью метода абсорбционной спектроскопии проведена оценка возможности использования нового цианинового красителя АК3-1 для детектирования и характеристики патогенных белковых агрегатов, амилоидных фибрилл. Спектры поглощения АК3-1 в органическом растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) характеризуются наличием вибронной структуры, причем относительная интенсивность субполосы 0-0 выше, чем интенсивность субполосы 0-1. В водной фазе

полоса поглощения красителя претерпевает гипсохромный сдвиг по отношению к ДМСО, обусловленный Н-агрегацией красителя. При взаимодействии АК3-1 с нативным и фибриллярным инсулином наблюдалось уменьшение мономерной спектральной полосы и рост полосы Н-димеров. Для оценки относительных вкладов мономерной и агрегированной форм красителя, была проведена деконволюция спектров поглощения связанного с белком АК3-1 с использованием асимметричной лог-нормальной (LN) функции. Анализ набора параметров, полученных в процессе подгонки, указывает на вызванную белком самоассоциацию АК3-1 в димеры типа «голова к голове», причем величина этого эффекта была гораздо более выражена в присутствии фибриллярной формы белка. С использованием метода молекулярного докинга показано, что мономеры АК3-1 связываются со специфически размещенными боковыми цепями β -листа, сформированными лейциновыми остатками L17 (принадлежащими цепи В), которые находятся в стерической молнии (поверхности фибриллы полностью недоступной для воды). В то же время, димеры красителя формируют стабильные комплексы с желобками фибрилл, сформированными аминокислотными остатками Q15 и E17 цепи А, которые расположены на доступной растворителю поверхности. Сайт связывания Q15_E17 является более доступным для красителя и дополнительно стабилизируется электростатическими взаимодействиями между положительно заряженным красителем и остатком E17. Последний механизм взаимодействия представляется предпочтительным по сравнению с механизмом связывания мономеров с фибриллами. Полученные результаты позволяют рекомендовать АК3-1 в качестве перспективного амилоидного маркера, дополнительного к классическим репортерским молекулам Тиофлавиу Т и Конго красному.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Триметиновые цианиновые красители, амилоидный маркер, Н-агрегаты, инсулин

Protein misfolding followed by the deposition of the specific highly ordered protein assemblies, amyloid fibrils, in various tissues and organs are involved in the molecular etiology of a wide variety of severe diseases, including neurodegenerative disorders, systemic amyloidosis, familial amyloid polyneuropathy, type 2 diabetes, etc [1]. Accumulating evidence lends support to the hypothesis that structural transformation of a polypeptide chain into partially folded conformation is a critical prerequisite for fibril formation. *In vitro*, fibrillization-favoring conditions are created by lowering pH, elevating temperature, adding organic solvents or denaturants, etc., while *in vivo*, abnormal partial unfolding or folding may arise from mutations, oxidative or heat stress or destabilization of the protein structure upon its adsorption at interfaces such as cellular membranes [2,3]. Importantly, the morphology and physicochemical properties of amyloid fibrils are not encoded in the polypeptide sequence since the fibrillar states of different proteins are characterized by a similar cross- β core structure with some variations in a final architecture of the mature fibrils [3-5]. Due to their unique physicochemical properties, biocompatibility and biodegradability, the fibrillar protein self-assemblies are regarded as attractive candidates for creating the nanostructured materials for different areas of medicine, science and technology [6-8]. Among a variety of powerful physical tools currently used for identification and characterization of amyloid fibrils an important place belongs to fluorescence and absorption spectroscopy techniques involving the amyloid-specific chromo- and fluorophores [9-12]. The classical amyloid markers possessing high affinity for the β -pleated structure are Thioflavin T and Congo Red [13-17]. Likewise, a marked specificity for amyloid fibrils was observed for other classes of dyes including naphthalenes, oligothiophenes, curcumin derivatives, cyanines, etc. [19-20]. Among these, cyanine dyes attract special attention due to their unique photophysical properties, such as: i) high extinction coefficients; ii) long-wavelength absorption and emission bands; iii) high fluorescence quantum yield, iv) noticeable absorbance and/or fluorescence changes upon association with β -sheet structure [21-23].

A series of mono-, tri-, penta-, and heptamethinecyanine dyes were reported to display a strong fluorescence increase upon binding to fibrillar beta-lactoglobulin [24], a-synuclein [25-27], insulin [28], lysozyme [22, 29], A β -fibrils [30]. Remarkably, the trimethine cyanine dyes have been used for real-time, non-radioactive A β imaging *in vivo* [31]. Nevertheless, some of these compounds have the drawbacks among which are small Stokes shifts [32], poor water solubility [33], low photostability in aqueous solutions arising from the flexibility of polymethine chain [34-35], and high tendency to aggregate complicating the quantitative analysis of spectral data [36]. In view of this, there is a strong need for the synthesis, testing and versatile characterization of the novel cyanines dyes. The aim of the present study was two-fold: i) to characterize the ability of the newly synthesized near-infrared cyanine trimethine dye, AK3-1, to selectively recognize the amyloids fibrils, and ii) to perform comparative analysis of the spectral behavior of AK3-1 bound to native and fibrillar insulin.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials

Bovine insulin was from Sigma (Sigma, St. Louis, MO, USA). The trimethine cyanine dye AK3-1 (inset in Fig. 1A) was synthesized in the University of Sofia, Bulgaria, as described previously [40]. The stock solution of AK3-1 was prepared by dissolving the dye in DMSO, then diluted by 5 mM sodium phosphate buffer (pH 7.4) and used for spectroscopic measurements. The concentration of AK3-1 was determined spectrophotometrically, using the extinction coefficient $\varepsilon_{628} = 1.36 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Preparation of amyloid fibrils

Insulin, used here as a model protein, is a small hormone regulating the glucose homeostasis and lipid metabolism, that is capable of forming fibrils under denaturing conditions such as elevated temperatures, low pH, the presence of organic solvents, agitation, etc. [38,39]. Insulin amyloid fibrils were obtained *in vitro* by the protein incubation in glycine buffer (pH 2) at 37 °C under continuous shaking for 6 days. Protein concentration in the stock solution was

10 mg/ml. The working solutions of the native and fibrillar insulin were prepared in 5 mM sodium phosphate buffer (pH 7.4). Hereafter, the native and fibrillar protein forms are referred to as InsN and InsF, respectively.

Absorption measurements

The absorption spectra of AK3-1 were recorded with the spectrophotometer Shimadzu UV-2600 (Japan) at 25 °C using 10-mm path-length quartz cuvettes. Deconvolution of AK3-1 absorption spectra was performed with Origin 9.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA) using the log-normal asymmetric function (LN) [41]:

$$A = A_{\max} \exp \left[-\frac{\ln 2}{\ln^2(\rho)} \ln^2 \left(\frac{a - \nu}{a - \nu_c} \right) \right] \quad (1)$$

where A is the absorbance, A_{\max} is the maximum of absorbance, ν is the wavenumber, ν_c is the position of the peak, ρ is the asymmetry of the function defined as:

$$\rho = \frac{\nu_c - \nu_{\min}}{\nu_{\max} - \nu_c} \quad (2)$$

where ν_{\min} and ν_{\max} denote the wavenumber values at half-absorbance. The parameter a designates the limiting wavenumber:

$$a = \nu_c + \frac{(\nu_{\max} - \nu_{\min}) \cdot \rho}{\rho^2 - 1} \quad (3)$$

Molecular docking study

The molecular docking was performed to identify the possible sites for the AK3-1 binding to insulin molecule and to elucidate the nature of the interactions between the dye and either native or fibrillar protein. The coordinates for the native protein were taken from the bovine insulin hexameric form, PDB ID: 2ZP6, while the coordinates for amyloid fibrils were generated from <http://people.mbi.ucla.edu/sawaya/jmol/fibrilmodels/> [42]. The model of fibrillar protein was built based on the crystal structure of the segment LVEALYL (human insulin B chain, the residues 11–17). The aggregated insulin was represented by the two protofilaments each containing 8 strands. The structure of AK3-1 was built and optimized in Avogadro. The top 10 most energetically favorable dye-protein structures were obtained using the PatchDock algorithm that is suitable for the protein-ligand and protein-protein complexes, and then refined by the FireDock, as described previously [29]. The docked complexes were viewed by the Visual Molecular Dynamics (VMD) software (version 1.9.3).

RESULTS AND DISCUSSION

As can be seen from Fig. 1A, AK3-1 is a cationic unsymmetric trimethine cyanine dye, the positive charge of which is associated with the left-hand nitrogen atom. In an organic solvent, DMSO, AK3-1 is characterized by a broad absorption spectrum within the range 450–700 nm, with the maximum at 637 nm and a second sub-peak at 569 nm. Increasing the solvent polarity upon the dye transfer from DMSO to the buffer solution resulted in a ~15 nm shift of the absorption maximum position coupled with a spectrum broadening (Fig. 1A). Accordingly, in the aqueous phase the dye absorption spectrum was featured by two-peak structure with absorption maximum at 622 nm, a sub-band at 556 nm and the small shoulder around 510 nm.

Numerical studies indicate that the absorption spectra of cyanine dyes possess a vibronic structure with the relative intensities of 0-0 and 0-1 sub-bands being dependent on the dye structure [43, 44]. The main absorption band of AK3-1 centered at ~ 622 nm in the buffer solution (637 nm in DMSO) corresponds to the 0-0 transition, whereas a second sub-band can be assigned to 0-1 transition. However, the AK3-1 aggregation seems to occur in the aqueous medium and the blue-shifted shoulder around 510 nm can be assigned, most probably, to the H-dimer of the dye. The hypsochromically shifted bands of H-aggregates are generally explained in the terms of the exciton coupling theory proposed by Kasha. Briefly, for a face-to-face stacked H-dimer the two exciton states appeared due to the coupling of the transition moments of the two consistent dye molecules, with the transition to the higher energy state, the phenomenon manifesting itself in the blue shift of the absorption spectra [47].

Shown in Fig. 1B and Fig. 1C are the absorption spectra of AK3-1 measured at increasing concentrations of the native and fibrillar insulin, respectively. The addition of the native insulin to the dye in buffer solution resulted in a marked decrease in the absorbance of monomer band and vibrational sub-band coupled with the broadening of the absorption spectra and the increase of a shoulder at 510 nm. In the presence of fibrillar insulin the following effects were observed: i) a hypochromism in the monomer absorbance augmenting with the InsF concentration; ii) the appearance of a second well-defined peak at 510 nm. Although clear isosbestic points are not observed in the absorption spectra of AK3-1 in the presence of insulin, the apparent isosbestic points can be distinguished around 545 nm and 650 nm for InsN and at 452 nm and 650 nm for InsF. For the both protein forms, the shoulder and peak at 510 nm can be

distinguished around 545 nm and 650 nm for InsN and at 452 nm and 650 nm for InsF. For the both protein forms, the shoulder and peak at 510 nm can be interpreted in terms of the insulin-induced AK3-1 self-association into the head-to-head dimers, with the magnitude of this effect being much more pronounced for the fibrillar protein aggregates. Remarkably, the tendency to organize into card-pack assemblies on the fibrillar matrix of β -amyloid peptide was previously observed for the cationic piacyanol dye [30]. The ability of rhodamine 6G to aggregate on the amyloid fibril template was found by Hanczyc et al. [48], who demonstrated that the structural differences between the lysozyme and insulin amyloid fibrils promote the formation of the J-type and H-type molecular arrangements of the dye, respectively. The enhanced aggregation of the cyanine dye 7514 in the presence of fibrillar insulin was reported also by Volkova et al. [28] who ascribed the band shifted to the long-wavelength region relative to the monomer band to the formation of the J-aggregates on the insulin fibrils.

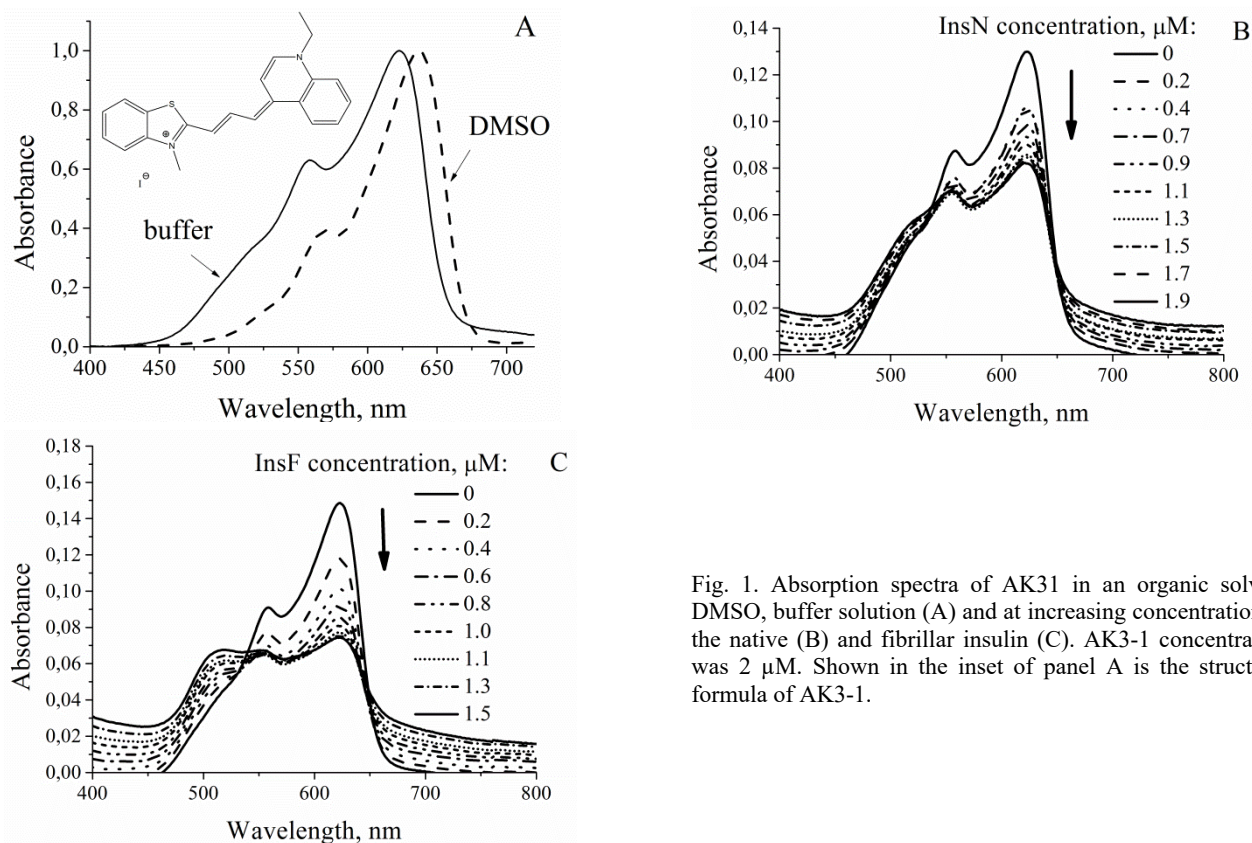


Fig. 1. Absorption spectra of AK3-1 in an organic solvent DMSO, buffer solution (A) and at increasing concentration of the native (B) and fibrillar insulin (C). AK3-1 concentration was 2 μ M. Shown in the inset of panel A is the structural formula of AK3-1.

To analyze the spectral behavior of AK3-1 in more detail, we performed the decomposition of the dye absorption spectra using the log-normal asymmetric function (Eq. 1). Presented in Fig. 2 are the results of the deconvolution of AK3-1 spectra in the buffer solution and in the presence of the native and fibrillar insulin.

The choice of LN function was dictated mainly by a highly asymmetric nature of the AK3-1 absorption spectra. As was demonstrated in the recent study of Laurdan fluorescence spectra, in the case of asymmetry in the spectral shape, the decomposition procedure is more accurate when using the log-normal function [41]. The results of the AK3-1 spectra deconvolution with the asymmetric log-normal function are shown in Fig. 2 and Tables 1, 2. It appeared that the dye absorption spectra can be represented as a sum of two separate bands, with a short-wavelength and long-wavelength spectral components corresponding to the dimeric and monomeric dye species, respectively.

Table 1

Spectral characteristics of AK3-1 absorption in the aqueous and protein phase (band I)

| System | A_{\max} | ν_c, cm^{-1} | $\nu_{\min}, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ | FWHM, cm^{-1} | ρ, cm^{-1} | R^2 |
|--------|------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| Buffer | 59413.2 | 16007.5 | 15502.6 | 17150 | 1647.4 | 0.442 | 0.98 |
| InsN | 31973 | 16007.5 | 15502 | 17150 | 1648 | 0.442 | 0.97 |
| InsF | 23342.8 | 16007 | 15502 | 17150 | 1648 | 0.442 | 0.98 |

The addition of the native and fibrillar insulin to AK3-1 in buffer was accompanied by the decrease in the amplitude of band I coupled with a concomitant increase of the band II. This effect was most pronounced in the case of fibrillar insulin showing ~ 2.5 -fold decrease in the intensity of band I relative to the buffer solution, while for the native insulin ~ 1.9 -fold reduction of the band I was observed. Taken into account that the band I and II correspond to the

absorption of monomeric and dimeric dye forms, respectively, the decrease of the amplitude of band I along with the increase of A_{\max} values for band II demonstrates one important feature: the native and fibrillar insulin may serve as a matrix for AK3-1 dimerization.

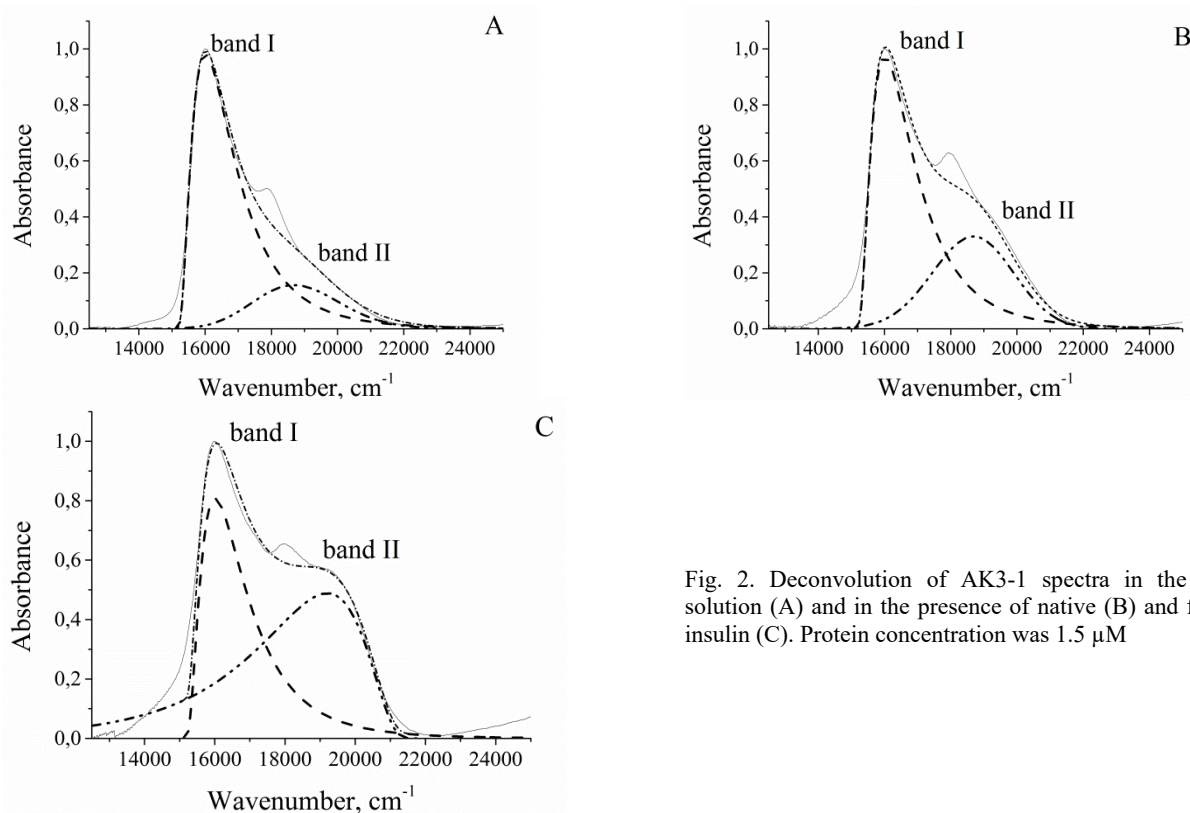


Fig. 2. Deconvolution of AK3-1 spectra in the buffer solution (A) and in the presence of native (B) and fibrillar insulin (C). Protein concentration was 1.5 μM

Table 2

Spectral characteristics of AK3-1 absorption in the aqueous and protein phase (band II)

| Medium | A_{\max} | ν_c, cm^{-1} | $\nu_{\min}, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ | FWHM, cm^{-1} | ρ, cm^{-1} | R^2 |
|--------|------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| Buffer | 9457.6 | 18685.9 | 17223.2 | 20298.4 | 3075.2 | 0.907 | 0.98 |
| InsN | 10853.9 | 18685.9 | 17223 | 20111.2 | 2888.2 | 1.026 | 0.97 |
| InsF | 14142.2 | 19200 | 16669.2 | 20481.9 | 3812.7 | 1.974 | 0.98 |

While comparing the full width at half-maximum (FWHM), it can be seen that the association of AK3-1 with InsN and InsF is followed by the FWHM change only for the band II, with the signs of this effect being opposite for the native and fibrillar protein forms. Specifically, the insulin fibrils produced a significant increase in FWHM, whereas in the presence of the native insulin this parameter displayed a slight decrease. Moreover, the dye transfer from the aqueous to protein phase did not affect the position of the peaks I and II, with the exception of ν_c for the band II in the insulin fibrils where a small short-wavelength shift was observed. Since the ν_c value is generally related to the environmental polarity [41], we cannot rule out the possibility that AK3-1 associated with InsF experiences a microenvironment with decreased polarity. However, when considered together with the growth of FWHM value, the increase in ν_c is most likely to originate from the higher aggregation ability of AK3-1 in the presence of fibrillar insulin. It can be assumed that not only dimers but also higher-order dye aggregates are formed on the fibril matrix. The validity of this assumption is corroborated by the finding that the asymmetry parameter is significantly greater for the band II in the case of fibrillar insulin.

The self-assembly of dye molecules, especially cyanines, into supramolecular aggregates has been widely investigated indicating that the aggregation pathways and the types of forming aggregates depend on a variety of factors, such as dye structure, temperature, the environmental polarity, the presence of salt, etc. [49]. The nucleic acids, proteins, polymers, lipid assemblies and surfactants have been examined in the context of designing and controlling the aggregation pattern of various dyes [49,50]. The physical background of dye aggregation lies in the dipole-dipole coupling between the transition dipole moments of neighboring molecules which leads to the Frenkel exciton appearance. The inclusion of the exciton-vibrational coupling in the model describing the absorption and emission spectra of the linear H- and J-aggregates with the nearest-neighbor-only coupling (J_o) as a function of coupling

strength was performed by Spano [51]. Assuming a monomer spectrum with a vibronic fine-structure being governed by the Franck-Condon progression with the 0-n intensity scaling as $S^n \exp(-S) / n!$ (S is the Huang-Rhys factor), he associated the spectral differences of aggregation patterns with the aggregates in the weak and strong coupling regimes. The absorption spectrum of the former is characterized by three peak structure, while in the strong excitonic coupling regime, the oscillator strength is mainly concentrated in a single band. Taking into account the complex nature of the dye-protein interactions and the fact that the dye-protein complexes and the dye aggregates are stabilized by the same types of intermolecular forces (van der Waals, H-bonding, electrostatic and hydrophobic interactions), it is difficult to answer whether the aggregates of the protein-bound AK3-1 exist in the weak or strong coupling regimes. However, allowing for the very weak emission of AK3-1 in the protein phase (data not shown) we are prone to consider the strong coupling regime as being more probable.

To explain the aggregation behavior of cationic AK3-1 in the protein phase, it should be noted that initially, in the aqueous phase only a small portion of dimers are present because of very low dye concentration limiting the formation of the dye-dye contacts. The dye transfer from the polar buffer solution to the protein phase stimulates the formation of AK3-1 aggregates. The fact that the highest aggregation potential of AK3-1 was observed in the presence of InsF, suggests that the fibrillar protein has either more binding sites for cyanine aggregates than InsN, or a more favorable environment for the dye self-assembly. Presumably, the hydrophobic, electrostatic, and van der Waals interactions between the dye and the native or fibrillar protein promote the formation of the dye H-aggregates. The presence of the negatively charged insulin cavities favors the electrostatic interactions with the positively charged AK3-1. However, taking into account that InsF has more exposed hydrophobic residues compared to InsN, the contribution of hydrophobic interactions to the formation of the complexes “H-dimer-protein” is likely to be predominant. Furthermore, typical fibril binding sites for the small organic molecules are represented by the long surface grooves running parallel to the fibril axis, which may induce the end-by-end stacking of the fibril-bound AK3-1 molecules, followed by the dye dimerization [52]. Therefore, to identify AK31-insulin binding sites, as well as the nature of the interactions involved in the dye-protein complexation in the native protein and amyloid fibrils, a series of simple molecular docking studies were performed.

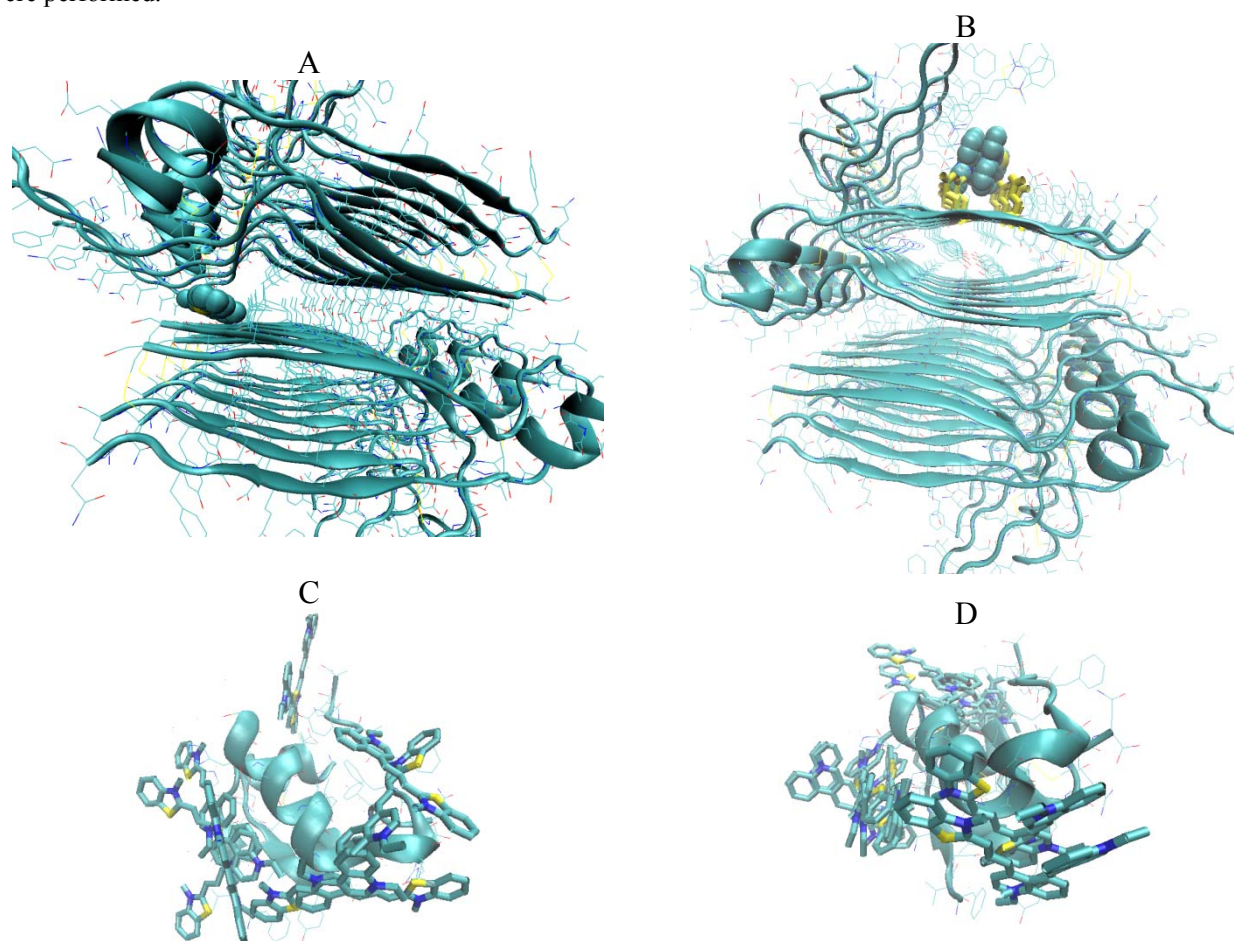


Fig. 3. AK3-1 monomer (A) and dimer (B) complexes with fibrillar insulin and the most energetically favorable AK3-1 monomer (C) and dimer (D) complexes with the native insulin, obtained using the molecular docking. Ligand and protein are represented via VDW/ Bonds and New Cartoon/ Lines/ Bonds methods, respectively. The residues Q15 and E17 of the A-chain are colored in yellow.

As seen in Fig. 3A, the AK3-1 monomer tends to associate with the cross-strand ladder (a specific arrangement of side chains in the β -sheet) formed by B17 leucine residues (of the insulin B-chain), located on the dry steric zipper interface of the fibril. These results are in accordance with those reported for Thioflavin T, which possesses a high affinity for the leucine and tyrosine ladders of the model peptides [53,54]. In turn, the dye dimers form stable complexes with the amyloid groove formed by the residues Q15 and E17 of the A-chain, and located on the wet interface of the fibril. The latter binding site is more easily accessible and is additionally stabilized by the electrostatic interactions between the positively charged dye and E17 residue. Furthermore, it is AK3-1 dimer that has sufficient surface area to form the van der Waals and hydrophobic contacts with both Q15 and E17 residues, and thus, to fit the groove width. Interestingly, the cyanine amyloid inhibitor N44 was found to bind to the tau prefibrillar aggregates in the dimeric form [55]. However, the dye dimers also proved to associate with the coil structure of insulin (data not shown), suggesting that additional factors, viz. end-by-end stacking of the fibril-bound dimers, are needed to make the groove binding mechanism predominant.

Fig. 3C shows that AK3-1 monomer presumably associates with the insulin B-chain residues 17–22 (3-10-helix includes the residues B20–B22), as well as with the B-chain residues 1–4, via the hydrophobic and van der Waals interactions. In turn, AK3-1 dimer was also associated with the A-chain of the protein. However, the environment of the AK3-1 dimer bound to the native insulin is more polar and has lower surface area to form the dye-protein van der Waals contacts, compared to the Q15_E17 groove. Therefore, the AK3-1 binding to the native insulin may be less specific than to the amyloid fibrils. Indeed, similar to the typical amyloid markers, AK3-1 showed a higher fluorescence response to the fibrils compared to the native insulin (data not shown). Thus, AK3-1 seems to be entrapped into the amyloid assemblies followed by the dye dimerization, so that the dye dimers bind to the Q15_E17 groove with greater affinity than that for the native insulin, underlying the spectral effects observed for the absorption of the H-dimeric band.







CONCLUSIONS

- The analysis of the absorption spectra of the novel cyanine dye AK3-1 in the presence of native and fibrillar insulin points to the protein-induced AK3-1 self-association into the head-to-head dimers, with the magnitude of this effect being much more pronounced for the fibrillar protein aggregates. The aggregates of AK3-1 emerging on the protein matrix are presumably in a strong coupling regime.
- The molecular docking studies showed that the AK3-1 dimers are bound to the groove formed by the Q15_E17 residues of the insulin A-chain via hydrophobic, van der Waals and electrostatic interactions. This binding mode seems to be prevailing, while the binding site is more accessible and stable than that for the AK3-1 monomers, i.e. the cross-strand ladder formed by L17 residues of the B-chain.
- The revealed spectral behavior of the cyanine dye in the presence of monomeric and fibrillar forms of insulin, points to the possibility of using AK3-1 for the identification and structural characterization of amyloid fibrils.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (the Young Scientist project № 0117U004966 “Nano- and micro-sized liophylic and liophylized self-associated systems: application in modern technologies and biomedicine”) and by the President’s of Ukraine grant No 0118U002284 from the State Fund for Fundamental Research of Ukraine “Development of novel anti-amyloid strategies by high-throughput screening of inhibitors of pathological protein aggregation”.

ORCID IDs

U. Tarabara  <https://orcid.org/0000-0002-7677-0779>, O. Ryzhova  <http://orcid.org/0000-0001-9554-0090>,
K. Vus  <http://orcid.org/0000-0003-4738-4016>, A. Kurutos  <https://orcid.org/0000-0002-6847-198X>
V. Trusova  <http://orcid.org/0000-0002-7087-071X>, G. Gorbenko  <http://orcid.org/0000-0002-0954-5053>

REFERENCES

- [1]. V.N. Uversky and A.L. Fink, *Biochim. Biophys. Acta.* **1698**, 131–153 (2004).
- [2]. J. Adamcik and R. Mezzenga, *Macromolecules.* **45**, 1137–1150 (2012).
- [3]. C.M. Dobson, *Cold Spring Harb. Perspect. Bio.* **9**, 1-14 (2017).
- [4]. J.C. Rochet and P.T.Jr. Lansbury, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **10**, 60-68 (2000).
- [5]. R. Nelson and D. Eisenberg, *Adv. Protein Chem.* **73**, 235–282 (2006).
- [6]. T.P.J. Knowles, T.W. Oppenheim, A.K. Buell, D.Y. Chirgadze and M.E. Welland, *Nature Nanotechnology.* **5**, 204-207 (2010).
- [7]. U. Shimanovich, T.C.T. Michaels, E. De Genst, D. Matak-Vinkovic, C.M. Dobson and T.P.J. Knowles, *Biomacromolecules.* **18**, 3052–3059 (2017).
- [8]. V. Kovalska, S. Chernii, M. Losytskyy, I. Tretyakova, Y. Yan Dovbii, A. Gorski, V. Chernii, R. Czerwieniec and S. Yarmoluk, *New J. Chem.* **42**, 13308—13318 (2018).
- [9]. F. Chiti and C.M. Dobson, *Annu. Rev. Biochem.* **75**, 333–366 (2006).
- [10]. M.R. Nilsson, *Methods.* **34**, 151–160 (2004).
- [11]. O.S. Makin, E. Atkins, P. Sikorski, J. Johansson and L.C. Serpell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 315–320 (2005).

- [12]. A.K. Buell, E.K. Esbjorner, P.J. Riss, D.A. White, F.I. Aigbirio, G. Toth, M.E. Welland, C.M. Dobson and T.P.J. Knowles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **130**, 20044–20052 (2011).
- [13]. H. LeVine 3rd, *Protein Sci.* **2**, 404-410 (1993).
- [14]. W.E. Klunk, J.W. Pettegrew and D.J. Abraham, *J. Histochem. Cytochem.* **37**, 1273-1281 (1989).
- [15]. H. Naiki, K. Higuchi, M. Hosokawa and T. Takeda, *Anal. Biochem.* **177**, 244-249 (1989).
- [16]. K. Murakami, K. Irie, A. Morimoto, H. Ohigashi, M. Shindo, M. Nagao, T. Shimizu and T. Shirasawa, *J. Biol. Chem.* **278**, 46179-46187 (2003).
- [17]. R. Khurana, V.N. Uversky, L. Nielsen and A.L. Fink, *J. Biol. Chem.* **276**, 22715-22721 (2001).
- [18]. M.S. Celej, E.A. Jares-Erijman and T.M. Jovin, *Biophys. J.* **94**, 4867–4879 (2008).
- [19]. A. Åslund, C.J. Sigurdson, T. Klingstedt, S. Grathwohl, T. Bolmont, D.L. Dickstein, E. Glimsdal, S. Prokop, M. Lindgren, P. Konradsson, D.M. Holtzman, P.R. Hof, F.L. Heppner, S. Gandy, M. Jucker, A. Aguzzi, P. Hammarström and K.P.R. Nilsson, *ACS Chem. Biol.* **4**, 673–684 (2009).
- [20]. J. Sutharsan, M. Dakanali, C.C. Capule, M.A. Haidekker, J. Yang and E.A. Theodorakis, *ChemMedChem.* **5**, 56–60 (2010).
- [21]. G. Patonay, J.S. Kim, R. Kodagahally and L. Streckowski, *Appl. Spectrosc.* **59**, 682–690 (2005).
- [22]. M.V. Kuperman, S.V. Chernii and M.Y. Losytskyy, *Anal. Biochem.* **484**, 9–17 (2015).
- [23]. V.B. Kovalska, M.Y. Losytskyy, O.I. Tolmachev, Y.L. Slominskii, G.M. Segers-Nolten, V. Subramaniam and S.M. Yarmoluk, *J. Fluoresc.* **22**, 1441–1448 (2012).
- [24]. K.D. Volkova, V.B. Kovalska, A.O. Balanda, R.J. Vermeij, V. Subramaniam, Y.L. Slominskii and S.M. Yarmoluk, *J. Biochem. Biophys. Meth.* **70**, 727–733 (2007).
- [25]. K.D. Volkova, V.B. Kovalska, A.O. Balanda, M.Y. Losytskyy, A.G. Golub, R.J. Vermeij, V. Subramaniam, O.I. Tolmachev and S.M. Yarmoluk, *Bioorg. Med. Chem.* **16**, 1452–1459 (2008).
- [26]. K.D. Volkova, V.B. Kovalska, G.M. Segers-Nolten, G. Veldhuis, V. Subramaniam and S.M. Yarmoluk, *Biotech. & Histochem.* **84**, 55–61 (2009).
- [27]. K.D. Volkova, V.B. Kovalska, M.Y. Losytskyy, G. Veldhuis, G.M. Segers-Nolten, O.I. Tolmachev, V. Subramaniam and S.M. Yarmoluk, *J. Fluoresc.* **20**, 1267–1274 (2010).
- [28]. K.D. Volkova, V.B. Kovalska, M.Y. Losytskyy, K.O. Fal, N.O. Derevyanko, Y.L. Slominskii, O.I. Tolmachev and S.M. Yarmoluk, *J. Fluoresc.* **21**, 775–784 (2011).
- [29]. K. Vus, U. Tarabara, A. Kurutos, O. Ryzhova, G. Gorbenko, V. Trusova, N. Gadjev and T. Deligeorgiev, *Mol. BioSyst.* **13**, 970-980 (2017).
- [30]. R. Sabate and J. Estelrich, *J. Biopolymers.* **72**, 455–463 (2003).
- [31]. J. Gu, U.R. Anumala, R.H. Haufen, J. Holzer, V. Goetschy-Meyer, G. Mall, I. Hilger, C. Czech and B. Schmidt, *ChemMedChem.* **8**, 891 – 897 (2013).
- [32]. Z. Zhang and S. Achilefu, *Org. Lett.* **6**, 2067-2070 (2004).
- [33]. J. Pauli, T. Vag, R. Haag, M. Spieles, M. Wenzel, W.A. Kaiser, U. Resch-Genger and I. Hilger, *Eur. J. Med. Chem.* **44**, 3496–3503 (2009).
- [34]. C.D. Geddes, H. Cao and J.R. Lakowicz, *Spectrochim. Acta, Part A.* **59**, 2611–2617 (2003).
- [35]. A. Sanchez-Galvez, P. Hunt, M.A. Robb, M. Olivucci, T. Vreven and H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2911–2924 (2000).
- [36]. R.F. Khairutdinov and N. Serpone, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 2602–2610 (1997).
- [37]. J.S. Kim, R. Kodagahally, L. Streckowski and G. Patonay, *Talanta.* **67**, 947–954 (2005).
- [38]. D.F. Waugh, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 247-250 (1946).
- [39]. D.F. Waugh, D.F. Wilhelmson, S.L. Commerford and M.L. Sackler, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2592-2600 (1953).
- [40]. A. Kurutos, I. Crnolatac, I. Orehovec, N. Gadjev, I. Piantanida and T. Deligeorgiev, *J. Luminescence.* **174**, 70-76 (2016).
- [41]. M. Bacalum, B. Zorila and M. Radu, *Anal. Biochem.* **440**, 123-129 (2013).
- [42]. M.I. Ivanova, S.A. Sievers, M.R. Sawaya, J.S. Wall and D. Eisenberg, *Proc Natl Acad Sci U S A.* **106**, 18990-19995 (2009).
- [43]. H. Mustroph, K. Reiner and B. Senns, *Color. Technol.* **133**, 469-475 (2017).
- [44]. H. Mustroph, K. Reiner, J. Mistol, S. Ernst, D. Keil and L. Henning, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 835-840 (2009).
- [45]. A. Caroff, E. Litzinger, R. Connor, I. Fishman and B. Armitage, *Langmuir.* **18**, 6330-6337 (2002).
- [46]. S. Kirstein and S. Daehne, *Int. J. Photoen.* **2006**, 1-21 (2006).
- [47]. M. Kasha, H.R. Rawls and M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure. Appl. Chem.* **11**, 371-392 (1965).
- [48]. P. Hanczyc, L. Sznitko, C. Zhong and A. Heeger, *ASC Photonics.* **2**(12), 1755–1762 (2015).
- [49]. A. Mishra, R. Behera, P. Behera, B. Mishra and G. Behera, *Chem. Rev.* **100**, 1973–2012 (2000).
- [50]. S. Mooi, S.N. Keller and B. Heyne, *Langmuir.* **30**, 9654-9662 (2014).
- [51]. S. Spano, *Accounts of Chemical Research.* **43**(3), 429-439 (2010).
- [52]. M. Groenning, M. Norrman, J. Flink, M. Weert, J. Bukrinsky, G. Schluckebier and S. Frokjaer, *J. Struct. Biol.* **159**(3), 483-497 (2007).
- [53]. M. Biancalana and S. Koide, *Biochim. Biophys. Acta.* **1804**(7), 1405-1412 (2010).
- [54]. M. Biancalana, K. Makabe, A. Koide and S. Koide, *J. Mol. Biol.* **385**(4), 1052-1063 (2009).
- [55]. M. Necula, C. Chirita and J. Kuret, *Biochemistry.* **44**(30), 10227-10237 (2005).

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

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF AMYLOIDOGENIC MUTANTS OF HUMAN LYSOZYME

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

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

4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

**E-mail: uliana.tarabara@gmail.com*

Received 11 November 2018, accepted 5 December 2018

The mutants of human lysozyme are capable of fibril formation implicated in the etiology of familial systemic or renal amyloidosis. A series of 100 ns thermal unfolding molecular dynamics (MD) simulations with WT human lysozyme and its seven amyloidogenic variants (I56T, D67H, F57I, W64R, Y54N, F57I/T70N and T70N/W112R) have been performed at 500 K. The molecular dynamics simulations were performed with GROMACS software (version 5.1) using the CHARMM36m force field. The MD results have been analysed in terms of the parameters characterizing both the global and local protein structure, such as the backbone root mean-square deviation, gyration radius, solvent accessible surface area, the root mean-square fluctuations and the secondary structure content. Depending on the observed effects, the examined variants of human lysozyme have been roughly divided into three groups comprising of mutants with faster (Y54N and F57I/T70N), similar (D67H and I56T) or slower (W64, F57I and T70N/W112R) unfolding rate compared to the wild-type counterpart. The analysis of the protein fluctuational behavior revealed that in most mutants the β -domain displays stronger fluctuations (except the W64R and F57I) and higher flexibility of the C- and D-helices relative to the native lysozyme with the exception of W64R and Y54N which show marked decrease (W64R) or increase (Y54N) in mobility of almost all residues. The analysis of secondary structure evolution provided evidence for higher stability of α -domain compared to β -domain. The results obtained reinforce the idea that mutation-induced global structural destabilization is not the only factor contributing to protein misfolding, the modifications in conformation and dynamics of selected protein regions may also play significant role in amyloid fibril formation.

KEYWORDS: Human lysozyme, amyloidogenic mutants, molecular dynamics, protein aggregation, amyloid

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМИЛОИДОГЕННЫХ МУТАНТОВ ЛИЗОЦИМА ЧЕЛОВЕКА

У. Тарабара, В. Трусова, К. Вус, О. Рижова, Г. Горбенко

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

пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина

Мутанты лизоцима человека способны к образованию фибрилл, вовлеченных в этиологию семейного системного или почечного амилоидоза. В работе была проведена серия 100 нс молекулярно-динамических (МД) симуляций дикого типа лизоцима человека (WT) и его семи амилоидогенных мутантов (I56T, D67H, F57I, W64R, Y54N, F57I / T70N и T70N / W112R) при температуре 500 К. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета GROMACS (версия 5.1) в силовом поле CHARMM36m. Результаты МД моделирования были проанализированы в терминах параметров, характеризующих как глобальную, так и локальную структуру белка, таких как среднеквадратичное отклонение остова цепи, радиус инерции, площадь поверхности, доступной для растворителя, среднеквадратичные флуктуации остова цепи и содержание вторичной структуры. В зависимости от наблюдаемых эффектов исследуемые мутанты лизоцима человека были условно разделены на три группы: мутанты с более быстрой (Y54N и F57I / T70N), подобной (D67H и I56T) и более медленной (W64, F57I и T70N / W112R) скоростью разворачивания по отношению к WT белку. Анализ флуктуационного поведения белка показал, что у большинства мутантов β -домену присущи более сильные флуктуации (за исключением W64R и F57I) и большая гибкость C- и D-спиралей по сравнению с нативным лизоцимом, за исключением W64R и Y54N, у которых выявлено заметное снижение (W64R) или увеличение (Y54N) подвижности почти всех остатков. Анализ эволюции вторичной структуры свидетельствует о более высокой стабильности α -домена по сравнению с β -доменом. Полученные результаты подтверждают идею о том, что глобальная структурная дестабилизация, вызванная мутацией, не является единственным фактором, способствующим неправильному сворачиванию белков, а изменения в конформации и динамике отдельных областей полипептидной цепи могут также играть важную роль в образовании амилоидных фибрилл.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Лизоцим человека, амилоидогенные мутанты, молекулярная динамика, агрегация белков, амилоид

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АМІЛОІДОГЕННИХ МУТАНТІВ ЛІЗОЦИМУ ЛЮДИНИ

У. Тарабара, В. Трусова, К. Вус, О. Рижова, Г. Горбенко

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

пл. Свободи 4, Харків, 61022, Україна

Мутанти людського лізоциму здатні утворювати фібрили, які пов'язані з етіологією системного або ниркового амилоїдозу. Було проведено серію 100 нс молекулярно-динамічних (МД) симуляцій дикого типу (WT) людського лізоциму та його семи амилоїдогенних мутантів (I56T, D67H, F57I, W64R, Y54N, F57I / T70N і T70N / W112R) при температурі 500 К. Молекулярно-динамічне моделювання було проведено за допомогою програмного пакету GROMACS (версія 5.1) в силовому полі CHARMM36m. Результати МД моделювання були проаналізовані в термінах параметрів, що характеризують як глобальну так і локальну структуру білка, таких як середньоквадратичне відхилення остову ланцюга, радіус інерції, площа поверхні, доступна для розчинника, середньоквадратичні флуктуації та вміст вторинної структури. В залежності від

спостережуваних ефектів, досліджувані мутанти були умовно розділені на три групи: мутанти з більшою (Y54N та F57I/T70N), подібною (D67H та I56T) та меншою (W64, F57I та T70N/W112R) швидкістю розгортання у порівнянні з WT білком. Аналіз флуктуаційної поведінки білка показав, що у більшості мутантів β -домену притаманні сильні флуктуації (за винятком W64R і F57I) та більша гнучкість C- і D-спіралей у порівнянні з нативним лізоцимом, за винятком W64R та Y54N, у яких виявлено помітне зниження (W64R) або зростання (Y54N) рухливості практично всіх залишків. Аналіз еволюції вторинної структури свідчить про більш високу стабільність α -домену порівняно з β -доменом. Отримані результати підтверджують думку про те, що глобальна структурна дестабілізація, викликана мутацією, не є єдиним фактором, який сприяє неправильному згортанню білків, а модифікація конформації та динаміки окремих областей поліпептидного ланцюга також можуть відігравати важливу роль у формуванні амілоїдних фібрил.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Лізоцим людини, амілоїдогенні мутанти, молекулярна динаміка, агрегація білків, амілоїд

A number of human disorders including systemic amyloidosis, Creutzfeldt-Jacob disease, type II diabetes, Alzheimer's and Parkinson's diseases, etc. are linked to protein misfolding and self-association into amyloid fibrils, a particular type of protein aggregates with a cross- β -sheet core structure, in which hydrogen-bonded β -strands run perpendicular to the long fibril axis [1-4]. The amyloid-forming propensity is thought to be a fundamental property of polypeptide chain since proteins differing in their sequences, secondary and tertiary structures have been found to form fibrillar aggregates with the same morphology [5,6]. A variety of factors controlling the mechanisms and kinetics of amyloid formation have been identified and subdivided into two main groups. The former involves extrinsic factors, such as environmental conditions (pH, temperature, pressure, ionic strength, extent of molecular crowding, concentration of denaturing agents or reactive oxygen species, etc.), molecular chaperone and ubiquitin-proteasome cellular systems; while the latter implicates intrinsic factors, associated with fundamental features of polypeptide chain (net charge, mean hydrophobicity, secondary structure propensities, etc.) [7,8]. Accumulating evidence lends support to the hypothesis that structural transformation of a polypeptide chain into a partially folded conformation is a critical prerequisite for fibril formation. In vitro, fibrillization-favoring conditions are created by lowering pH, elevating temperature, adding organic solvents or denaturants, etc., while in vivo, abnormal partial unfolding or folding may arise from mutations, oxidative or heat stress or destabilization of protein structure upon adsorption at interfaces formed by cell membranes [9-12].

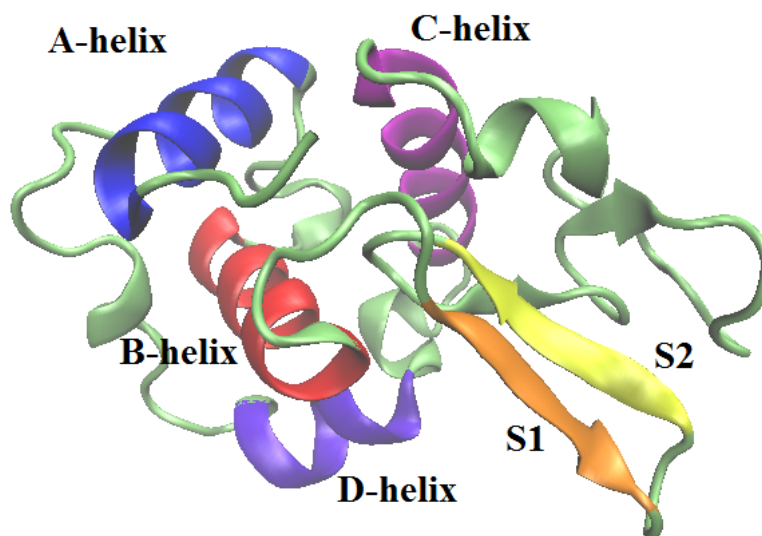


Fig. 1. Crystal structure of wild type human lysozyme (PDB ID 1REX): A-helix - residues 5-15 (blue); B-helix - residues 25-36 (red); C-helix - residues 89-100 (magenta); D-helix - residues 110-116 (violet); beta-strand S1 – residues 43-46 (orange); beta-strand S2 – residues 51-54 (yellow).

One of the most extensively studied amyloidogenic protein is lysozyme, a multifunctional enzyme with bactericidal, immunomodulatory and antitumor activities, which was found in secretions, such as sweat, saliva, mucus, etc. [13-15]. Human lysozyme consists of 130 amino acid residues which form α -domain (residues 1-42 and 81-130) with four α -helices (A-D) and 310 helices, and β -domain (residues 43-80) containing mainly antiparallel β -sheets [16] (Fig. 1). The structure of this protein is stabilized by four disulphide bonds located in α -domain (C6-C128 and C30-C116), β -domain (C65-C81) and in the active site, between α - and β -domains (C77-C95) [17]. In 1993 Pepys et al. found that two natural variants of human lysozyme, I56T and D67H, are related with hereditary systemic non-neuropathic amyloidosis, a disease in which amyloid fibrils deposit in viscera [18-20]. Later on, a series of other amyloidogenic mutations of lysozyme have been identified, viz. F57I, W64R, F57I/T70N, Y54N, T70N/W112R [21-24]. Remarkably, most mutations are located in the β -domain, either in the long loop (W64R, D67H, T70N) or at the interface between two domains (I56T, F67I and Y54N) [25,26]. An exception is the mutation W112 located in the D

helix, and in combination with T70N leads to the pathogenic aggregation [27]. Notably, the single T70N and W112R variants are not linked to disease [24,28,29], although the T70N and WT form transient intermediate species very similar to those of amyloidogenic variants formed under non-physiological conditions such as elevated temperature, low pH or high hydrostatic pressure [25,26,30].

To date, the most comprehensively investigated are the mutations I56T and D67H. The substitution D67 by His was found to disrupt the network of hydrogen bonds stabilizing the β -domain, especially its two long loops. This destabilization leads to significant, concerted movement of long loops and β -sheets, but such increase in flexibility is not characteristic of another pathogenic mutant, I56T and obviously does not play a primary role in the amyloidogenicity [31-34]. The substitution of stabilizing hydrophobic residue Ile at 56 position at the interface between two domains with a hydrophilic residue Thr destroys the long-range hydrophobic interactions and intramolecular hydrogen bonds at the α - β interface and accelerates the unfolding process [26,31,33]. The I56T variant demonstrates negligible change in crystal structure in comparison with WT protein [31,35] and significant decrease in stability, as follows from the kinetic, thermodynamic and molecular dynamics data [36]. The reduced global cooperativity under physiological and unfolding conditions [27,37,38], lower thermodynamic stability and ability to form specific transient intermediate species have been supposed to be the major molecular determinants of the amyloidogenicity of I56T and D67H variants [30,39]. Similar to these variants, the single-point mutations F57I and W64R demonstrated significant decrease in thermal stability, whereas T70N was found to be slightly destabilizing [25,30,40]. The non-amyloidogenic character of T70N substitution is thought to arise from the conservation of most hydrogen bonds and lack of perturbation near the interface region [25,29,35]. The mutations F57I, F57I/T70N, W64R and Y54N are supposed to destroy the hydrophobic interactions between α - and β -domains, thereby decreasing the hydrophobicity of the interface region [21,25,35]. The tryptophan residues involved in the W64R and W112R/T70N mutations presumably disrupt the hydrophobic clusters of these variants [35].

The aim of the present study was to characterize the effects of amyloidogenic mutations on the structure and dynamics of human lysozyme. To this end, we performed a series of thermal unfolding molecular dynamics (MD) simulations with WT protein and its amyloidogenic variants, I56T, D67H, F57I, W64R, Y54N, F57I/T70N and T70N/W112R.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

The molecular dynamics simulations were performed with GROMACS software (version 5.1) using the CHARMM36m force field with TIP3P water model [41]. The starting structure for the thermal unfolding simulations was obtained from the crystal structure of wild-type human lysozyme (PDB entry 1REX). The web-based graphical interface CHARMM-GUI was used to introduce the mutations F57I, Y54N and W64R in the WT lysozyme sequence and mutations W112R and F57I in the T70N structure (PDB entry 1W08), while the other seven mutants including I56T (1LOZ), D67H (1LYY) were taken from the PDB bank. The input files for MD calculations were prepared using the CHARMM-GUI Quick MD simulator [42].

The WT protein and mutants were solvated in the rectangular box fitted to protein size with a minimum distance of 10 Å to the edges of the box. To obtain a neutral total charge of the system the required amount of potassium counterions were added. The number of atoms in the solvated protein systems varies from 22975 to 29727. The Particle Mesh Ewald algorithm was employed to treat the long-range electrostatic interactions [43]. The minimization and equilibration of the system were performed during 100 ps and 500 ps, respectively. The time step for MD simulations was 2 fs. The trajectories and coordinates were saved every 2 ps for further analysis. The whole time interval for MD calculations was 100 ns. The WT lysozyme was simulated at two different temperatures, 300 K and 500 K, while MD simulations of all mutants were performed at 500 K and a pressure 1 bar. The analysis tools provided by GROMACS were used to calculate the root mean-square deviations (RMSD), root mean-square fluctuations of the C-alpha atoms (RMSF), radius of gyration (Rg) and solvent-accessible surface area (SASA) per residue. The evolution of the secondary structure was followed using the VMD Timeline tool [44] and Tcl scripts.

RESULTS AND DISCUSSION

The thermal unfolding trajectories of WT lysozyme and its mutants were analysed in terms of the parameters reflecting the changes in both the global and local protein structure, RMSD, Rg, SASA, RMSF and the secondary structure content. As seen in Fig. 2, there are three main tendencies in RMSD behaviour, according to which all examined mutants can be divided into three groups. The first group contains the double mutant F57I/T70N and Y54N variant whose RMSDs grow faster than that of WT lysozyme (Fig. 2A). Taking the RMSD values greater than 0.7 nm as the unfolding criterion [45] it follows that WT protein unfolds during ~ 10 ns, while the unfolding times (t_u) of F57I/T70N and Y54N are ~ 3 ns and 7 ns, respectively. The second group includes D67H ($t_u \sim 11$ ns) and I56T ($t_u \sim 12$ ns) whose unfolding times are comparable with that of WT lysozyme (Fig. 2B), while T70N/W112R ($t_u \sim 17$ ns), F57I ($t_u \sim 21$ ns) and W64R ($t_u \sim 24$ ns) that unfold slower than WT protein constitute the third group (Fig. 2C). Notably, previous unfolding simulations showed that D67H and I56T have larger RMSD values compared to WT [33,34]. The discrepancy between these findings and our results can be explained by much shorter simulation times (1 ns [33] or 5 ns [34]) within which RMSDs of the above mutants are indeed somewhat higher than that of WT counterpart (Fig. 2B).

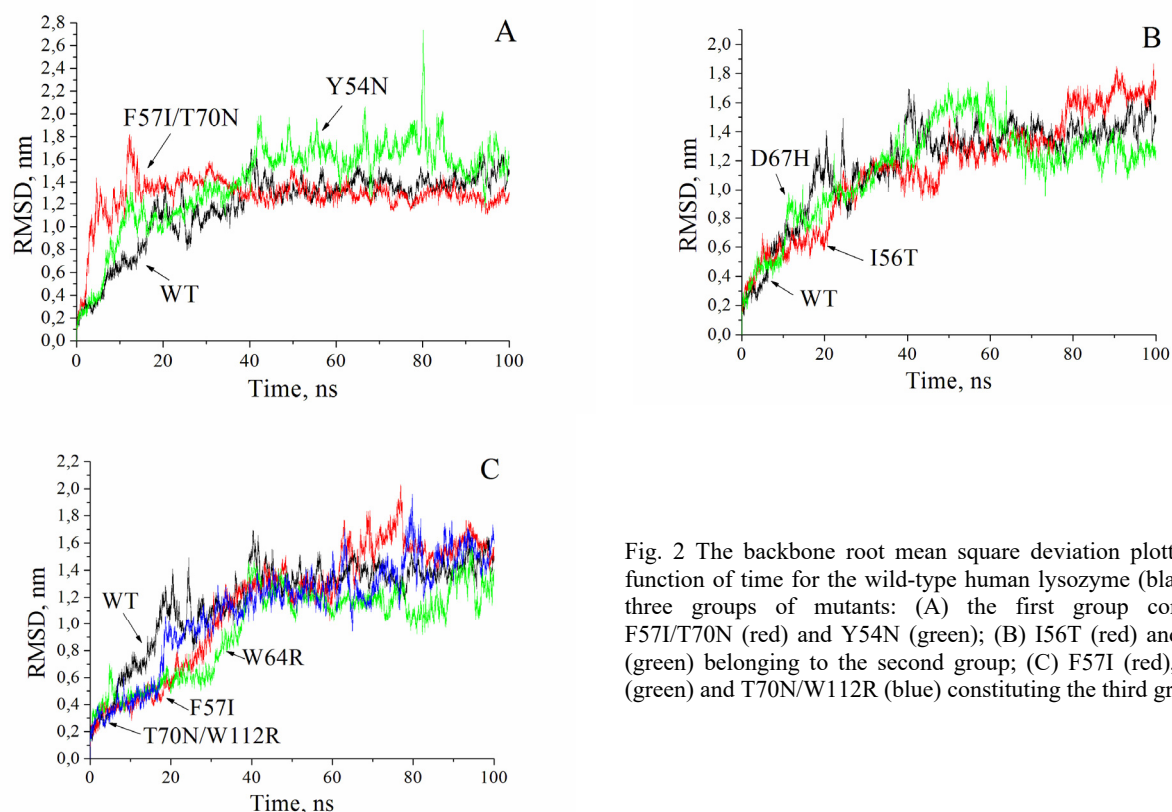


Fig. 2 The backbone root mean square deviation plotted as a function of time for the wild-type human lysozyme (black) and three groups of mutants: (A) the first group containing F57I/T70N (red) and Y54N (green); (B) I56T (red) and D67H (green) belonging to the second group; (C) F57I (red), W64R (green) and T70N/W112R (blue) constituting the third group.

Along with larger RMSD, the higher Rg and RMSF values, the loss of native contacts and secondary structure elements are all regarded as indications of the reduced stability of mutated protein [46]. The time evolutions of other integral characteristics, gyration radius and solvent accessible surface area, support the idea about three patterns of unfolding behavior of the lysozyme variants. The Rg value rises from ~ 1.4 to ~ 1.7 nm, while the total SASA grows from ~ 80 nm² to ~ 110 - 115 nm², mainly due to the changes in the hydrophobic SASA component that increases in the first 20 ns from ~ 20 nm² to ~ 40 nm² and further fluctuates around this value. The increase in gyration radius positively correlates with SASA changes and indicates that more residues become accessible for solvent with decreasing protein compressibility due to the loss of packing interactions [33].

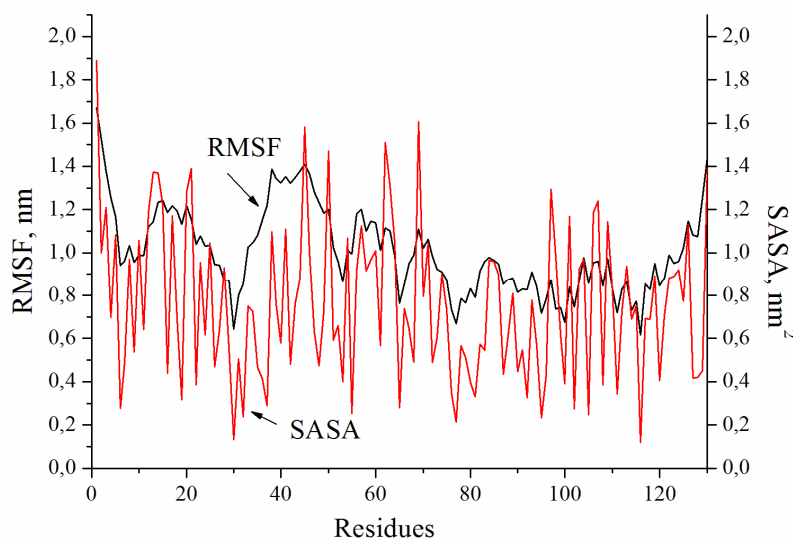


Fig. 3. The root mean square fluctuations of the C-alpha atoms (black line) and the total solvent-accessible surface area (red line) per residue calculated from the unfolding MD trajectory of the WT human lysozyme.

Next, to characterize the influence of mutations on the lysozyme structure and dynamics in more detail, we analysed the changes in the root mean-square fluctuations of the C-alpha atoms and the total SASA per residue. Shown in Fig. 3 are the RMSF and SASA profiles calculated for the 500 K unfolding simulation of the WT protein. Apart from

the N- and C- termini, the largest fluctuations were observed in the turn regions 15-20, 38-48 and 58-62, while most residues with the smallest fluctuations (e.g. 30, 100, 116) belong to the alpha-helical regions in the native structure of lysozyme. Expectedly, the residues with the lower RMSF generally have the lesser SASA per residue (Fig. 3).

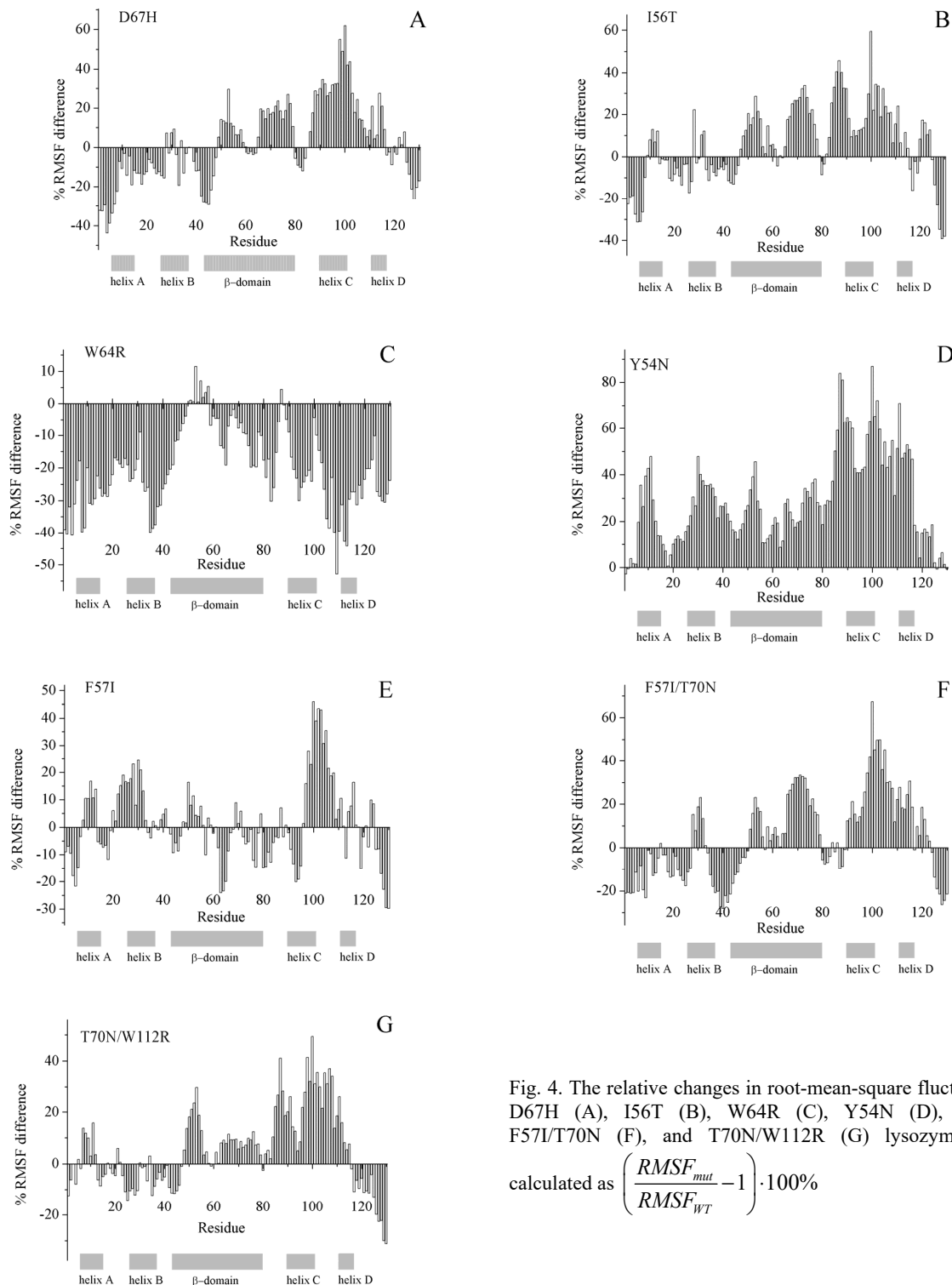


Fig. 4. The relative changes in root-mean-square fluctuations for D67H (A), I56T (B), W64R (C), Y54N (D), F57I (E), F57I/T70N (F), and T70N/W112R (G) lysozyme mutants

$$\text{calculated as } \left(\frac{RMSF_{mut}}{RMSF_{WT}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

It is hypothesized that the β -domain (residues 43-80), C-helix (residues 89-100) and hydrophobic core comprised of G55, I56 and F57 [47] play the predominant role in the formation of lysozyme amyloid fibrils [48,49,27]. That is why in the further consideration of the mutation-induced effects a special attention is paid to the amyloid-related and adjacent regions. The analysis of the relative changes in RMSF revealed that the region 50-60, embracing the hydrophobic core, in all mutants fluctuates stronger than in the WT protein, with the smallest differences being

observed for W64R ($\leq 11\%$) and F57I ($\leq 16\%$) (Fig. 4). Most mutants have significantly larger fluctuations in the C- and partially D-helix and increased flexibility in the region surrounding V100, compared to the WT lysozyme, with RMSF difference ranging from $\sim 50\%$ to $\sim 110\%$. It is only W64R that shows the restrained motion of almost all regions, except the β -strands encompassing the residues 50-60 (Fig. 4, C). On the contrary, Y54N displays pronounced increase in the mobility of virtually all residues (Fig.4, D). It is also noteworthy that the β -domain predominantly has higher fluctuations in all mutated variants (with the exception of W64R and F57I). Our results are in line with those of Moraitakis and Goodfellow [34] who found that D67H mutation gives rise to the increased flexibility of the β -domain.

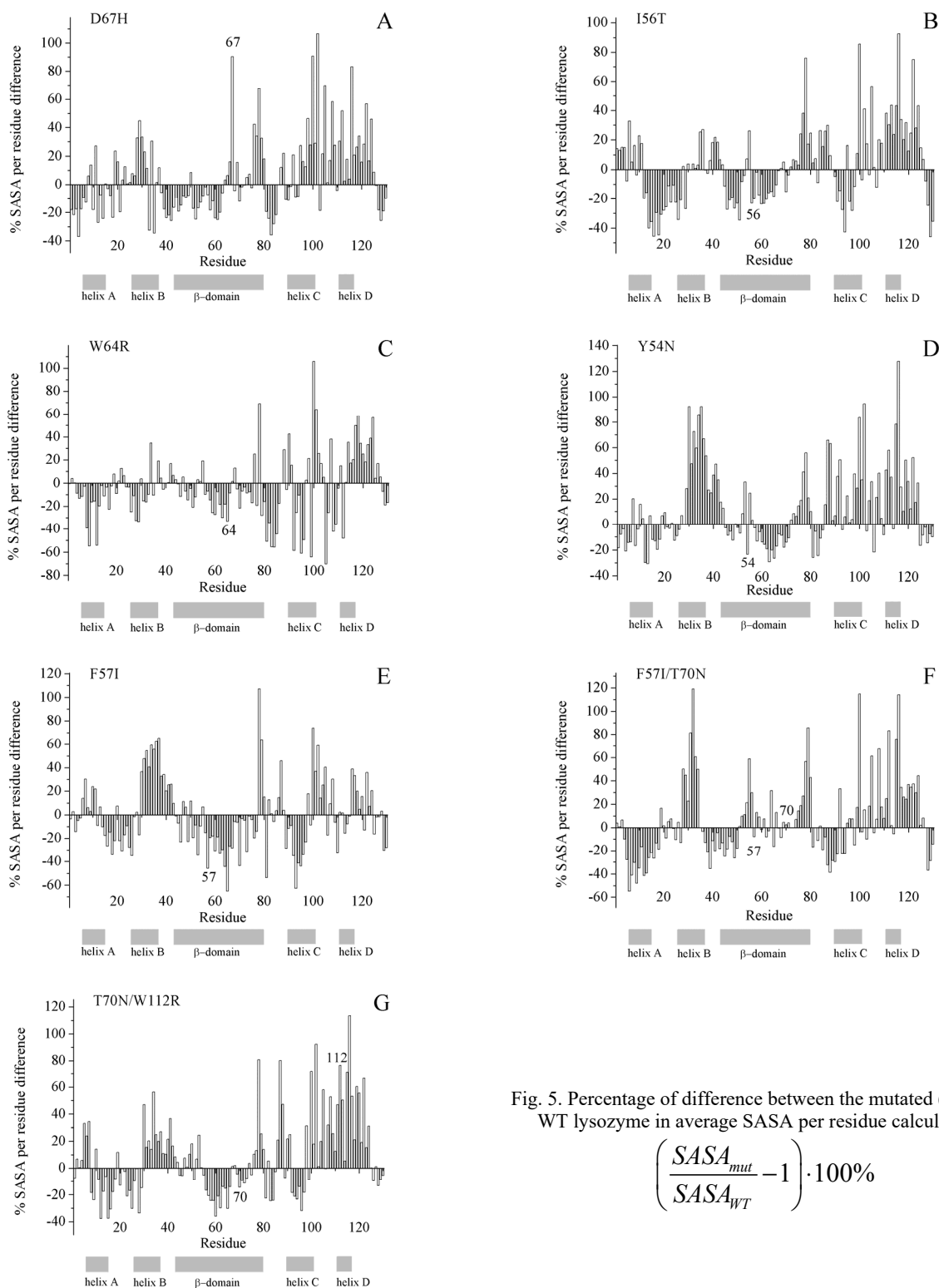


Fig. 5. Percentage of difference between the mutated (A-G) and WT lysozyme in average SASA per residue calculated as

$$\left(\frac{SASA_{mut}}{SASA_{WT}} - 1 \right) \cdot 100\%$$

Next, concentrating on the relative changes the average SASA per residue (Fig. 5), we found that for all mutants the largest increase in the solvent exposure is observed for the C-terminal parts of the β - and α -domains and the region 30-36 of the B helix (especially for F57I and F57I/T70N). The increased SASA of the C helix was also observed in the previous unfolding simulation of D67H [34]. Remarkably, in D67H and T70N/W112R the mutated residues show significant SASA increase ($\sim 90\%$ for residue 67 and $\sim 80\%$ for residue 112), while the other mutated residues, 54, 56, 57, and 64 display the opposite SASA changes - decrease by 25-50% (Fig. 5, A-G).

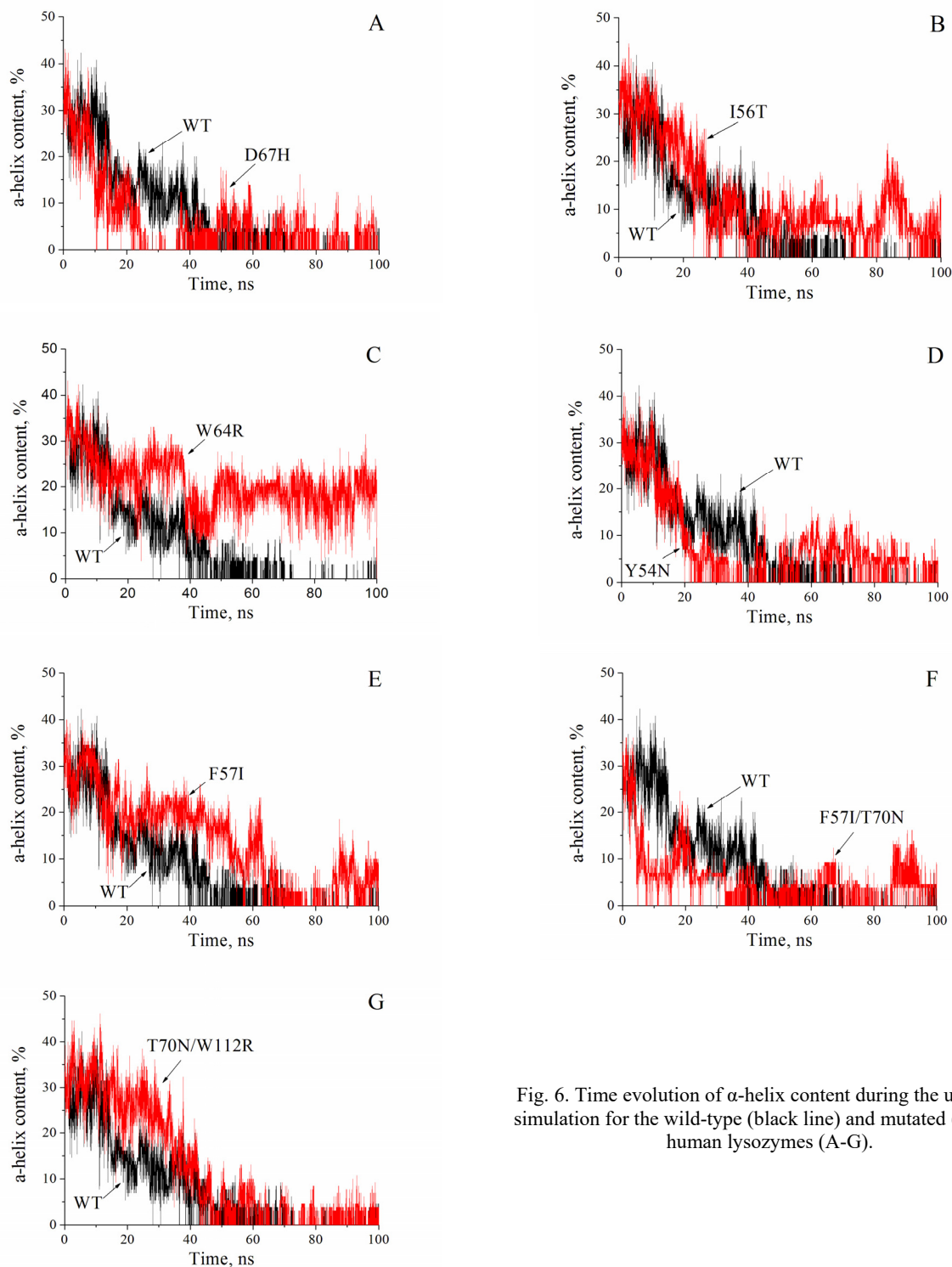


Fig. 6. Time evolution of α -helix content during the unfolding simulation for the wild-type (black line) and mutated (red line) human lysozymes (A-G).

Importantly, for some of the examined mutants, the effects deduced from the MD simulation can be discussed in the context of the available experimental data. The comprehensive studies, involving hydrogen/deuterium exchange experiments monitored by NMR and mass spectrometry, provided evidence for the decreased stability in the native state and lower global structural cooperativity of the amyloidogenic variants I56T and D67H [32,38]. Due to such properties,

these mutants appeared to be able to populate transient intermediate species in which the β -domain and the adjacent C-helix are essentially unfolded whereas the A-, B- and D-helices retain their native-like structure. Furthermore, proteolysis experiments showed that the human lysozyme fragment 32-108 is highly resistant to pepsin digestion, suggesting that this region represents the core of amyloid fibrils [30]. Our observations that D67H and I56T display higher fluctuations within the region encompassing the β -domain and C-helix (Fig. 4, A, B), together with the increased solvent accessibility of the C-helix in D67H (Fig. 5, A), relative to the WT protein, generally agree with the above experimental findings. In the following, to complement the above analyses, we compared the time courses of the protein secondary structure elements. As shown in Fig. 6A, in the WT lysozyme the percentage of α -helices reduces from $\sim 35\%$ to $\sim 5\%$ during ~ 45 ns of the MD simulation, while the mutants exhibit different behavior. More specifically, one can distinguish three principal tendencies in the time evolution of the helical content. First, the rate of loss of helical structure in I56T, F57I and T70N/W112R seems to be similar to that of WT protein (Fig. 6, B, E, G). Second, D67H, Y54N and F57I/T70N demonstrate faster helicity decrease than WT lysozyme (Fig. 6, A, D, F). Third, the helical structure of W64R disrupts slower compared to its WT counterpart, with α -helix content being reduced to at most $\sim 20\%$.

To take a closer look at the mutation effect on the lysozyme unfolding pathway, we evaluated the destruction times (td) of the individual structural elements (α -helices and β -domain) of the lysozyme variants, considering the helix or extended conformation of the β -domain as being completely destroyed if it does not emerge within at least 1 ns. By introducing a tentative classification of the mutation effect as stabilizing (td increases by more than 20% relative to WT), neutral (td changes lie within $\pm 20\%$) and destabilizing (td decreases by more than 20%), we uncovered additional differences between the lysozyme mutants (Table 1). The principal outcomes of the data analysis can be summarized as follows. Relative to the WT protein: (1) the D67H mutation stabilizes the B-helix and β -domain, destabilizes the C- and D- helices and exerts no influence on the A-helix; (2) the F57I mutation stabilizes the A, B, C-helices and β -domain, and destabilizes the D-helix; (3) the I56T mutation stabilizes the B, C-helices and β -domain, destabilizes the D-helix and exerts no influence on the A-helix; (4) the W64R mutation stabilizes A, C, D-helices and does not affect stability of the B-helix and the β -domain; (5) the Y54N mutation stabilizes the A and B-helices, destabilizes C and D-helices, and does not affect the β -domain; (6) the F57I/T70N mutation destabilizes the β -domain and all helices except the A-helix; (7) the T70N/W112R mutation stabilizes the A, B-helices and the β -domain, destabilizes the D-helix and exerts no influence on the C-helix. Taken together, these findings are indicative of the following main tendencies: i) most mutations stabilize the A- and B-helices and destabilize the D-helix; ii) the extended conformation of the β -domain is stabilized or remains unaffected by most mutations, and only one mutation, F57I/T70N, leads to more rapid conversion of the extended structure into turns and coils; iii) less stability of the β -domain compared to the α -domain generally persists in F57I, I56T, W64R, Y54N, F57I/T70N and T70N/W112R, although being compromised by the strong destabilization of D-helix in F57I, Y54N, F57I/T70N and T70N/W112R.

Table 1.

The destruction time (ns) of the secondary structure elements of the human lysozyme variants

| Structural element | WT | D67H | F57I | I56T | W64R | Y54N | F57I/T70N | T70N/W112R |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|
| 5-15 Helix A | 18 | 15 (N) | 22 (S) | 21 (N) | 46 (S) | 34 (S) | 39 (S) | 49(S) |
| 25-36 Helix B | 15 | 24 (S) | 64 (S) | 41 (S) | 15 (N) | 20 (S) | 7 (D) | 43 (S) |
| 89-100 Helix C | 35 | 11 (D) | 53 (S) | 65 (S) | 45 (S) | 22 (D) | 5 (D) | 34 (N) |
| 110-116 Helix D | 46 | 18 (D) | 13 (D) | 27 (D) | * | 1 (D) | 0.3 (D) | 14 (D) |
| 1-42 and 81-130 α -domain helical content | 46.23 | 26.05 | 53.4 | 65.09 | * | 22.15 | 23.57 | 34.42 |
| 43-80 β -domain extended conformation | 15 | 38 (S) | 26 (S) | 23 (S) | 13 (N) | 14 (N) | 7 (D) | 21 (S) |

S – stabilizing, N – neutral, D - destabilizing effect on the destruction time, * - no destruction

The observation that most amyloidogenic mutations render the β -domain capable of retaining the extended conformation for longer period of time reinforces the view that this domain constitutes the core of amyloid fibrils formed by the human lysozyme [26,30].

CONCLUSIONS






To summarize, the present study indicates that amyloidogenic mutations can produce diverse effects on the structural and dynamical properties of the human lysozyme. Through monitoring the changes in parameters such as the backbone root mean-square deviation, gyration radius, solvent accessible surface area, the root mean-square fluctuations and the secondary structure content, and applying different criteria characterizing the loss of both tertiary and secondary protein structures during the thermal unfolding we found that depending on time evolution of integral characteristics the examined mutants can be tentatively divided into three groups in which RMSD, Rg and SASA show faster (Y54N and F57I/T70N), similar (D67H and I56T) and slower (W64, F57I and T70N/W112R) increase relative to the WT protein. Most mutants display higher flexibility of the C- and D-helices compared to WT, with the exception of W64R and Y54N which show marked decrease (W64R) or increase (Y54N) in mobility of almost all residues. The analysis of the time dependencies of the secondary structure content showed that the α -domain is generally more stable than the β -domain, although the unfolding behavior of individual α -helices is mutation dependent.

Collectively, our findings support the idea that the reduced global stability of amyloidogenic mutants is not the only determinant of protein misfolding, the local changes in conformation and dynamics of sensitive regions may also play essential role in amyloid fibril formation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partly supported by the grants No 0116U000937 and No 0117U004966 for Young Scientists from the Ministry of Education Science and of Ukraine and the grant No 0118U002284 from the State Fund for Fundamental Research of Ukraine.

ORCID IDs

U. Tarabara  <https://orcid.org/0000-0002-7677-0779>, V. Trusova  <http://orcid.org/0000-0002-7087-071X>,
K. Vus  <http://orcid.org/0000-0003-4738-4016>, O. Ryzhova  <http://orcid.org/0000-0001-9554-0090>,
G. Gorbenko  <http://orcid.org/0000-0002-0954-5053>

REFERENCES

- [1]. S. Meehan, T.J. Knowles, A.J. Baldwin, J.F. Smith, A.M. Squires, P. Clements, T.M. Treweek, H. Eeroyd, G.G. Tartaglia, M. Vendruscolo, C.E. MacPhee, C.M. Dobson and J.A. Carver, *J. Mol. Biol.* **372**, 2007470–484 (2007).
- [2]. R. Tycko, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 279–299 (2011).
- [3]. A.W.P. Fitzpatrick, G.T. Debelouchinac, M.J. Bayroc, D.K. Clared, M.A. Caporinac, V.S. Bajajc, C.P. Jaroniec, L. Wang, V. Ladizhansky, S.A. Müller, C.E. MacPhee, C.A. Waudby, H.R. Mott, A. De Simone, T.P.J. Knowles, H.R. Saibil, M. Vendruscolo, E.V. Orlova, R.G. Griffin and C.M. Dobson, *PNAS*. **14**, 145468-145473 (2013).
- [4]. N. Cremades and C. M. Dobson, *Neurobiol. Dis.* **109**, 178–190 (2018).
- [5]. L.S. Straub and D. Thirumalai, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 437-463 (2011).
- [6]. F. Chiti and C. M. Dobson, *Annu. Rev. Biochem.* **86**, 27-68 (2017).
- [7]. M. Calamai, F. Chiti and C.M. Dobson, *Biophys. J.* **89**, 4201–4210 (2005).
- [8]. F. Chiti and C.M. Dobson, *Annu. Rev. Biochem.* **75**, 333-366 (2006).
- [9]. U. Sengupta, A.N. Nilson and R. Kaye, *EBioMedicine*. **6**, 42–49 (2016).
- [10]. M. Stefani, *Biochim. Biophys. Acta*. **1739**, 5–25 (2004).
- [11]. M. Belli, M. Ramazzotti and F. Chiti, *EMBO reports*. **12**, 657-663 (2011).
- [12]. Y. Liu, B. Ren, Y. Zhang, Y. Sun, Y. Chang, G. Liang, L. Xu and J. Zheng, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* (2018) Advance online publication. doi: 10.1016/j.bbmem.2018.02.004
- [13]. P.J. Artymiuk and C.C.F. Blake, *J. Mol. Biol.* **152**, 737–762 (1981).
- [14]. S. Reitamo, M. Klockars, M. Adinolfi and E.F. Osserman, *La Ricerca in Clinica E in Laboratorio*. **8**, 211–231 (1978).
- [15]. D.M. Chipman and N. Sharon, *Science*. **165**, 454–465 (1969).
- [16]. B.G. Merlini and V. Bellotti, *Clinica Chimica Acta*. **357**, 168–172 (2005).
- [17]. T. Durek, V.Y. Torbeev and S.B.H. Kent, *PNAS*. **104**, 4846 – 4851 (2007).
- [18]. M.B. Pepys, P.N. Hawkins, D.R. Booth, D.M. Vigushin, G.A. Tennent, A.K. Soutar, N.F. Totty, O.F. Nguyen, C.C.F. Blake, C. Terry, T.G. Feest, A.M. Zalin and J. J. Hsuan, *Nature*. **362**, 553–557 (1993).
- [19]. M.M. Picken, *Arch. Pathol. Lab. Med.* **134**, 545-551 (2010).
- [20]. B. Granel, S. Valleix, J. Serratrice, P. Chérin, A. Texeira, P. Disdier, P.J. Weiller and G.O. Grateau, *Medicine (Baltimore)*. **85**, 66-73 (2006).
- [21]. M. Yazaki, S.A. Farrell and M.D. Benson, *Kidney International*. **63**, 1652–1657 (2003).
- [22]. S. Valleix, S. Drunat, J.B. Philit, D. Adoue, J.C. Piette, D. Droz, B. MacGregor, D. Canet, M. Delpéch and G. Grateau, *Kidney International*. **61**, 907–912 (2002).
- [23]. S. Girnus, M. Skinner, B. Spencer, T. Prokaeva, C. Bartholomew, C. O'Hara, D.C. Seldin, L.H. Connors, *Amyloid*. **19**, 182-185 (2012).
- [24]. C. Rocken, K. Becker, M. Fandrich, V. Schroeckh, B. Stix, T. Rath, T. Kähne, J. Dierkes, A. Roessner, F.W. Albert, *Hum. Mutat.* **27**, 119–120 (2006).
- [25]. J.R.K. Johnson, J. Christodoulou, M. Dumoulin, G. Caddy, M.J. Alcocer, G.J. Murtagh, J.R. Kumita, G. Larsson, C.V. Robinson, D.B. Archer, B. Luisi and C.M. Dobson, *J. Mol. Biol.* **352**, 823-836 (2005).
- [26]. M. Ahn, C.L. Hagan, A. Bernardo-Gancedo, E. De Genst, F.N. Newby, J. Christodoulou, A. Dhulesia, M. Dumoulin, C.V. Robinson, C.M. Dobson and J.R. Kumita, *Biophys. J.* **111**, 2358–2367 (2016).
- [27]. M. Dumoulin, J.R. Kumita and C.M. Dobson, *Accounts of Chemical Research*. **39**, 603–610 (2006).

- [28]. D.R. Booth, M.B. Pepys and P.N. Hawkins, *Hum. Mutat.* **16**, 180 (2000).
- [29]. G. Esposito, J. Garcia, P. Mangione, S. Giorgetti, A. Corazza, P. Viglino, F. Chiti, A. Andreola, P. Dumy, D. Booth, P.N. Hawkins and V. Bellotti, *J. Biol. Chem.* **278**, 25910–25918 (2003).
- [30]. E. Frare, M. Mossuto, P. Polverino de Laureto, M. Dumoulin, C. Dobson and A. Fontana, *J. Mol. Biol.* **361**, 551–561 (2006).
- [31]. D.R. Booth, M. Sunde, V. Bellotti, C.V. Robinson, W.L. Hutchinson, P.E. Fraser, P.N. Hawkins, C.M. Dobson, S.E. Radford, C.C. Blake and M.B. Pepys, *Nature*. **385**, 787–793 (1997).
- [32]. M. Dumoulin, D. Canet, A.M. Last, E. Pardon, D.B. Archer, S. Muyldermans, L. Wyns, A. Matagne, C.V. Robinson, C. Redfield and C.M. Dobson, *J. Mol. Biol.* **346**, 773–788 (2005).
- [33]. H.L. Liu, Y.C. Wu, J.H. Zhao, Y.F. Liu, C.H. Huang, H.W. Fang and Y. Ho, *Biotechnology Progress*. **23**, 246–254 (2007).
- [34]. G. Moraitakis and J.M. Goodfellow, *Biophys. J.* **84**, 2149–2158 (2003).
- [35]. A.J. Trexler and M.R. Nilsson, *Science*. **8**, 537–557 (2007).
- [36]. S. Ohnishia and K. Takano, *CMLS*. **61**, 511–524 (2004).
- [37]. L.A. Morozova-Roche, J. Zurdo, A. Spencer, W. Noppe, V. Receveur, D.B. Archer, M. Joniau and C.M. Dobson, *J. Struct. Biol.* **130**, 339–351 (2000).
- [38]. D. Canet, A.M. Last, P. Tito, M. Sunde, A. Spencer, D.B. Archer, C. Redfield, C.V. Robinson and C.M. Dobson, *Nature Structural Biology*. **9**, 308–315 (2002).
- [39]. J. Funahashi, K. Takano, K. Ogasahara, Y. Yamagata and K. Yutani, *Journal of Biochemistry*. **120**, 1216–1223 (1996).
- [40]. J.R. Kumita, J.R.K. Johnson, M.J. Alcocer, M. Dumoulin, F. Holinquist, M.G. McCammon, C.V. Robinson, D.B. Archer and C.M. Dobson, *FEBS J.* **273**, 711–720 (2006).
- [41]. J. Huang and A. MacKerell, *J. Comput. Chem.* **34**, 2135–2145 (2013).
- [42]. S. Jo, J. Lim, J. Klauda and W. Im, *Biophys. J.* **97**, 50–58 (2009).
- [43]. T. Darden, D. York and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089–10092 (1993).
- [44]. W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **14**, 33–38 (1996).
- [45]. J. Gsponer and A. Caflisch, *PNAS*. **99**, 6719–6724 (2002).
- [46]. R. Zhou, M. Eleftheriou, C.C. Hon, R.S. Germain, A.K. Royyuru and B.J. Berne, *IBM Journal of Research and Development*. **52**, 19–30 (2008).
- [47]. H.L. Liu, Y.C. Wu, J.H. Zhao, H.W. Fang and Y. Ho, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **24**, 229–238 (2006).
- [48]. A. Dhulesia, N. Cremades, J.R. Kumita, S.T.D. Hsu, M.F. Mossuto, M. Dumoulin, D. Nietlispach, M. Akke, X. Salvatella and C.M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15580–15588 (2010).
- [49]. A.K. Buell, A. Dhulesia, M.F. Mossuto, N. Cremades, J.R. Kumita, M. Dumoulin, M.E. Welland, T.P.J. Knowles, X. Salvatella and C.M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7737–7743 (2011).

PACS: 28.41.Kw

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF γ -IRRADIATED SiC CERAMICS FOR RADIOACTIVE WASTES IMMOBILIZATION

 K. Lobach^{1*},  S. Sayenko¹,  V. Shkuropatenko¹,  V. Voyevodin^{1,3},  A. Zykova¹,
 E. Bereznyak¹, Y. Hodyreva¹, S. Bykanov², A. Bykov²,  L. Tovazhnyansky²

¹National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 61108, Kharkov, Ukraine,

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkov, Ukraine,

³V.N. Karazin Kharkiv National University, 61022, Kharkiv, Ukraine

*E-mail: lobach0709@gmail.com

Received 11 October 2018, accepted 29 November 2018

The interest in silicon carbide (SiC-based) ceramics and composites as matrix material for nuclear waste immobilization is grown up. Long-term chemical durability and radiation resistance of SiC are important factors for radionuclides immobilization. Advantages of SiC-based ceramics as structural materials in nuclear applications are the high-temperature properties, high density and reduced neutron activation. The use of radiation resistant materials is a strong requirement for safe and environmentally beneficial energy system. The SiC ceramics stability under irradiation for temperatures up to 1273 K is also very important for nuclear power applications. The SiC matrices doped with additives of Cr, Si were fabricated using High Speed Hot Pressing Method. Additives content was in the range from 0.5 to 3 wt %. Microstructural characteristics of silicon carbide ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and infra-red spectroscopy (IR) methods. The results of microcracking under indentation conditions were revealed the lack of cracks in the SiC ceramics with Cr additives before and after irradiation process. In addition, it was demonstrated that samples of SiC with alloying additives Cr and Si possess high mechanical parameters under γ -irradiation process. The strength of ceramics increases with the uniform and fine-grained structure formation. The modification of phase composition and mechanical properties of the SiC ceramics with Cr and Si additives under γ -irradiation were analyzed for further development of radiation resistant and matrix materials for radioactive wastes immobilization.

KEYWORDS: silicon carbide, irradiation, physical-mechanical properties, nuclear waste immobilization, microstructural characteristics.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ γ -ОПРОМІНЕННЬ SiC КЕРАМІКИ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

К.В. Лобач¹, С.Ю. Саєнко¹, В.А. Шкурюпатенко¹, В.М. Вовєвдін^{1,3}, Г.В. Зикова¹,
 О.П. Березняк¹, Ю.С. Ходирєва¹, С.М. Биканов², А.О. Биков², Л.Л. Товажнянський²

¹ННЦ Харківський фізико-технічний інститут, 61108, Харків, Україна

²НТУ «Харківський політехнічний інститут», 61002, Харків, Україна

³Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 61022, Харків, Україна

Интерес до карбіду кремнію, кераміки та композитів на основі SiC як матричного матеріалу для іммобілізації ядерних відходів зростає. Довготривала хімічна та радіаційна стійкість SiC є важливими факторами для іммобілізації радіонуклідів. Перевагами кераміки на основі SiC як конструкційних матеріалів для застосування у ядерної енергетиці є високотемпературні властивості, висока щільність та зменшена активація нейтронів. Використання радіаційностійких матеріалів є суворим вимогою до функціонування безпечної та екологічно чистої енергетичної системи. Структурна стабільність кераміки при опроміненні до температури 1273 K також дуже важлива для застосування в ядерної енергетиці. Матриці SiC, леговані добавками Cr та Si, були виготовлені методом високошвидкісного гарячого пресування. Вміст добавок складав від 0,5 до 3 % мас. Мікроструктурні характеристики кераміки карбіду кремнію були проаналізовані методом рентгенівської дифракції (XRD), сканувальної електронної мікроскопії (SEM), енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) та методів інфрачервоної спектроскопії (ІЧ). Результати тріщиностійкості в умовах навантаження виявили незначну кількість тріщин у кераміці SiC з добавками Cr до і після процесу опромінення. Крім того, було продемонстровано, що зразки SiC з легуючими добавками Cr і Si мають високі механічні параметри при γ -опроміненні. Міцність кераміки зростає з утворенням однорідної та дрібнозернистої структури. Проаналізовано модифікацію фазового складу та механічних властивостей кераміки SiC з добавками Cr і Si при γ -опроміненні для подальшого розвитку матеріалів, що стійкі до випромінювання, та матриць для іммобілізації радіоактивних відходів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: карбід кремнію, опромінення, фізико-механічні властивості, іммобілізація ядерних відходів, мікроструктурні характеристики.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА γ -ОБЛУЧЕННОЙ SiC КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДІОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

К.В. Лобач¹, С.Ю. Саєнко¹, В.А. Шкурюпатенко¹, В.Н. Вовєвдін^{1,3}, А.В. Зикова¹,
 О.П. Березняк¹, Ю.С. Ходырева¹, С.М. Биканов², А.А. Биков², Л.Л. Товажнянский²

¹ННЦ Харьковский физико-технический институт, 61108, Харьков, Украина

²НТУ «Харьковский политехнический институт», 61002, Харьков, Украина

³Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61022, Харьков, Украина

Интерес к керамике из карбида кремния (на основе SiC) и композитам в качестве матричного материала для иммобилизации ядерных отходов повышается. Долгосрочная химическая и радиационная стойкость SiC являются важными факторами для

© Lobach K., Sayenko S., Shkuropatenko V., Voyevodin V., Zykova A., Bereznyak E., Hodyreva Y.,

Bykanov S., Bykov A., Tovazhnyansky L., 2018

иммобилизации радионуклидов. Преимуществами керамики на основе SiC в качестве конструкционных материалов для применения в ядерной энергетике являются высокотемпературные свойства, высокая плотность и уменьшенная активация нейтронов. Использование радиационноустойчивых материалов является строгим требованием к функционированию безопасной и экологически чистой энергетической системы. Структурная стабильность керамики при облучении до температуры 1273 К, также очень важна для применения в ядерной энергетике. Матрицы SiC, легированные добавками Cr и Si, были изготовлены с использованием метода высокоскоростного горячего прессования. Содержание добавок находилось в диапазоне от 0,5 до 3 мас.%. Микроструктурные характеристики керамики из карбида кремния были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Результаты трещиностойкости в условиях индентирования показали небольшое количество трещин в керамике SiC с добавками Cr до и после процесса облучения. Кроме того, было продемонстрировано, что образцы SiC с легирующими добавками Cr и Si имеют высокие механические параметры при γ -облучении. Прочность керамики растет с образованием однородной и мелкозернистой структуры. Проанализирована модификация фазового состава и механических свойств SiC-керамики с добавками Cr и Si при γ -облучении для дальнейшего развития радиационно-стойких материалов и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: карбид кремния, облучение, физико-механические свойства, иммобилизация ядерных отходов, микроструктурные характеристики.

SiC-based ceramics and composites possess superior properties, such as high corrosion resistance, excellent chemical and thermal shock stability, high mechanical strength, thermal expansion and small neutron absorption cross-section [1–3]. Such properties are very attractive for further operating under extreme environmental conditions, in particular, as matrix material for water-cooled and fusion power reactors, for the nuclear fuel as a cladding material, and as protective form for radioactive waste immobilization [4–6].

Advantages of SiC-based ceramics and composites as structural materials in fusion applications are the high-temperature properties and stability, density and reduced neutron activation. The use of activation materials (LAMs) is a strong requirement for safe and environmentally beneficial energy system. The SiC ceramics dimensional stability under irradiation for temperatures up to 1273 K [7] is also very important for fusion power applications.

The interest in SiC matrix material for nuclear waste immobilization is grown up. SiC ceramics and composites have been proposed as an inert matrix for the burning or transmutation of long-lived fission products and minor actinides from fuel cycle reprocessing. Nuclear waste is highly radioactive and toxic for hundreds of thousands of years. The basis of light water reactor (LWRs) fuel cycle is storing of processing fuels into geologically stable repositories in specially designed canisters, where the radioactive materials can decay for long times, with minimal release to the environment. [8,9]. In all proposed deep-burn fuel cycle involving tristructural isotropic (TRISO) fuel, where SiC is the primary barrier to fission product release, high burn up reduces the need for reprocessing, and the high-burn up TRISO fuel could be placed directly in a geologic repository. TRISO fuels, incorporated in a dense SiC matrix has been proposed for both transuranic waste destruction and as a potential fuel for light water reactors [9].

The long-term chemical durability and radiation resistance of SiC are important factors for radionuclides immobilization. Due to the low induced activation, SiC ceramics were proposed as structural components for long-term geologic disposal of the low-level or intermediate level waste. In operating conditions, energetic particles may alter SiC retention capability for the fission products, producing atomic displacements. The resulting microstructural changes may eventually modify the properties of the SiC ceramics [10].

The oxidation behaviour of SiC in water vapour containing environments was examined in details [11]. SiC exhibits exceptional oxidation resistance in water vapour up to 1700°C. The oxidation of SiC has been studied in a variety of gaseous environments. Of particular interest for the nuclear industry is oxidation resistance in a water/steam environment [12]. It has been shown, that radiation significantly affects important material properties [13]. Recent studies on the corrosion rates of unirradiated and irradiated SiC in different simulated ground waters over a range of temperatures revealed no significant long-term effect of irradiation on corrosion behaviour [14]. The mechanisms and rates of corrosion for SiC in different aqueous media under conditions relevant to geologic repositories have also been reported [15], and indicated that the radiotoxicity of spent TRISO fuel is at least four orders of magnitude lower than for current spent light water reactor fuel.

Radiation effects induced by neutrons at high temperature were widely studied. Microstructural evolution over a large range of temperatures and swelling [16] were the main investigated topics. However, the gamma radiation influence on SiC ceramic is of great interest due to an action of gamma radiation as main source of the effect on the protective matrices during wastes immobilization process.

At the process of SiC exposure to high-temperature, and extreme radiation environments, microstructural evolution and micro cracking may occur. During SiC matrix exposure to beta and gamma radiation from fission product decay irradiation-induced amorphization took place. The critical temperature for amorphization from high flux electron beams was about 300–340 K depending on SiC structure modification [17–19].

The retention capability of SiC for the typical fission product, particularly when it is submitted to irradiation-induced structural modifications was studied. The evolution of a disorder with the ion fluence and the cumulative dose in dpa ('displacements per atom') was calculated [20]. It appears that total disorder (i.e., amorphization) is achieved at 0.25 dpa. In previous studies, the structural modifications induced by the implantation of a typical fission product iodine

(I) into silicon carbide were examined. This result is in good agreement with previous investigations using other ion species [21] and demonstrate that SiC is a very easily amorphizable material by low energy ion implantation at room temperature while it can hardly be disordered by ion bombardment at elevated temperatures. For inert matrix fuels, SiC ceramics demonstrate phase compounds with reasonably high radiation stability to high temperatures for different fissile species [22].

The good corrosion and radiation resistances exhibited by the carbides are due to the unique combination of high hardness and fracture toughness. The bulk mechanical properties and stability of carbides are strongly affected by their composition and microstructural parameters [23, 24]. The different additives, such as oxides, Si, B, and transitional metals of IV-VI subgroups, as sintering activators, were added to improve the mechanical properties of SiC ceramics. The effect of additives on the ceramic sintering mechanism relates to its content and uniformity. The uniform distribution of additives is beneficial for improving the densification and microstructure formation during the sintering procedure [25-28].

The aim of the present study was the studying the influence of γ -irradiation on surface and physic-mechanical properties of the SiC ceramics modified by additives of Cr and Si.

MATERIALS AND METHODS

The highly dispersed powders were used as alloying additives for producing ceramics based on silicon carbide (SiC): SiC powders of the grade 440 NDP (Superior Graphite Co) with a predominant particle size 0.44 μm were chosen as primary material, and powders of Si, and Cr, with a predominant particle size $<3 \mu\text{m}$ as additives. Mixing of the initial powders was carried out in a planetary mono-mill "Pulverisette 6" (Germany) in isopropyl alcohol medium with a rotation speed of 300 rpm during 3 hours.

Forming and sintering of the samples were made by the method of high-speed hot pressing in vacuum in a graphite die. The equipment was developed in NSC KIPT in the framework of joint collaboration project (STCU P-154) with Argon National Laboratory and Superior Graphite Co (USA). The optimum process parameters were previously determined and described [29]: sintering temperature 2050 $^{\circ}\text{C}$, pressure 40 MPa and holding time 30 minutes. The samples size was 25 \times 25 \times 4 mm. Finishing surface treatment and polishing of SiC ceramics were made by series of diamond pastes graded from 28/20, 7/5, 5/3, 3/2. As a result of surface polishing with low rates diamond pastes treatment, 25-75 μm of defect surface layers were removed to a high degree of mechanical tests accuracy. The open porosity and density of the samples were determined by hydrostatic weighing method.

The diffractometry was carried out using a DRON-4-07 X-ray diffractometer in copper Cu-K α radiation using a Ni selectively absorbing β -filter. The diffracted radiation was detected by a scintillation detector.

The absorption spectra in the IR range were recorded by IR spectrophotometer IRS-29 (LOMO) in the KIPT NSU. The spectra detection was made in the spectral range 4000 – 400 cm^{-1} (mean infra red area).

SiC samples were irradiated by bremsstrahlung obtained in Electron Linear Accelerator (ELA) with beam energy up to 10 Mev, current 800 mA, dose rate 1.1 kGy / h up to dose 10 kGy. To realize the conditions of external γ -irradiation effect of the SiC specimens, the bremsstrahlung of the ELA was used. Irradiation scheme is shown on Fig.1.

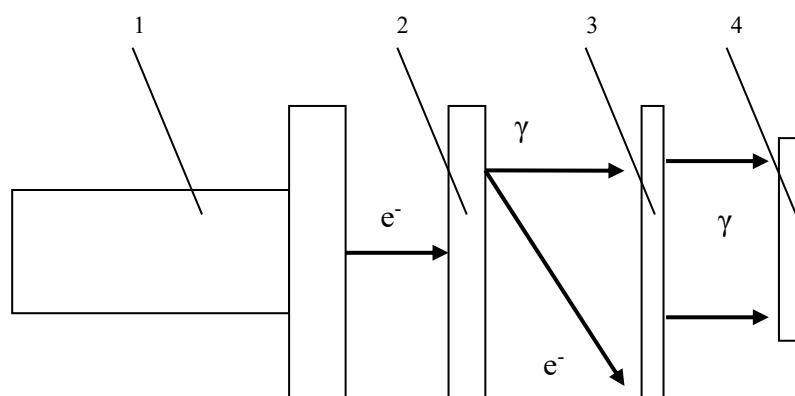


Fig. 1. Scheme of γ -irradiation in electron accelerator:
 e^- – electrons, 1 – electron accelerator, 2 – Ta-converter,
3 – filter for electrons and neutrons, 4 – SiC specimen

The hardness tests of SiC ceramic samples before and after γ -irradiation process were made on a AMH-3 microhardometer by indentation of a four-sided 136-degree Vickers diamond pyramid. The optimal load value was chosen: 9.8 N. The hardness calculations were carried out according to the standard procedure with the measurement of the diagonals of the print:

$$H_v = P/d^2 \quad (1)$$

where H is hardness, P is the load on the indenter, d^2 is the square of the diagonals of the indenter's print.

The measurements of fracture toughness of ceramic carbide are complicated because of high brittleness of these materials. Estimation of fracture toughness values was made at 9.8 N load conditions. The equations of fracture toughness of ceramic brittle materials, which are in a good agreement with experimental data were formulated by Evans, Charles and Wilshaw [30] and by Niihara [31]. Equations for fracture toughness coefficient (K_{IC}) calculation were obtained by Niihara semi empiric dependence, commonly used for brittle ceramics [31]:

$$K_{Ic} = (0.035H_v a) (E\phi/H_v)^{2/5} / \phi L^{0.5} \quad (2)$$

where a is the half-diagonal of the indenter's print, H_v is the hardness of the material, and L is the length of the radial crack, E is Young modulus, ϕ – is the constraint factor (≈ 3)

The microstructure and morphology of the samples were studied by JEM-700F scanning electron microscope. The Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) method with a high-energy electron beam was used for determination of the elements and distribution in the SiC-Si and SiC-Cr samples.

RESULTS AND DISCUSSION

The physical properties and phase composition of SiC ceramic samples with/without alloying additives obtained at the same technological parameters as previously reported [28] were presented in Table 1.

Table 1.

Properties and crystalline phases of the SiC samples

| Ceramic composition | SiC | SiC + 0.5%Cr + 0.15%C | SiC + 1.0%Si + 0.3%C |
|------------------------------|--------------------|--|------------------------------|
| Open porosity, % | 0 | 0-1 | 0-1 |
| Density g/cm^3 | 3.19 | 3.16 | 3.18 |
| Relative density, ρ , % | 99.4 \pm 0.75 | 97.8 \pm 0.75 | 99.7 \pm 0.75 |
| Phase composition | SiC-6H 99% C-1% | SiC-6H-95.5% SiC-4H-2.8% C – 1.7 % | SiC-6H-83.8% SiC-4H-16.2% |

Analysis of the data given in Table 1 indicates that a slight decrease in the relative density is observed in SiC ceramic samples with alloying additives: up to 97.8% (Cr).

X-ray diffraction analysis of the samples revealed the presence of one phase α -SiC of polytype – SiC-6H with hexagonal lattice, whereas the introduction of the alloying additives leads to structural changes and the formation of a second α -SiC polytype of silicon carbide – SiC-4H in different weight contents (Table 1, Fig. 2).

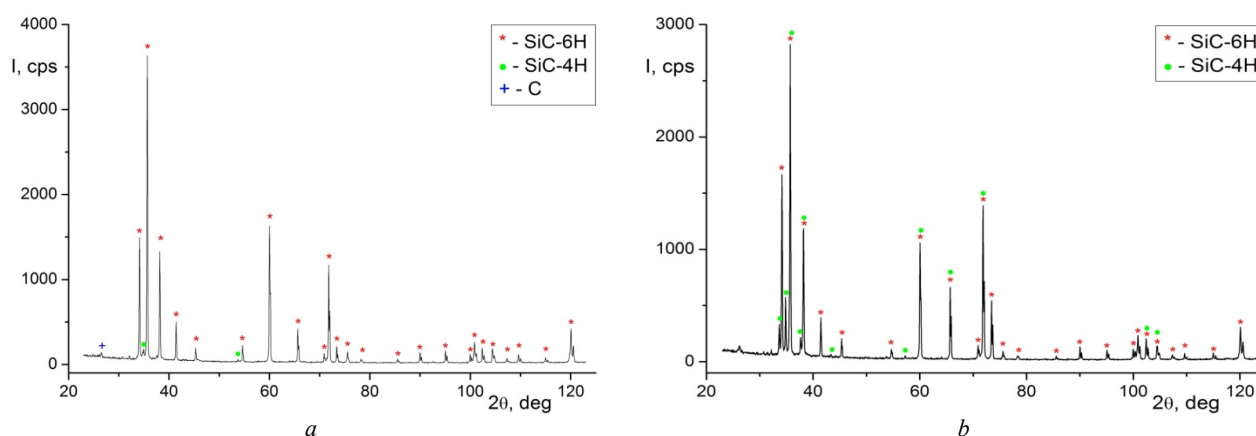


Fig.2. XRD patterns of the samples:
a – SiC + 0.5%Cr + 0.15%C, b – SiC + 1.0%Si + 0.3%C

Electron microscope images of the fractured cross-sections of the samples SiC + 1.0% Si + 0.3% C and SiC + 0.5% Cr + 0.15% C were presented (Fig. 3,4). The structure of SiC sample with the Si additives demonstrates a very dense and uniformly fine-grained structure (99.7% of the theoretical values). The grain sizes were in the range 0.3-2.2 μm with a predominant grain size of 1.5 μm .

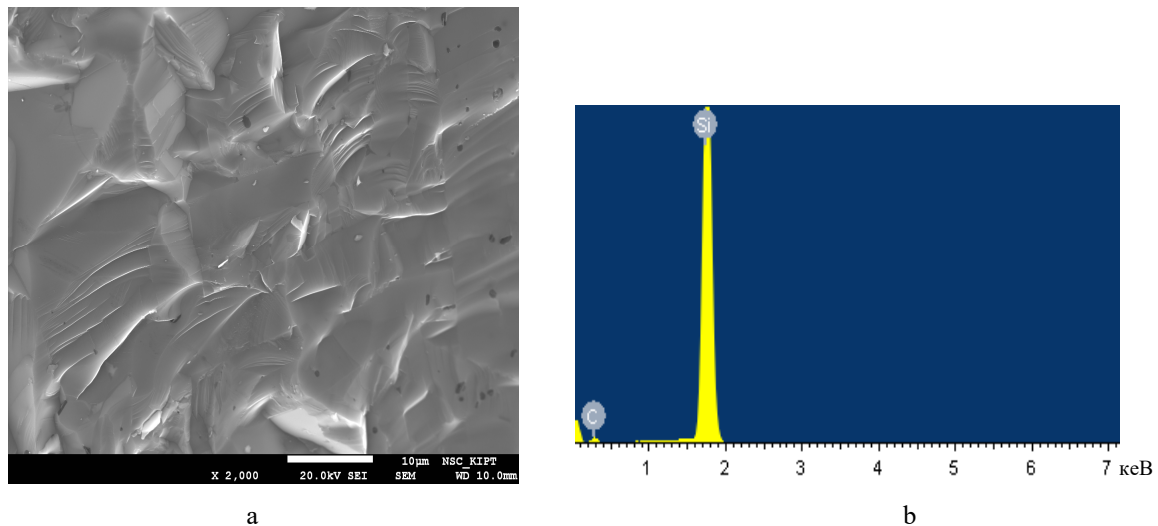


Fig. 3. SEM images (a) and EDX spectra (b) of SiC + 1.0%Si + 0.3%C sample

Analysis of SEM/EDX results for SiC + 0.5%Cr + 0.15%C sample demonstrate that Cr adding leads to inclusions formation, probably of Cr_nC_x chromium carbide types. According to small amount of Cr, the presence of chromium carbide phase formation was not detected on XRD patterns of the ceramic samples (Fig. 4a).

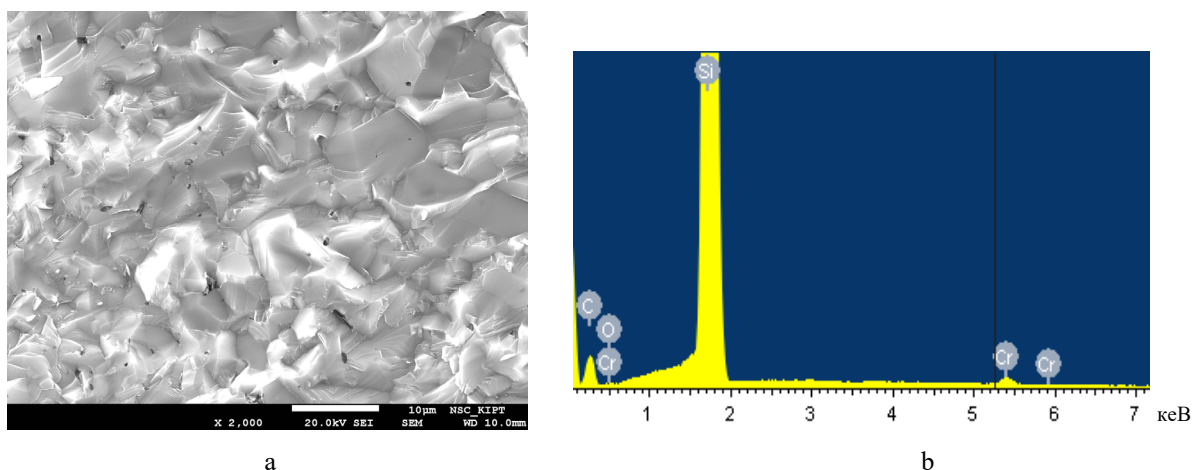


Fig. 4. SEM images (a) and EDX spectra (b) of SiC + 0.5%Cr + 0.15%C sample

The main approach to enhance the mechanical properties and fracture toughness is sintering of materials with dense and uniform grain microstructure. The strength of ceramics increases with the decrease of grain size and porosity. The evolution of phase composition and mechanical properties of SiC ceramic under γ -irradiation and irradiation-induced structural modifications was studied.

The hardness tests of SiC ceramic samples were made by indentation under load condition 9.8 N before and after irradiation process. Cracks appear on all samples, except the sample with the Cr additives before and after dose γ -irradiation (Fig.5 a, b, e). This fact indicates that the crack resistance and fracture toughness coefficient were not principally changed before and after irradiation process, which is also confirmed by the calculations carried out according to formula (2).

Table 2 shows the values for hardness and fracture toughness calculations before and after γ -irradiation process. As can be seen from the obtained data, hardness and fracture toughness values are not principally changed for both samples with additive Cr and Si. SiC samples without additives produced by High-Speed Hot Pressing Method show high density and microhardness parameters. The fracture toughness parameters demonstrate the values from $K_{Ic} = 4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} - 4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for SiC ceramic samples to $K_{Ic} = 5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} - 5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for SiC samples with Cr additives, and $K_{Ic} = 4.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} - 4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for SiC samples with Si additives, before and after γ -irradiation process correspondently.

Previously was reported, that dense and uniform SiC ceramics demonstrate high mechanical parameters: micro hardness 24 GPa [32, 33] and fracture toughness coefficient $K_{Ic} = 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [32]. At present study, SiC ceramic samples with Si, Cr and without additives also show high mechanical parameters: micro hardness 29.8 GPa and fracture toughness coefficient $K_{Ic} = 4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Furthermore, a dose γ -irradiation process did not significantly change the

mechanical properties of SiC ceramic with both Si and Cr additives, only slight decrease of fracture toughness coefficient up to $5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and $4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ was detected.

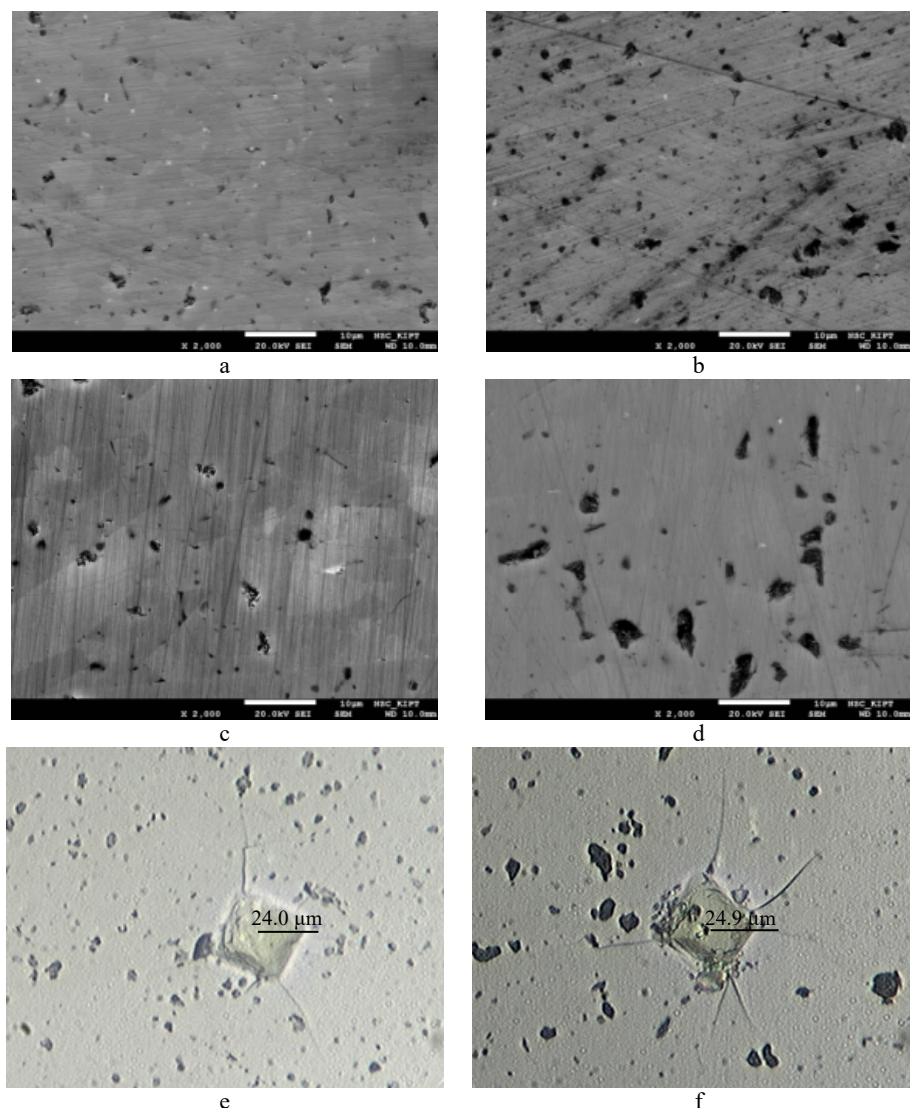


Fig. 5. Images of the ceramic surface before (a, c) and (b, d) after γ -irradiation process and indenter's print (e, f) after irradiation:

a, b, e – SiC + 0.5 % Cr + 0.15 % C; c, d, f – SiC + 1.0%Si + 0.3% C

Table 2.

Hardness and fracture toughness

| Ceramic material | Load P, N | Hardness HV, GPa | | Fracture toughness K_{Ic} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ | |
|---------------------------|-----------|--|--|---|--|
| | | before / after γ -irradiation process | before / after γ -irradiation process | before / after γ -irradiation process | before / after γ -irradiation process |
| SiC | 9.81 | 29.8 / 29.8 | 29.8 / 29.8 | 4.5 / 4.2 | 4.5 / 4.2 |
| SiC + 0.5 % Cr + 0.15 % C | 9.81 | 33.4 / 32.2 | 33.4 / 32.2 | 5.6 / 5.4 | 5.6 / 5.4 |
| SiC + 1.0 % Si + 0.3 % C | 9.81 | 30.9 / 29.9 | 30.9 / 29.9 | 4.4 / 4.2 | 4.4 / 4.2 |

IR spectrum of SiC samples without additives produced by High-Speed Hot Pressing Method demonstrates peaks of $580, 650, 820, 935$ and 990 cm^{-1} , related to the Si-C vibrations at the silicon carbide structure with hexagonal crystal structure. In addition, the intensive absorption bands were detected correlated to stretching and deformation vibrations of

Si-O in tetrahedral SiO_4 quartz structure: $460, 510, 690, 780, 800, 1080$ and 1160 cm^{-1} (Fig. 6, curve 1) [34, 35]. The SiO_2 formation can occur as a result of sample oxidation during the heat treatment process. The absorbed water band of 3450 cm^{-1} also was observed.

After γ -irradiation process up to 10^4 Gy dose any visible changes at the absorbed spectra were not detected. An intensity of band at the vibration range of O-H (3430 cm^{-1}) was slightly decreased. Thus, γ -irradiation process up to 10^4 Gy dose had no effect on the phase composition and crystal structure of SiC ceramic samples.

An analysis of IR absorption spectra of SiC samples before and after irradiation process demonstrated no principal distinctions between samples with/without 0.5 % Cr и Si additives.

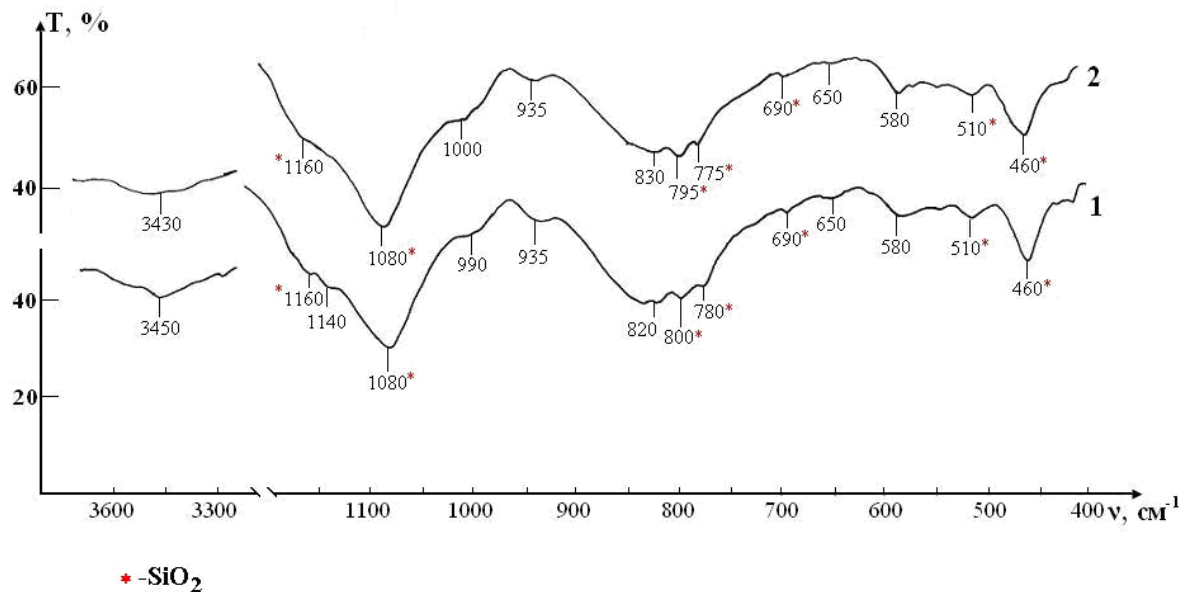


Fig. 6. IR absorption spectra of SiC samples after sintering:
curve 1 – initial SiC, curve 2 – SiC after γ -irradiation process up to 10^4 Gy dose

CONCLUSIONS

Sintering process by High-Speed Hot Pressing Method leads to the fine-grained structure formation and increase of the fracture toughness of ceramics. The hardness and crack resistance of SiC ceramics with Cr and Si additives were not principally changed under γ -irradiation process. The results of microcracking under indentation conditions were revealed the lack of cracks in the SiC ceramics with Cr additives before and after irradiation process. In addition, it was demonstrated that samples of SiC with alloying additives Cr and Si possess high mechanical parameters under γ -irradiation process: microhardness – 32.2 – 29.9 GPa, fracture toughness coefficient $K_{IC} = 5.4 - 4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. The strength of ceramics increases with the uniform and fine-grained structure formation. The analysis of IR absorption spectra demonstrates that any phase composition and crystal structure changes were not observed after γ -irradiation process. The samples sintered with Cr and Si additives demonstrate good radiance resistance and high mechanical properties under γ -irradiation up to absorption dose of 10^4 Gy, which confirms the advantages of alloying additives using. SiC ceramics with Cr and Si additives are promising candidates for further nuclear applications as radiation resistant materials to manufacture protective matrices for radioactive wastes immobilization.

ORCID IDs

K. Lobach <https://orcid.org/0000-0002-9838-2259>, S. Sayenko <https://orcid.org/0000-0002-2598-3598>,
V. Shkuropatenko <https://orcid.org/0000-0003-2618-0858>, V. Voyevodin <https://orcid.org/0000-0003-2290-5313>,
A. Zykova <https://orcid.org/0000-0001-6390-8161>, E. Bereznyak <https://orcid.org/0000-0002-9416-2291>,
L. Tovazhnyansky <https://orcid.org/0000-0002-9000-3824>

REFERENCES

- [1]. L.L. Snead, R.H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici, *J. Nucl. Mater.* **26**, 233-237 (1996).
- [2]. Y. Katoh, L.L. Snead, I. Szlufarska and W.J Weber, *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* **16**, 143-152 (2012).
- [3]. Y. Katoh, L.L. Snead, T. Cheng, C. Shih, W.D. Lewis, T. Koyanagi and T. Hinoki, *J. Nucl. Mater.* **448**, 497-511 (2014).
- [4]. C.H. Henager, Y. Shin, Y. Blum, L.A. Giannuzzi, B.W. Kempshall and S.M. Schwarz, *J. Nucl. Mater.* **1139**, 367-370 (2007).
- [5]. R.A. Verrall, M.D. Vljajic and V.D. Krstic, *Journal of Nuclear Materials.* **274**, 54-60 (1999).
- [6]. B.A. Pint, K.A. Terrani, M.P. Brady, T. Cheng and J.R. Keiser, *J. Nucl. Mater.* **440**, 420-427 (2013).
- [7]. P. Fenici, A.J. Frias Rebelo, R.H. Jones, A. Kohyama and L.L. Snead, *Journal of Nuclear Materials.* **258-263**, 215-225 (1998).
- [8]. K.H. Sarma, J. Fourcade, S-G. Lee and A.A. Solomon, *J. Nucl. Mater.* **352**, 324-333 (2006).
- [9]. J.J. Powers, B.D. Wirth, *J. Nucl. Mater.* **405**, 74-82 (2010).
- [10]. Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R.J. Shinavski, A. Hasegawa and L.L. Snead, *J. Nucl. Mater.* **448**, 448-476 (2014).
- [11]. P.F. Tortorelli, K.L. More, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1249-1255 (2003).
- [12]. E.J. Opila, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(3), 625-636 (1999).
- [13]. M. Herrmann, W. Lippmann and A. Hurtado, *J. Nucl. Mater.* **443**, 458-466 (2013).
- [14]. J. Fachinger, M. den Exter, B. Grambow, S. Holgersson, C. Landesman and M. Titov, *Nucl Eng Des.* **236**, 543-554 (2006).
- [15]. J.L. Peterson, M.L. Dunzik-Gougar, *Progr. Nucl. Energy.* **53**, 278-284 (2011).
- [16]. S. Sorieul, J-M. Costantini, L. Gosmain, L. Thome and J-J. Grob, *Journal of Physics: Condensed Matter.* **18**, 5235-5251 (2006).
- [17]. T. Cheng, R.H. Baney and J. Tulenko, *J. Nucl. Mater.* **411**, 126-130 (2011).

- [18]. W.J. Weber, L. Wang, Y. Zhang, W. Jiang and I-T Bae, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **266**, 2793-2796 (2008).
- [19]. L.L. Snead, Y. Katoh, A. Kohyama, J.L. Bailey, N.L. Vaughn and R.A. Lowden, J. Nucl. Mater. **283**, 551-555 (2000).
- [20]. C.J. McHargue, J.M. Williams, Nucl. Instr. and Meth. B. **80-81**, 889-894 (1993).
- [21]. M.G. Grimaldi, L. Calcagno, P. Musumeci, N. Frangis and J. Van Landuyt, J. Appl. Phys. **81**, 7181-7185 (1997).
- [22]. A. Audren, A. Benyagoub, L. Thome and F. Garrido, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **257**, 227-230 (2007).
- [23]. J.H. She, K. Ueno, Materials Research Bulletin. **34**(10-11), 1629-1636 (1999).
- [24]. Z.H. Huang, D.C. Jia, Ceramics International. **29**, 13-17 (2003).
- [25]. V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, International Journal of Refractory Metal & Hard Materials. **19**, 407-409 (2001).
- [26]. R.P. Jensen, E.W. Luecke, Materials Science and Engineering A. **282**, 109-114 (2000).
- [27]. Y.W. Kim, J.Y. Kim, Journal of the European Ceramic Society. **20**, 945-949 (2000).
- [28]. E. Liden, E. Carlstrom, Journal of the American Ceramic Society. **78**(7), 1761-1768 (1995).
- [29]. K. Lobach, Ye. Svitlychnyi, S. Sayenko, V. Voyevodin, A. Zykova, H. Ghaemi, M. Szkodo, G. Gajowiec, M. Kmiec and M. Antoszkiewicz, Problems of atomic science and technology. **108**(2), 97-102 (2017).
- [30]. A.G. Evans, E.A. Charles, Journal of the American Ceramic Society. **59**, 371-372 (1976).
- [31]. K. Niihara, J. Mater. Sci. Lett. **2**, 221-223 (1983).
- [32]. J. Wade, P. Claydon and H. Wu, in: *Ceramic Engineering and Science Proceedings. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites IX. Vol. 35(2)*. Edited by Dileep Singh and Jonathan Salem (Wiley, Weinheim, 2014), pp. 91-100, doi: 10.1002/9781119031192.ch10.
- [33]. D.O., Moskovskikh Y. Song, S. Rouvimov, A.S. Rogachev and A.S. Mukasyan, Ceramics International. **42**, 12686-12693 (2016).
- [34]. Van der Marel and H. Beutelspacher, *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, (Elsevier, Amsterdam, 1976), p. 396.
- [35]. T. Merle-Mejean, E., Abdelmounm and P. Quintard, Journal of Molecular Structure. **349**, 105-108 (1995).

PACS: 81.05.uj, 81.05.U-, 81.40.Rs, 81.16.Fg, 82.47.Uv, 84.32.Tt, 88.85.jp, 89.20.Bb

SUPRAMOLECULAR DESIGN OF CARBONS FOR ENERGY STORAGE WITH THE REACTANSE-SENSOR FUNCTIONAL HYBRIDITY

I.I. Grygorchak^{1*}, A.K. Borisjuk¹, R.Ya. Shvets¹,
D.V. Matulka¹, O.I. Grygorchak²

¹Lviv Polytechnic National University

12 S. Bandera St., Lviv, 79000, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv

1 Universytetska St., Lviv, 79000, Ukraine

*E-mail: ivan_gryg@ukr.net

Received 23 October 2018, accepted 14 November 2018

The purpose of this work is to expand the class of electrical energy storage devices with non-conjugate functional hybridity. Cyclodextrins of β - and γ -modifications has used as a starting material for research. These materials containing intramolecular voids, which are able to accommodate guest components by molecular recognition on the "lock-key" principle. Methods of precision porometry and impedance spectroscopy has used to study the obtained carbon structures, electrochemical and magnetic measurements has performed to study the obtained carbon structures. Data of the precision porometry has indicated a bimodal porous structure of the synthesized chars. The total specific surface area of active surface of the β -cyclodextrin carbonizate was about 72 m²/g. After KOH-modification, the specific capacity for β -cyclodextrin char was 158 F/g, and in the negative potential range – 203 F/g. The last value for γ -cyclodextrin carbon was 162 F/g. The ability of β -cyclodextrin to molecular recognition of ferrocene (FC) has used and this cavitat has subjected to activation carbonation according to the same modes as β -cyclodextrin. The specific capacity of the obtained char of the β -CD complex after the KOH-modification was 110 F/g, the specific capacity of the cavitate carbon synthesized on γ -CD has dropped twice. The study of complexes host-guest inclusions β -cyclodextrin with molecular iodine has indicated a slight increase of capacity. However, their interface with 30 % aqueous electrolyte solution has shown high photosensitivity. The specific capacitance of the cavitate carbon without KOH-modification has increased four times when it was illuminated with integral and monochromatic light from LEDs of the same intensity. Magnetic studies of the synthesized carbonates have shown that they all demonstrate ferromagnetic properties. Measurement under normal conditions and in a constant magnetic field of cells of symmetric configuration on carbon-based electrodes synthesized with γ -CD and γ -CD has showed that their capacitance practically does not change, but their reactance parameters change significantly. Supercapacitors based on these carbonates can serve as sensors of a weak magnetic field at room temperature. Magnetovarionistors is a new class of devices, which are forming on such kind of supercapacitors.

KEYWORDS: supramolecular assemblies, cavitandes, cavitates, nanoporous carbon, porous structure, impedance spectroscopy, Nyquist diagram, photovaricaps

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНІВ ДЛЯ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ З РЕАКТАНСНО-СЕНСОРНОЮ ФУНКЦІОНАЛЬНОЮ ГІБРИДНІСТЮ

I.I. Григорчак¹, А.К. Борисюк¹, Р.Я. Швець¹, Д.В. Матулка¹, О.І. Григорчак²

¹Національний університет "Львівська політехніка"

79000, Україна, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

²Львівський національний університет імені Івана Франка

79000, Україна, м. Львів, вул. Университетська, 1

Метою даної роботи є розширення класу накопичувачів електричної енергії з неспряженою функціональною гібридністю. В якості вихідної речовини для досліджень використано циклодекстрини β - та γ - модифікацій, які містять внутрімолекулярні порожнини, які здатні акомодувати гостьові компоненти шляхом молекулярного розпізнавання за принципом "замок- ключ". Для досліджень отриманих карбонових структур використали методи прецизійної порометрії та імпедансної спектроскопії, проведено електрохімічні та магнітні вимірювання. Дані прецизійної порометрії засвідчили про бімодальну пористу структуру синтезованих карбонізацій. Загальна питома площа активної поверхні β -циклодекстринового карбонізату становила порядку 72 м²/г. Після КОН-модифікації питома ємність для β -циклодекстринового карбонізату становила 158 Ф/г, а у від'ємній області потенціалів – 203 Ф/г. Для γ -циклодекстринового карбону остання величина становила – 162 Ф/г. Використовуючи здатність β -циклодекстрину до молекулярного розпізнавання фероцену (FC) цей кавітат піддано активаційній карбонізації за тими ж режимами, що і β -циклодекстрин. Питома ємність отриманого карбонізату комплексу β -CD<FC> після КОН-модифікації становила 110 Ф/г. Для кавітатного карбону, синтезованого з γ -CD<FC> питома ємність впала у два рази. Дослідження β -циклодекстрин комплексів включень "господар-гість" з молекулярним йодом, вказали на незначне зростання ємності. Проте їх межа з 30 %-водним розчином електроліту проявила високу фоточутливість. При освітленні інтегральним і монохроматичним світлом від світлодіодів однакової інтенсивності питома ємність кавітатного карбону без КОН-модифікації зросла в 4 рази. Магнітні дослідження синтезованих карбонів показали, що усі вони проявляють феромагнітні властивості. Вимірювання комірок симетричної конфігурації з електродами на основі карбонів, синтезованих з γ -CD та γ -CD<FC> за нормальних умов та в постійному магнітному полі показали, що їх ємність практично не міняється, зате суттєво змінюються їх реактансні параметри. Суперконденсатори на основі цих карбонів можуть служити дачами слабого магнітного поля за кімнатних температур, формуючи новий клас пристроїв – магнетоваріоністорів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: супрамолекулярні ансамблі, кавітанди, кавітати, нанопористий карбон, пориста структура, імпедансна спектроскопія, діаграма Найквіста, фотоварикапи

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ С РЕАКТАНСНО-СЕНСОРНОЮ ФУНКЦІОНАЛЬНОЮ ГІБРИДНОСТЮ

И.И. Григорчак¹, А.К. Борисюк¹, Р.Я. Швець¹, Д.В. Матулка¹, О.И. Григорчак²

¹Національний університет "Львівська політехніка",

79000, Україна, г. Львів, ул. С. Бандери, 12

²Львівський національний університет імені Івана Франка

79000, Україна, г. Львів, ул. Университетская, 1

Целью данной работы является расширение класса накопителей электрической энергии с несопряженной функциональной гибридной. В качестве исходного вещества для исследований использованы циклодекстрины β - и γ - модификаций, содержащие внутримолекулярные пустоты, которые способны аккомодировать гостевые компоненты путем молекулярного распознавания по принципу "замок-ключ". Для исследований полученных карбоновых структур использовали методы прецизионной порометрии и импедансной спектроскопии, проведено электрохимические и магнитные измерения. Данные прецизионной порометрии свидетельствовали о бимодальной пористой структуре синтезированных карбонизатов. Общая удельная площадь активной поверхности β -циклодекстринового карбонизата составляла порядка $72 \text{ м}^2/\text{г}$. После КОН-модификации удельная емкость для β -циклодекстринового карбонизата составляла 158 Ф/г , а в отрицательной области потенциалов – 203 Ф/г . Для γ -циклодекстринового карбона последняя величина составила – 162 Ф/г . Используя способность β -циклодекстрина до молекулярного распознавания ферроцена (FC) этот кавитат подвергнуто активационной карбонизации по тем же режимам, что и β -циклодекстрин. Удельная емкость полученного карбонизата комплекса $\beta\text{-CD}<\text{FC}>$ после КОН-модификации составляла 110 Ф/г . Для кавитатного карбона, синтезированного с $\gamma\text{-CD}<\text{FC}>$ удельная емкость упала в два раза. Исследование β -циклодекстрин комплексов включений "хозяин-гость" с молекулярным йодом, указали на незначительный рост емкости. Однако их граница с 30%-водным раствором электролита проявила высокую фоточувствительность. При освещении интегральным и монохроматическим светом от светодиодов одинаковой интенсивности удельная емкость кавитатного карбона без КОН-модификации возросла в 4 раза. Магнитные исследования синтезированных карбонов проявили, что все они проявляют ферромагнитные свойства. Измерение ячеек симметричной конфигурации с электродами на основе карбона, синтезированных с $\gamma\text{-CD}$ и $\gamma\text{-CD}<\text{FC}>$ при нормальных условиях и в постоянном магнитном поле показали, что их емкость практически не меняется, однако существенно изменяются их реактансные параметры. Суперконденсаторы на основе этих карбонов могут слугать датчиками слабого магнитного поля при комнатных температурах, формируя новый класс устройств – магнетоварионисторы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: супрамолекулярные ансамбли, кавитанды, кавитаты, нанопористый карбон, пористая структура, импедансная спектроскопия, диаграмма Найквиста, фотоварикапы

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування й альтернативної енергетики, вражаючи успіхи наноелектроніки та спінтроніки актуалізували задачу забезпечення функціональної гібридності відповідних пристроїв, яка виходить на чільне місце на шляху створення новітніх схемотехнічних рішень. В означеному ракурсі найбільш широко вивчалися електрохімічні конденсатори, які об'єднували в собі механізми ємнісного та псевдоємнісного накопичення енергії [1], що дозволяє досягати великої питомої енергії [2-5]. Наприклад, нами в роботах [6-7] встановлений зворотний заряд нанопористого карбону до 2000 Ф/г , заснований на процесі електросорбції аніонів Γ^- при електродних потенціалах, що не досягають потенціалу виділення йоду у вільному стані та потенціалу утворення I_3^- . Таке сильне (практично десятикратне) зростання диференціальної псевдоємності порівняно з максимально можливим значенням відповідної величини для нефарадеевських процесів зумовлене розблокуванням межі розділу з електролітом щодо інтеркаляційної псевдоємності при певному критичному потенціалі. При ньому впровадження йона з електроліту у карбон відбувається, коли енергія сольватації в твердому тілі не перевищуватиме значення його хімічного потенціалу в електроліті. У роботі [8] нами запропонований новий підхід до розблокування "ідеально" поляризованої межі поділу нанопористого вуглецю з електролітами, який полягає не у підборі параметрів фаз і величин прикладених потенціалів, а у модифікації енергетичного спектру шляхом ієрархізації його структури при формуванні кавітандного ансамблю $\text{C}<18\text{-краун-6}>$. В результаті забезпечується функціональна гібридність: в інтервалі потенціалів $0 \div 0,4 \text{ В}$ реалізовується псевдоємнісний механізм накопичення енергії з питомою псевдоємністю $\sim 13350 \text{ Ф/г}$, а при $0,4 \div 1,2 \text{ В}$ – ємнісний механізм ($\sim 80 \text{ Ф/г}$). При цьому, ультразвукове опромінення призводить до росту струмів обміну на міжфазній межі супрамолекулярних ансамблів і до 20 % росту густини накопиченого заряду.

Означену вище функціональну гібридність можна умовно назвати як функціонально-спряженою, оскільки обидві здатності відносяться до однотипних процесів – накопичення електричної енергії, хоч і за принципово різними механізмами і, відповідно, різними значеннями експлуатаційних параметрів. Слід відзначити, що в останньому випадку такий перехід до іншого механізму процесів часто супроводжується погіршенням параметрів. Так, псевдоємнісний механізм накопичення енергії передбачає зниження кількості циклів "заряд – розряд", та максимальну потужність електрохімічних псевдоконденсаторів.

Видається, більшу зацікавленість може викликати функціонально неспряжена гібридність. Прикладом якої може служити наша рання робота [9], в якій був створений суперконденсатор на основі спеціально синтезованого карбонового композиту, який при адіабатичному розряді забезпечував охолодження. На жаль,

інші роботи такого напрямку нам не відомі. Тому метою цієї статті є розширення класу накопичувачів електричної енергії зі неспряженою функціональною гібридністю.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ми припустили, що досягнення поставленої мети можна добитися застосуванням в процесах енергонакопичення третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного) з огляду на його структурно-енергетичні особливості [10, 11]. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного ємнісного накопичення енергії. Водночас, слід відзначити, що застосовувана сьогодні вихідна сировина для синтезу активованого вугілля має будову, яка не може акомодувати у своїй внутрішній мікроструктурі певні легуючі речовини, які би уже на стадії карбонізації регулювали електронну будову отриманого нанопористого карбону. Тому виходячи саме з цих міркувань, а також враховуючи потреби екологічної безпеки та дешевизни, в роботі в якості вихідної сировини вибрані циклодекстрини β - та γ - модифікацій (рис. 1), які містять внутрімолекулярні пустоти, в які можуть бути акомодовані гостьові компоненти шляхом молекулярного розпізнавання за принципом “замок-ключ” [11]. Існуюча ще α -модифікація циклодекстрину не розглядалася через проблему її стабільності.

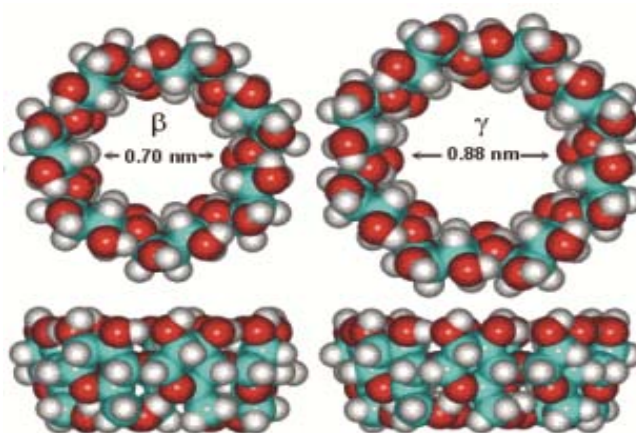


Рис. 1. Зображення молекул, β - та γ -циклодекстрину [11]

Пориста будова отриманих карбонових структур була визначена методами прецизійної порометрії з використанням порометра ASAP 2000 М.

Електрохімічні виміри проводили за дво- і триелектродною схемами з хлор-срібним електродом порівняння. Для цього досліджували матеріали зі зв'язуючим агентом (5 % полівіліденфторид) напесовувалися на нікелеву сітку площею 0,5 см². Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. В якості електроліту використовували 30% водний розчин КОН. Електродні потенціали E перераховувалися відносно стандартного водневого електроду порівняння.

Імпедансні спектри (в діапазоні частот 5×10^{-3} – 10^5 Гц з амплітудою 5 мВ) в потенціостатичних умовах, циклічні вольтамперограми і гальваностатичні заряд-разрядні цикли записані за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ЕСО CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле [12, 13]. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку [12, 13]. Значення ємностей для побудови вольт-фарадних залежностей визначалися з точністю 2 - 8% (Крамерс-Кроніг тест був в межах 10^{-6} – 10^{-5}).

Магнітні вимірювання виконували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кавітандні циклодекстринові карбони

Особливістю циклодекстринів, як сировини для отримання активованого вуглецю, є сильне спінювання при нагріванні в результаті процесів дегідратації та виділення діоксиду вуглецю, котре супроводжується багатократним (десятьки разів) збільшенням об'єму, що вимагає особливого режиму піролізу [15]. Тому застосовували наступний режим приготування зразків: нагрівання зі швидкістю 1 °С/хв до 100 °С і витримка для видалення води протягом 2 год., стабілізаційна обробка при температурі 500 °С протягом 5 год., карбонізація при 800 °С протягом 4 год. Отриманим частинкам карбонізату властива порожниста структура. При цьому розміри частинок карбонізату γ -циклодекстрину значно менші, ніж аналогічні β -циклодекстрину, і порожнини у них менші (рис. 2). Рентгеноспектральний аналіз показав практично чисто карбонову фазу отриманого продукту.

Хімічна КОН-активація при температурі 800 °С упродовж 2 годин призводить до значного зменшення частинок активованого вугілля порівняно з вихідними.

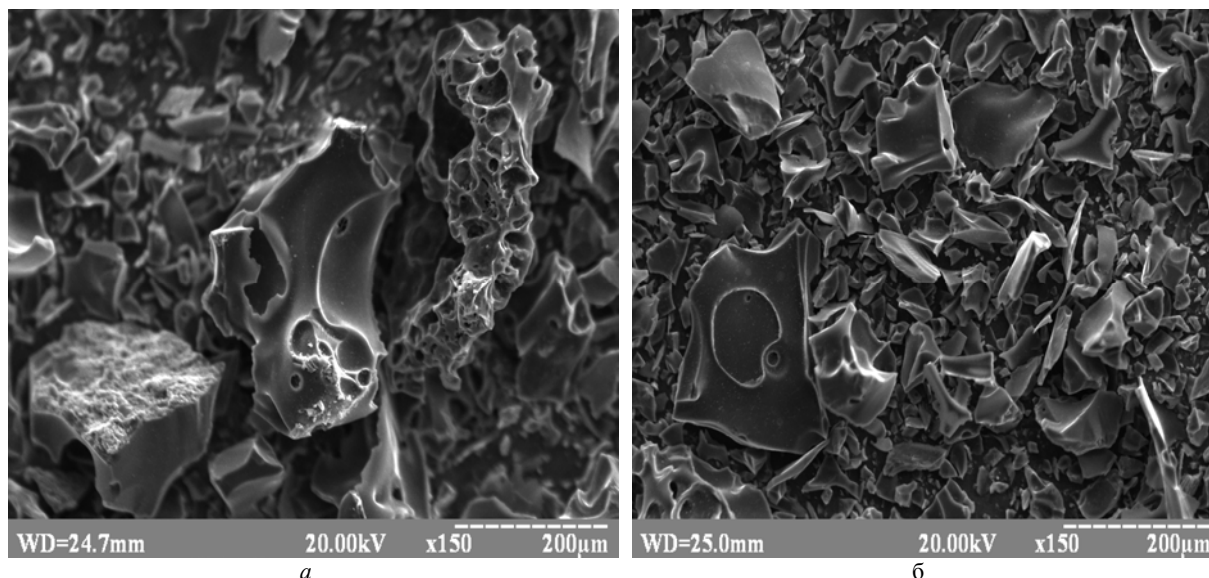


Рис. 2. Електронімікроскопічне зображення нанопористого карбону, отриманого активаційною карбонізацією β -циклодекстрину (а) та γ -циклодекстрину (б)

Дані прецизійної порометрії, опрацьовані методом DFT свідчать про бімодальну пористу структуру синтезованих карбонізацій з максимумами в розподілі пор за їхніми діаметрами в околі 1,3 та 4,3 нм (рис. 3). Загальна питома площа активної поверхні ($S_{\text{акт}}$) β -циклодекстринового карбонізату порядку 72 м²/г. Активація водяною парою забезпечує питому ємність ~ 50 Ф/г в симетричній конфігурації. Після КОН-модифікації вона в даній геометрії вимірів зростає до 158 Ф/г, а у від'ємній області потенціалів – від 101 до 203 Ф/г. Для γ -циклодекстринового карбону з практично “ідеальними” гальваностатичними циклами “заряд – розряд” (рис. 4) остання величина має дещо менше значення – 162 Ф/г. Порівнюючи це значення з питомою площею поверхні знаходимо, що диференціальна ємність даного вуглецю складає ~ 22 мкФ/см². За наявними літературними даними [16] ця величина є вищою від відповідного параметру більшості відомих видів активованого вугілля, що використовуються в суперконденсаторах. Фізична причина цього найімовірніше зумовлена тим, що в такому матеріалі є висока густина станів на рівні Фермі, яка сприяє екрануванню адсорбованих зарядів, що формують подвійний електричний шар (ПЕШ). Неочікуваним фактом стало те, що ультразвукове опромінення також значно (~ 5 разів) збільшує площу активної поверхні і більш суттєвіше навіть ніж КОН-модифікація розширює об'єм мезопор. Для обидвох матеріалів виявлений однотипний – ємнісний характер кінетики накопичення енергії на межі їх розділу з електролітом.

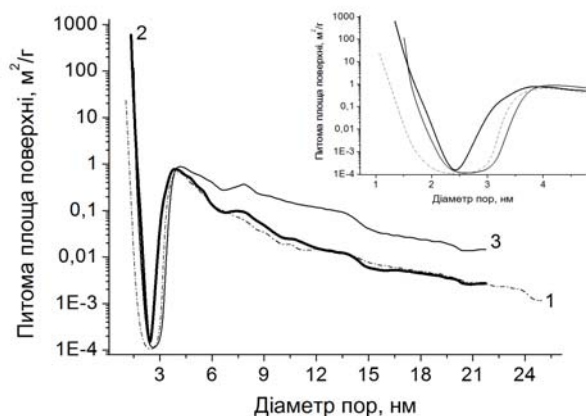


Рис. 3. Розподіл площі пор за їхнім діаметром β -циклодекстринового карбону:

1 – до КОН-модифікації, 2 – після КОН-модифікації, 3 - після ультразвукового опромінення

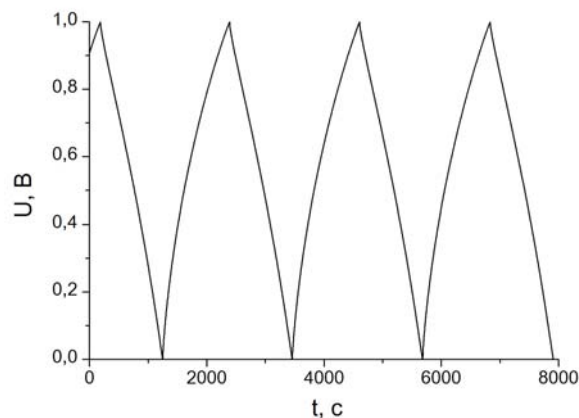


Рис. 4. Гальваностатичні цикли “заряд-розряд” для кавітандного карбону, синтезованого з γ -циклодекстрину

Кавітатні циклодекстринові карбони

За загальною технологічною схемою кавітатні карбони синтезуються шляхом “pre”-модифікації вихідного кавітандного ансамблю гостьовим контентом з наступними активаційною карбонізацією та “post”-хімічною (фізичною) модифікаціями. Використовуючи здатність β -циклодекстрину до молекулярного розпізнавання фероцену (FC) [17], який відомий, як один з найбільш електрохімічно зворотніх електродних матеріалів, нами насамперед цей кавітат був підданий активаційній карбонізації за тими ж режимами, що і β -циклодекстрину. Оскільки фероцен нерозчинний у воді, метод співкристалізації з водного розчину, котрий широко застосовується з водорозчинними сполуками, не може бути застосований. Для отримання комплексів “господар-гість” використовували метод прямого додавання тонких фероценових кристалів до водного розчину β - і γ -CD при температурі 60°C з перемішуванням та наступним випаровуванням [18]. Комплекси є стехіометричними і мають співвідношення господаря і гостя для β - і γ -CD – 1:1. Внаслідок самоорганізації можуть формуватися супрамолекулярні ансамблі за типом молекулярного намиста, ланка якого показана на вставці до рис. 5.

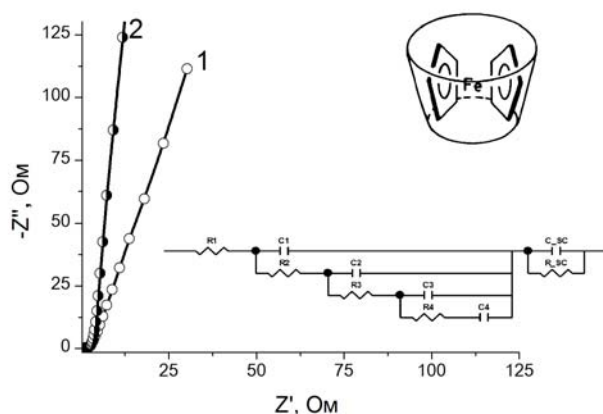


Рис. 5. Діаграми Найквіста для карбону, синтезованого з γ -CD (1) та γ -CD <FC> (2)

На вставках – ланка молекулярного намиста з γ -CD <FC> [18] та заступна електрична схема

накопичення енергії, добре моделюється еквівалентною електричною схемою де Леві, яка модифікована, у відповідності до підходу Войта, послідовним приєднанням паралельної $R_{sc}C_{sc}$ – ланки (вставка до рис. 5). Тут R_{sc} і C_{sc} – відповідно опір і ємність області просторового заряду.

Добре відомо, що β -циклодекстрин утворює комплекси включення “господар-гість” і з молекулярним йодом [19], в яких йод існує в полімолекулярній формі. Висока електронна густина усередині порожнини β -CD може активувати електрони молекул “гостей”, що призводить до зміни спектральних властивостей як включених молекул, так і самих β -CD. Комплексоутворення з β -CD може помітно змінювати початковий спектр поглинання молекул. Це означає, що при використанні такого кавітатного комплексу в процесі активаційної карбонізації матимемо ситуацію, при якій карбонізується прекурсор зі зміненою електронною структурою порівняно з вихідним рецептором (без субстрату). Очевидно, що і синтезований карбон матиме інші властивості. І дійсно, як було нами встановлено в [20], для сульфат-залізного субстрату зафіксоване зростання питомої ємності більш як на 50%. У нашому випадку поліїодистого субстрату зростання ємності для відповідного нанопористого карбону (після аналогічної “post”-модифікації) є меншим і складає ~10%. Проте він набуває неординарних неочікуваних властивостей – його межа з 30%-водним розчином електроліту проявляє високу фоточутливість.

Фоточутливість супрамолекулярних карбонів. Фотоваріоністри.

На рис. 6 наведені діаграми Найквіста і зміна ємності симетричної системи з супрамолекулярно “pre-post” модифікованим нанопористим карбоном (КНК): КНК||30%КОН(H₂O)||КНК при освітленні як інтегральним, так і монохроматичним світлом від світлодіодів однакової інтенсивності. Тут цікаво зазначити, що без КОН-модифікації дана система характеризується ще вищою фоточутливістю: питома ємність на світлі зростає більш як в 4 рази. Однак в цьому разі годографи імпедансу вказують скоріше на псевдоємнісний механізм накопичення енергії, ніж на ємнісний (рис. 7). В результаті, в останній ланці модифікованої схеми де Леві (вставка до рис. 5) конденсатор C_4 необхідно замінити елементом закритого Варбургу (W_s). Це є своєрідний сонячний суперконденсатор, що характеризується цікавою кінетикою, для якої властивий дифузійний контроль.

Механізм гігантського зростання ємності при освітленні може бути зрозумілим з наступної моделі. При сильно розвиненій поверхні матеріалу можемо зустрітися з двома випадками: 1) фрагменти матеріалу між порожнинами є ще достатньо великі, щоб не враховувати квантоворозмірні ефекти; 2) фрагменти матеріалу де-

факто стають 2-, 1- чи 0-вимірними об'єктами. У кожному з цих випадків при заряджанні такого матеріалу ми можемо мати справу з ситуацією, коли кількість заряду, який знаходиться на активній поверхні, є більша, ніж може бути ефективно зекранована вільними носіями матеріалу. Це приводить до зростання довжини екранування λ , відповідно, до зростання ефективної відстані між зарядами з обох сторін активної поверхні і зменшення геометричної ємності матеріалу. Іншими словами, ми матимемо справу з шунтуючою квантовою ємністю. Хоча у першому і другому випадку природа описаного явища та сама, а саме: зменшення густини станів порівняно з неперервним середовищем, однак спосіб теоретичного опису дещо інший. Розглянемо спочатку загальні формули, а потім кожен з випадків окремо.

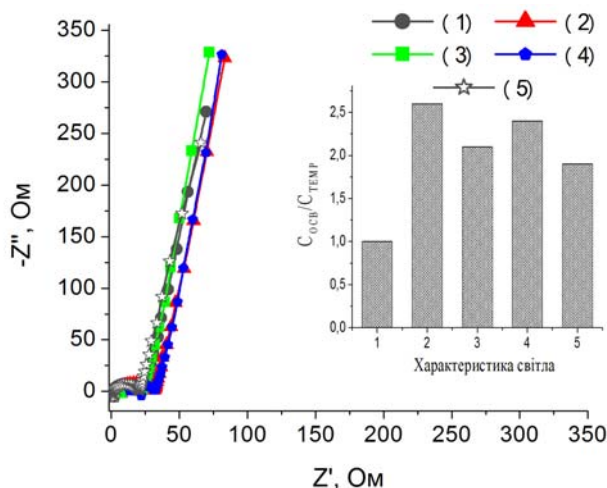


Рис. 6. Діаграми Найквіста для карбону, синтезованого з β -CD $\langle J_2 \rangle$ в темряві (1) та при освітленні однакової інтенсивності червоним (2), зеленим (3), синім (4) та інтегральним світлом (5)

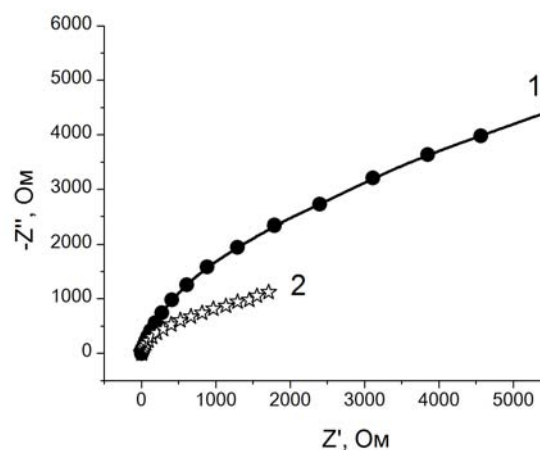


Рис. 7. Діаграми Найквіста, побудовані для вимірів в темряві (1) та при освітленні (2)

Приріст енергії подвійного шару при додаванні елементарного заряду матиме вигляд:

$$e\delta V = \frac{e^2 d}{\epsilon \epsilon_0} \delta n + \delta \mu, \quad (1)$$

де перший доданок відображає збільшення енергії, пов'язаної з геометричною ємністю подвійного шару, а другий, – зміна хімпотенціалу, – пов'язаний з внеском в енергію від квантової ємності, δn – зміна концентрації заряду на активній поверхні.

Величину $\delta \mu$ можемо записати так:

$$\delta \mu = \frac{\partial \mu}{\partial n} \delta n. \quad (2)$$

Тоді

$$e\delta V = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0} (d + \lambda) \delta n, \quad (3)$$

де довжина екранування λ рівна:

$$\lambda = \frac{1}{e^2} \frac{\partial \mu}{\partial n}. \quad (4)$$

І остаточно

$$C = \frac{Se\delta n}{\delta V} = \frac{S}{\epsilon_0 \epsilon (d + \lambda)}. \quad (5)$$

Випадок, коли немає необхідності враховувати квантово-розмірні ефекти також розбивається на два, в залежності від концентрації електронів у зоні провідності матеріалу. Розглянемо випадок низької концентрації електронів в зоні провідності. Тоді ми маємо справу з класичним електронним газом, оскільки температура

виродження $T_0 = \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{2}{3}}$ буде низькою. Хімпотенціал класичного електронного газу має вигляд:

$$\mu = kT \left[n \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{2}{3}} \right]. \quad (6)$$

Тоді

$$\lambda = \frac{kT}{e^2 n} = \frac{kT}{e^2 \alpha n_0}. \quad (7)$$

Під концентрацією n ми розуміємо $n = \alpha n_0$, де n_0 – це концентрація електронів у зоні провідності непористого матеріалу, а $\alpha < 1$ – це феноменологічний коефіцієнт, пропорційний до величини одиниці мінус пористість матеріалу.

Таким чином, наявність пор зменшує концентрацію електронів і збільшує довжину екранування, що веде до зменшення сумарної ємності матеріалу.

У випадку високої концентрації електронів, коли температура виродження є високою, ми будемо мати справу з виродженим електронним газом, для якого хімпотенціал має вигляд:

$$\mu = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\hbar^2}{8kTm} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^{-2} + \dots \right]. \quad (8)$$

Використаємо лише перший, ведучий, член розкладу. Тоді, з урахуванням вищесказаного

$$\lambda = \frac{\hbar^2 n^{-\frac{1}{3}}}{12me^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2 (\alpha n_0)^{-\frac{1}{3}}}{12me^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (9)$$

Бачимо, що, як у випадку малих концентрацій, так і у випадку високих, якісно картина залишається тією самою, лише у другому випадку залежність від концентрації і пористості є значно меншою.

При освітленні кількість електронів у зоні провідності зростає, а відповідно довжина екранування повинна зменшуватися і загальна ємність рости. У випадку простої моделі наявності одного домішкового рівня, об'ємну концентрацію електронів у зоні провідності, спричинену впливом світла і температурою, можна знайти з рівняння:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \gamma m \bar{n}_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - \gamma n p + \gamma_l \Phi + \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial x}, \quad (10)$$

яке для стаціонарного випадку:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad j = 0, \quad \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

набуває вигляду

$$\gamma m \bar{n}_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - \gamma n p + \gamma_l \Phi = 0. \quad (12)$$

Звідси

$$n = \frac{\gamma m \bar{n}_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + \gamma_l \Phi}{\gamma p}. \quad (13)$$

У написаних вище формулах використані такі позначення: γ – коефіцієнт рекомбінації, γ_l – коефіцієнт світлової генерації, Φ – світловий потік, \bar{n}_0 – концентрація електронних станів поблизу дна зони провідності, ΔE – відстань домішкового рівня від дна зони провідності, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, E – напруженість електричного поля, q – заряд електрона, ε – діелектрична стала. Отже, величина $\gamma m \bar{n}_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ відповідає за теплову генерацію, $\gamma_l \Phi$ – за світлову, p – концентрація дірок, а m – концентрація електронів на домішковому рівні, $\gamma n p$ – рекомбінаційний член.

Якщо вважати, що у попередніх моделях вже врахований внесок від теплової генерації в концентрацію електронів у зоні провідності, то надлишкова концентрація електронів, спричинена виключно освітленням, матиме вигляд:

$$\Delta n = \frac{\gamma_I \Phi}{\gamma_P}. \quad (14)$$

Тоді у двох попередніх випадках для довжини екранування будемо мати формули:

$$\lambda = \frac{kT}{e^2 n} = \frac{kT}{e^2 \left(\alpha n_0 + \frac{\gamma_I \Phi}{\gamma_P} \right)},$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2 \left(\alpha n_0 + \frac{\gamma_I \Phi}{\gamma_P} \right)^{-\frac{1}{3}}}{12 m e^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (15)$$

чим і пояснюється зменшення довжини екранування (і відповідно збільшення ємності) при освітленні.

Випадок, коли є необхідність враховувати квантово-розмірні ефекти припустимо, що пористий матеріал влаштований так, що поза межами пор він являє собою двовимірну систему. Тоді, як відомо, довжина екранування, без врахування електрон-електронної взаємодії, не залежатиме від концентрації:

$$\lambda = \frac{\pi \hbar^2}{m^* e^2}, \quad (16)$$

де m^* – ефективна маса електрона.

В реальних пористих середовищах ми матимемо ділянки, які будуть об'єктами усіх вимірностей від 3 до 0. Таку систему можна змодельовати феноменологічно ввівши дробову вимірність простору. Розглянемо зараз лише випадок високих концентрацій. Тоді густина станів такого електронного газу матиме вигляд:

$$g(\varepsilon) = 2V_D \frac{\pi^{\frac{D}{2}} (2m)^{\frac{D}{2}} \varepsilon^{\frac{D}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (2\pi\hbar)^D}, \quad (17)$$

де D – це дробова вимірність. Хімпотенціал при нулі температур буде рівним:

$$\mu = \left(\frac{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) (2\pi\hbar)^D D n}{\pi^{\frac{D}{2}} (2m)^{\frac{D}{2}}} \right)^{\frac{2}{D}}, \quad (18)$$

а довжина екранування

$$\lambda = \frac{4\pi\hbar^2 n^{\frac{2}{D}-1}}{m D e^2} \left(\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) D \right)^{\frac{2}{D}}. \quad (19)$$

Вплив світла на довжину екранування матиме вигляд:

$$\lambda = \frac{4\pi\hbar^2 (n + \gamma_I \Phi / \gamma_P)^{\frac{2}{D}-1}}{m D e^2} \left(\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) D \right)^{\frac{2}{D}}. \quad (20)$$

Викладена нами теорія не враховує деформацію країв зон через поверхневі заряди.

Магнітні властивості супрамолекулярних карбонів. Магнетоваріоністори

Цікавим виявився і результат магнітних досліджень синтезованих карбонів. Усі вони в тій чи іншій мірі виявляють феромагнітні властивості (рис. 8, таблиця). Такий стан зумовлюється не стільки атомами вуглецю, скільки структурою пор. Певні дефекти такої структури приводять до різкого асиметричного піку густини станів на рівні Фермі [21]. При цьому остання має бути достатньо високою, що корелює з визначеним високим значенням диференціальної ємності. Очевидно, цікаво дізнатися чи впливає наявність магнітного моменту в нанопористому карбоні на параметри ємнісного накопичення енергії на межі його розділу з електролітом. Для відповіді на це питання комірки симетричної конфігурації з електродами на основі карбонів, синтезованих з γ -CD та γ -CD<FC> (див. таблицю) вимірювалися за нормальних умов та в постійному магнітному полі

напруженістю 2,75 кОе. Виявилося, що для першого карбону у магнітному полі ємність не міняється, а для другого – зростає на 10 %, що є в межах похибки експерименту.

Однак суттєві зміни в магнітному полі виявляє кінетика процесу накопичення заряду (рис. 9) і, відповідно, реактансні параметри, зокрема, тангенс кута електричних втрат. Саме в цьому сенсі можна говорити про магнетоваріоністори, тим більше, що сьогодні наявні прецизійні електронні схеми вимірювання реактансних параметрів.

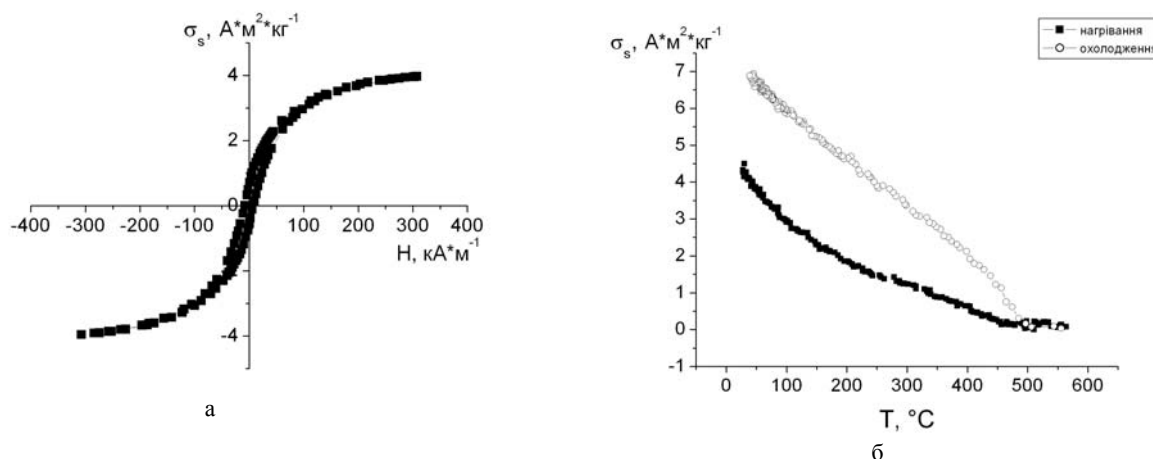


Рис. 8. Петля гістерезису вуглецю, отриманого піролізом γ -циклодекстрину при 800 $^{\circ}C$ (а) та температурна залежність його питомої намагніченості насичення

Таблиця

Результати магнітних досліджень синтезованих карбонів

| №п/п | Зразок | Маса, г | $\sigma_s, A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ | Коерцитивна сила, $kA \cdot m^{-1}$ |
|------|------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. | β -CD | 0,43 | 1,0 | 8 |
| 2. | γ - CD | 0,41 | 4,5 | 8 |
| 3 | β -CD<фероцен> | 0,31 | 0,6 | 8 |
| 4. | γ - CD<фероцен> | 0,31 | 3,6 | 16 |

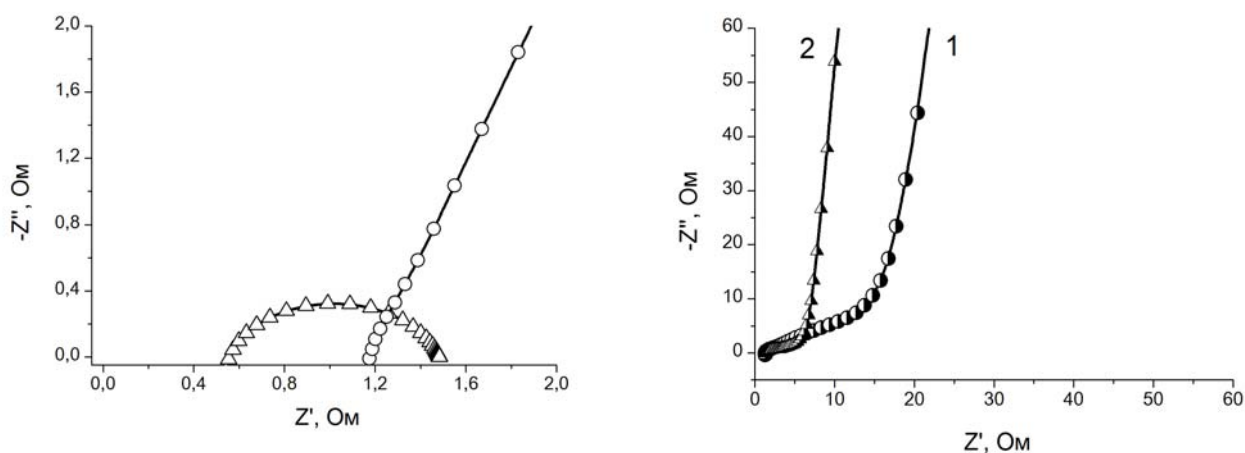


Рис. 9. Діаграми Найквіста для карбонів, синтезованих з γ -CD (ліворуч) та γ -CD <FC> (праворуч), побудовані для вимірів за нормальних умов (1) та в постійному магнітному полі напруженості 2,75 кОе (2)

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано “кавітандне” вугілля володіє бімодальною пористою структурою з максимумами в розподілі пор за їхніми діаметрами в околі 1,3 та 4,3 нм. Загальна питома площа активної поверхні ($S_{акт}$) β -циклодекстринового карбонізату порядку 72 m^2/g . Активація водяною парою забезпечує питому ємність ~ 50 Ф/г в симетричній конфігурації. Після КОН-модифікації вона в даній геометрії вимірів зростає до 158 Ф/г, а у від’ємній області потенціалів – від 101 до 203 Ф/г.

2. Для γ -циклодекстринового карбону з практично “ідеальними” гальваностатичними циклами “заряд-розряд” диференціальна ємність складає ~ 22 мкФ/см², що є вищим від відповідного параметру більшості відомих видів активованого вугілля, що застосовуються в суперконденсаторах.






3. Для кавітатного карбону, синтезованого з β -CD<фероцен> питома ємність у від’ємній області потенціалів досягає 145 Ф/г при кулонівській ефективності ~ 99 %. Для кавітатного карбону, синтезованого з γ -CD<фероцен> питома ємність падає у два рази, що найімовірніше пов’язано з різною комплементарністю фероцену до обидвох матриць.

4. У випадку поліойдистого субстрату у β -CD зростання ємності для відповідного нанопористого карбону (після аналогічної “post”-модифікації) складає ~ 10 %, набуваючи неординарних властивостей – його межа з 30%-водним розчином електроліту проявляє високу фоточутливість.

5. До КОН-модифікації даний кавітатний карбон характеризується ще вищою фоточутливістю: питома ємність на світлі зростає більш як в 4 рази, це пов’язано із збільшенням вкладу поверхневих станів у ємність області просторового заряду твердої фази.

6. Синтезовані кавітандні і кавітатні нанопористі карбони володіють феромагнітними властивостями. Суперконденсатори на їх основі можуть служити давачами слабого магнітного поля за кімнатних температур, формуючи новий клас пристроїв – магнетоваріоністорів.

ORCID IDs

I.I. Grygorchak  <https://orcid.org/0000-0003-3023-0803>, A.K. Borisyuk  <http://orcid.org/0000-0002-7674-4917>,
R.Ya. Shvets  <https://orcid.org/0000-0002-4887-3105>, D.V. Matulka  <https://orcid.org/0000-0002-7065-4873>,
O.I. Grygorchak  <https://orcid.org/0000-0003-0668-1903>

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, (Plenum Publishing, New York, 1999), p. 698.
- [2]. J.P. Zheng, in: *Proceedings of the 14th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices*, (Deerfield Beach, Florida, USA, 2004), pp. 142-154.
- [3]. J.P. Zheng, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. **142**(1), L6-L8 (1995).
- [4]. D.A. McKeown, P.L. Hagans, L.P.L. Carette, A.E. Russell, K.E. Swider and D.R. Rolison, J. Phys. Chem. B. **103**(23), 4825-4832 (1999).
- [5]. B.E. Conway, H.A. Andreas, W.G. Pell in: *Proceedings of the 14th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices*, (Deerfield Beach, Florida, USA, 2004), pp. 155-176.
- [6]. B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Micov M.M. and Yu.O. Kulyk, *Electrochimica Acta*, **52**, 6604-6610 (2007).
- [7]. B.Ya. Venhryn, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, B.P. Bakhmatyuk and S.I. Mudry, *Ultrasonic Sonochemistry*, **20**, 1302-1307 (2013).
- [8]. B.Ya. Venhryn, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry and O.V. Balaban, *Archives of Materials Science and Engineering*, **52**, 18-22 (2011).
- [9]. K.D. Tovstjuk, I.I. Grigortchak, Z.D. Kovalyuk, I.D. Kozmik, V.V. Netyaga and B.P. Bahmatyuk, *Int. Appl. No PST/US92/09245* (13 May, 1993).
- [10]. J.-M. Len, *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. [Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives]*, (Novosibirsk, Science, 1998), p. 333. (in Russian)
- [11]. D.V. Steed, J.L. Etwood, *Супрамолекулярная химия. В двух томах. [Supramolecular chemistry. In two volumes]*, (Moscow: Akademkniga, 2007). Vol. 1. – p. 480, Vol. 2. – p. 416, (in Russian)
- [12]. Z.B. Stoyunov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoyunov and V.V. Elkin, *Электрохимический импеданс. [Electrochemical impedance]*, (Moscow, Science, 1991), p. 336. (in Russian)
- [13]. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application*. (Canada, Wiley interscience, 2005), p. 585.
- [14]. A.I. Kondyr, A.K. Borisyuk, I.P. Pazdrii and S.G. Shvachko, *Vibration in engineering and technology*. **34**(2), 41-43 (2004). (in Ukrainian)
- [15]. H.C. Wang, B.L. Li, J.T. Li, B. Zhang and Z.X. Wan, *Applied Surface Science*. **257**, 4325-4330 (2011).
- [16]. G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota and E. Frackowiak, *Electrochimica Acta*. **50**(5), 1197-1206 (2005).
- [17]. A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **10**, 645-646 (1984).
- [18]. A. Harada, K. Saeki and S. Takahashi, *Organometallics*. **8**, 730-733 (1989).
- [19]. M.O. Polumbrik, Ye.O. Kotlyar, H.V. Omelchenko, M.M. Polumbrik and V.M. Pasichny, *Food Science and Technology*. **10**(3), 45-49 (2016). (in Ukrainian)
- [20]. I.I. Grygorchak, A.K. Borisyuk, R.Ya. Shvets, F.O. Ivashchyshyn, N.T. Pokladok, V.I. Baluk, Yu.O. Kulyk, B.I. Rachi, R.P. Lisovski and Yu.I. Sementsov, *Physical surface engineering*. **12**(3), 412-427 (2014). (in Ukrainian)
- [21]. T.L. Makarova, *Semiconductors*. **38**(6), 615-638 (2004). (in Russian)

PACS: 05.40.-a, 02.50.Ey, 68.43.Jk, 66.30.J-

DIFFUSION TEMPERATURE DEPENDENCE IN TILTED PERIODIC POTENTIALS RANGING FROM UNDERDAMPED SYSTEMS TO OVERDAMPED SYSTEMS

 I.G. Marchenko^{1,2*},  I.I. Marchenko³,  V.I. Tkachenko^{1,2}

¹National Science Center „Kharkov Institute of Physics and Technology”

1 Akademicheskaya Street, Kharkov 61108 Ukraine

²V.N. Karazin Kharkov National University

4 Svobody Square, Kharkov 61022 Ukraine

³NTU “Kharkov Polytechnic Institute”

2 Kirpicheva St., Kharkov, 61002, Ukraine

*E-mail: march@kipt.kharkov.ua

Received 25 October 2018, accepted 16 November 2018

Recently, both the experimental data and the data of theoretical research appeared stating that the diffusion coefficient shows nonmonotonic behavior with temperature. The motion of Brownian particles in the space periodic structures is an example of the systems with abnormal temperature dependence of the diffusion. The aim of the work was to study the change in the temperature dependence of the diffusion coefficient with a change in friction, both in underdamp and overdamped systems. This scientific paper studies the diffusion of particles in tilted spatial-periodic potentials in a wide temperature range. It is shown that in both underdamped and overdamped systems, the diffusion coefficient reaches a maximum value for a certain value of an external force, the value of which depends on the value of the friction coefficient. However, in systems with low and high friction, the temperature dependence of the diffusion coefficient differs. It was established that the systems with a low friction level γ' show temperature abnormal diffusion (TAD) at which the diffusion coefficient D is increased with a decrease in temperature. At the same time, the diffusion is enhanced at high γ values with the rise in temperature. This scientific paper studies the transition procedure from the exponential dependence of TAD to the ordinary power temperature dependence with an increase in γ' . It was shown that the energy hump that separates “running” solutions and “localized” solutions is decreased with an increase in the friction coefficient and it vanishes at $\gamma' \rightarrow 2$. Simultaneously with a decrease in ϵ , the temperature interval of the TAD also narrows. It was established that the temperature-limited TAD domain appears in the region of intermediate values of the friction coefficient. In a specified force range the diffusion coefficient is first increased with a decrease in temperature and then it begins to decrease again. The diagrams of existence of such domains have been constructed. The results obtained opens up prospects for the creation of new technologies for managing diffusion processes. This is of great importance for the production of nanomaterials with a given structure, the creation of surface nanostructures, etc.

KEY WORDS: diffusion, computer simulation, periodic structures, Langevin equation, time-periodic fields

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИФУЗІЇ У ПОХИЛИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ: ВІД НЕДОДЕМПФІРОВАНИХ СИСТЕМ ДО ПЕРЕДЕМПФІРОВАНИХ

I.G. Марченко^{1,2}, I.I. Марченко³, V.I. Ткаченко

¹Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна

²Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

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

³НТУ «Харківський політехнічний інститут»

вул. Кіріпичева 2, м. Харків 61002, Україна

Останнім часом з'явилися як експериментальні дані, так і теоретичні дослідження, в яких коефіцієнт дифузії поводить ся немонотонно з температурою. Одним із прикладів систем з аномальною температурною залежністю дифузії є рух броунівських часток в просторово-періодичних структурах. Метою роботи було дослідження зміни температурної залежності коефіцієнта дифузії зі зміною тертя, як в недодемпфированих, так і передемпфированих системах. У роботі досліджена дифузія частинок у похилих просторово-періодичних потенціалах у широкому діапазоні температур. Показано, що як в недодемпфированих, так і в передемпфированих системах, коефіцієнт дифузії досягає максимального значення при певному значенні зовнішньої сили, величина якої залежить від величини коефіцієнта тертя. Однак в системах з малим і великим тертям температурна залежність коефіцієнта дифузії відрізняється. Показано, що у системах з малим рівнем тертя γ' спостерігається температурно-аномальна дифузія (ТАД), при якій коефіцієнт дифузії зростає із зменшенням температури. У той же час при великих значеннях γ' дифузія посилюється із зростанням температури. У роботі досліджено яким чином відбувається перехід від експоненціальної залежності ТАД до звичайної степенної температурної залежності із зростанням γ' . Показано, що із збільшенням коефіцієнту тертя енергетичний бар'єр ϵ , що розділяє “локалізовані” та “бігучі” рішення зменшується, зникаючи при $\gamma' \rightarrow 2$. Одночасно із зменшенням ϵ також відбувається звуження температурного інтервалу температурно-аномальної дифузії. Встановлено, що при проміжних значеннях коефіцієнту тертя виникає область температурно обмеженої ТАД. У деякому інтервалі сил коефіцієнт дифузії спочатку зростає із зменшенням температури, а потім знову починає падати. Побудовані діаграми існування таких областей. Отримані результати відкривають перспективи створення нових технологій керування процесами дифузії. Це має велике значення для отримання наноматеріалів із заданою структурою, створення поверхневих наноструктур та ін.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: дифузія, комп'ютерне моделювання, броунівський рух, періодичні структури, рівняння Ланжевена

© Marchenko I.G., Marchenko I.I., Tkachenko V.I., 2018

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИИ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ НАКЛОННЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ:
ОТ НЕДОДЕМПФИРОВАННЫХ СИСТЕМ К ПЕРЕДЕМПФИРОВАННЫМ****И.Г. Марченко^{1,2}, И.И. Марченко³, В.И. Ткаченко^{1,2}**¹*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»**ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина*²*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**пл. Свободы 4, г. Харьков, 61022, Украина*³*НТУ «Харьковский политехнический институт»**ул. Кирпичева 2, г. Харьков 61002, Украина*

В последнее время появились как экспериментальные данные, так и теоретические исследования, в которых коэффициент диффузии ведет себя немонотонно с температурой. Одним из примеров систем с аномальной температурной зависимостью диффузии является движение броуновских частиц в пространственно-периодических структурах. Целью работы было исследование изменения температурной зависимости коэффициента диффузии с изменением трения, как в недодемпфированных, так и передемпфированных системах. В работе изучена диффузия частиц в наклонных пространственно-периодических потенциалах в широком диапазоне температур. Показано, что как в недодемпфированных, так и в передемпфированных системах, коэффициент диффузии достигает максимального значения при определенном значении внешней силы, величина которой зависит от величины коэффициента трения. Однако в системах с малым и большим трением температурная зависимость коэффициента диффузии различается. Показано, что в системах с малым уровнем трения γ' наблюдается температурно-аномальная диффузия (ТАД) при которой коэффициент диффузии D возрастает с понижением температуры. В то же время при больших значениях γ' диффузия усиливается с ростом температуры. В работе исследовано, каким образом с ростом γ' осуществляется переход от экспоненциальной зависимости ТАД к обычной степенной температурной зависимости. Показано, что с увеличением коэффициента трения энергетический барьер ε , разделяющий “бегущие” и “локализованные” решения, уменьшается, исчезая при $\gamma' \rightarrow 2$. Одновременно с уменьшением ε также происходит сужение температурного интервала температурно-аномальной диффузии. Установлено, что при промежуточных значениях коэффициента трения возникает область температурно-ограниченной ТАД. В некотором интервале сил коэффициент диффузии сначала возрастает с уменьшением температуры, а затем снова начинает падать. Построены диаграммы существования таких областей. Полученные результаты открывают перспективы создания новых технологий управления процессами диффузии. Это имеет большое значение для получения наноматериалов с заданной структурой, создания поверхностных наноструктур и пр.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диффузия, компьютерное моделирование, броуновское движение, периодические структуры, уравнения Ланжевена.

Наше интуитивное представление о диффузии говорит нам, что с увеличением температуры диффузия растет. Вместе с тем это утверждение несправедливо для систем, далеких от равновесия. В последнее время появились как экспериментальные данные, так и теоретические исследования, в которых коэффициент диффузии ведет себя немонотонно с температурой [1-17]. Одним из примеров систем с аномальной температурной зависимостью диффузии является движение броуновских частиц в пространственно-периодических структурах. Решение задачи о движении таких частиц связано с широким кругом вопросов физики, химии и биологии. Это не только классическая диффузия в кристаллах, но и электропроводность в контактах Джозефсона, распространение волн зарядовой плотности, проницаемость мембран, процессы в суперионных проводниках и многое другое [18].

При теоретическом рассмотрении задачи диффузии броуновских частиц в вязкой среде с безразмерным коэффициентом трения γ' обычно рассматривают два предельных случая: случай недодемпфированного движения ($\gamma' \ll 1$) и передемпфированного движения ($\gamma' \gg 1$). Транспорт и диффузия частиц в периодическом потенциале впервые систематически был исследован Х. Рисkenом [19-24], как для случая недодемпфированного, так и для передемпфированного движения. Было показано, что для недодемпфированного случая важным в поведении ансамбля частиц является возникновение “локализованных” и “бегущих” решений. При внешней силе F превышающей критическое значение F_{cr} возникает бифуркация и вместо одного решения, возникает два: так называемые “локализованное” и “бегущее” решения. Обобщение результатов работ [19-24] можно найти в монографии [18]. Х. Рисkenом были получены функции распределения частиц и выражения для мобильности частиц. В то же время поведение коэффициента диффузии не было исследовано, что в определенной мере связано с плохой применимостью используемых автором аналитических методов решения уравнения Фокера–Планка к системам с малой диссипацией из-за слабой сходимости решения. Альтернативным способом изучения процессов диффузии частиц является прямое численное моделирование движения частиц с помощью стохастических уравнений Ланжевена. Диффузия в периодических наклонных потенциалах систематически исследовались Ф. Марчезони и др. в одной из первых работ по численному решению этих уравнений [25-26]. Ими был установлен существенный рост пространственной диффузии частиц в системах с малой диссипацией вблизи критической силы, вызванный переходом частиц из “локализованного” в “бегущее” решение. Дальнейшее изучение диффузии под воздействием постоянной силы было связано с работами группы К. Линденберг [27-30]. Было установлено существование особенности в температурной зависимости диффузии для недодемпфированных систем. В работе [30] впервые было показано, что в наклонных периодических потенциалах коэффициент диффузии D ведет себя аномальным образом. При некотором значении силы он рос с понижением температуры. В работах [31-32]

было показано, что в недодемпфированных системах диффузия возрастает с понижением температуры экспоненциальным образом: $D_{\max} \propto \exp(\varepsilon/kT)$ в определенном интервале приложенных внешних сил. Это явление авторы назвали температурно-аномальной диффузией (ТАД) [33-34]. Феномен ТАД связан со слабым нарушением эргодичности в таких системах, поскольку время корреляции экспоненциально стремится к бесконечности при $T \rightarrow 0$. С падением температуры переход частиц из “бегущих” в “локализованные” решения и обратно происходит с меньшей частотой. Вследствие этого длина “скачков” броуновских частиц увеличивается. В работе [33] была построена феноменологическая модель, объясняющая такое поведение частиц.

С другой стороны, в случае передемпфированных систем, движение частиц в синусоидальном потенциале не демонстрирует аномальной температурной зависимости. Для передемпфированного случая Риман и соавторы [35] показали, что максимальное усиление диффузии происходит при некоторой критической силе. Им аналитически было показано, что с температурой максимальный коэффициент диффузии в синусоидальном потенциале растет, как $D_{\max} \propto T^{1/3}$. То есть при больших γ температурная зависимость не демонстрирует аномальности. Однако неясно, каким образом функциональная зависимость D_{\max} для синусоидального потенциала изменяется с аномальной ($D_{\max} \sim \exp(\varepsilon/kT)$) на нормальную температурную зависимость ($D_{\max} \propto T^{1/3}$).

Целью работы было исследование изменения температурной зависимости коэффициента диффузии с изменением трения, как в недодемпфированных, так и передемпфированных системах. Для этого в первой части работы мы изучим изменение $D(T)$ для недодемпфированных систем с $\gamma < 0,03$. Во второй части мы проанализируем температурную зависимость диффузии для значений $\gamma > 2$. В третьей части мы рассмотрим переходные значения $0.1 < \gamma < 2$, и исследуем как изменяется температурная зависимость диффузии с ростом γ . В заключении работы мы проанализируем как изменяется ширина интервала сил в котором наблюдается ТАД с ростом γ , а так же установим предельное значение γ , при котором наблюдается ТАД.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Движение броуновских частиц в наклонном периодическом потенциале описывалось уравнением Ланжевена:

$$m \ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x} U(x) - \gamma \dot{x} + F + \xi(t), \quad (1)$$

где t - время, x - координата частицы в одномерной решетке, m - ее масса, γ - коэффициент трения, F - действующая на частицу постоянная сила, задающая наклон потенциала. Точка сверху означает дифференцирование по времени. Член $\xi(t)$ описывает термические флуктуации. Шум является белым гауссовым и соответственно для термических флуктуаций выполняется соотношение:

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2\gamma kT \delta(t - t'), \quad (2)$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура.

Потенциальная энергия частицы U была равна:

$$U(x) = -\frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right), \quad (3)$$

где a - период одномерной решетки, а U_0 - высота потенциального барьера.

На движущуюся частицу, помимо постоянной внешней силы, действует пространственно-периодическая сила F_{lat} :

$$F_{lat} = -\frac{\partial U}{\partial x} = F_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right). \quad (4)$$

Величина $F_0 = \frac{\pi}{a} U_0$, называется критической силой [36-37]. Она соответствует минимальной силе, необходимой для преодоления в вязкой среде энергетического барьера, разделяющего два соседних положения частицы на решетке. Параметры используемого пространственно-периодического потенциала были теми же, что и в работах [20-22,38]: $U_0 = 0,08$ эВ, $a = 2,0$ Å. Масса частиц соответствовала массе водорода и была равна 1 атомной единице массы.

Стохастические уравнения (1)-(2) для каждой частицы решались численно с шагом по времени, составляющим менее 0.01 периода собственных колебаний $\tau_0 = a(2m/U_0)^{1/2}$. Статистическое усреднение проводилось по ансамблю с количеством частиц не менее $N = 5 \cdot 10^4$. Для проверки полученных результатов отдельные вычисления проводились с $N = 5 \cdot 10^6$. Начальные условия задавались следующим образом. Частица помещалась в начале координат и ей случайным образом сообщалась скорость, имеющая Максвелловское распределение по температуре. Для достижения равновесной функции распределения частиц, как по скоростям, так и по координатам, проводилась термализация системы в течение 10^4 временных шагов. Как показали расчеты, после этого времени распределение ансамбля частиц, как по координатам, так и по скоростям не менялось. В процессе термализации частицы могли совершать скачок в соседние элементарные ячейки одномерной решетки. Для того чтобы диффузия частиц происходила из начала координат, такие частицы перемещались в первую элементарную ячейку путем трансляции на целое количество постоянных решетки.

При анализе результатов моделирования удобно перейти к безразмерным величинам. Наиболее часто используются безразмерные величины, введенные Х. Рисkenом [18], при которых уравнение (1) принимает максимально простой вид:

$$\ddot{x} = -\sin x - \gamma' \dot{x} + F + \xi(t), \quad (5)$$

При этом выборе единиц высота энергетического барьера $U_0 = 2$, пространственный период потенциала $a = 2\pi$ и масса частиц $m = 1$. Период собственных малых колебаний равен $\tau_0' = 2\pi$. В этой системе единиц коэффициент трения γ' связан с γ следующим образом:

$$\gamma' = \gamma \frac{\tau_0}{\tau_0'} \quad (6)$$

Для описания характера колебаний в различных системах обычно вводят коэффициент затухания [39]: $\zeta = \frac{\gamma}{2m\omega_0}$, где ω_0 - частота собственных колебаний. При $0 < \zeta < 1$ колебания называют недодемпфированными, а при $\zeta > 1$ - передемпфированными. В случае $\zeta = 1$ говорят о критическом демпфировании. Для уравнения (5) критическое демпфирование малых колебаний частиц около положения равновесия будет происходить при $\gamma' = 2$. Поэтому далее будем исследовать движение броуновских частиц в двух различных диапазонах: недодемпфированом ($0 < \gamma' < 2$) и передемпфированом ($\gamma' > 2$).

Далее мы также будем использовать безразмерную величину температуры T^* :

$$T^* = \frac{Tk}{U_0} = T'/2, \quad (7)$$

где T' - безразмерная величина температуры, используемая Х. Рисkenом.

Коэффициент диффузии вычислялся по дисперсии σ^2 в распределении ансамбля движущихся частиц при стремлении времени к бесконечности:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} D_{ef}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}{2t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma^2}{2t}, \quad (8)$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю. При каждом расчете коэффициента диффузии определялось время t_{lin} достижения линейной зависимости дисперсии от времени. Коэффициент диффузии определялся по методу наименьших квадратов при времени $t > 100t_{lin}$ путем подгонки коэффициента пропорциональности дисперсии времени.

В работах [20-22] было показано, что в недодемпфированных системах с синусоидальным потенциалом существует интервал значений сил (зона ТАД), зависящий от коэффициента трения, при котором D бесконечно возрастает с понижением температуры. Вместе с тем для периодического воздействия [34] было установлено, что такой рост коэффициента диффузии наблюдается только в ограниченном интервале температур. И. Соколов и Б. Линдер путем численной обработки данных моделирования пришли к выводу, что и при постоянной силе возможно существование ТАД в ограниченном интервале температур [37]. Поэтому для универсальности мы в дальнейшем областью температурно-аномальной диффузии (ТАД) будем называть область параметров (T,F, γ),

в которой частная производная $\frac{\partial D(T, F, \gamma)}{\partial T}$ меньше нуля. Ширину температурного интервала ТАД для фиксированных значениях γ и F обозначим как $\Delta T(F, \gamma) = T_{\max}(F, \gamma) - T_{\min}(F, \gamma)$. Ширину силового интервала, в котором для какой-нибудь температуры $\frac{\partial D(T, F, \gamma)}{\partial T} < 0$ при фиксированном γ обозначим как $\Delta F(\gamma)$.

НЕДОДЕМПФИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ($\gamma' < 0.03$)

Нами было проведено численное моделирование уравнения (1) для различных значений коэффициентов трения и температур. На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов диффузии от силы для низких температур ($T^* < 1$). Величина $D_0 = \pi^2 / \tau_0$, где $\tau_0 = a\sqrt{2m/U_0}$ - период собственных малых колебаний около положения равновесия в потенциальном поле $U(X)$. Три группы графиков, обозначенные цифрами 1–3, соответствуют различным коэффициентам трения. Из вида группы графиков следует, что положение и ширина силового интервала $\Delta F(\gamma')$ линейно уменьшаются с уменьшением γ' . Детальный анализ всех данных показывает, что при этом максимальное значение D линейно растет с уменьшением γ' . Чтобы понять физические причины такого поведения, проанализируем изменение функции распределения частиц по скоростям $n(V)$ с изменением F и γ' . На рис. 2 в качестве примера приведены графики функций $n(V)$ для двух значений сил: $F/F_0 = 0,01$ и $F/F_0 = 0,001$ при различных γ' , которые так же отличались на порядок ($\gamma' = 3 \cdot 10^{-3}$ и $\gamma' = 3 \cdot 10^{-4}$), $V_0 = U_0/m$. Как следует из рис. 2, при использованных значениях F и γ' функции $n(V; F', \gamma')$ совпадают.

Из анализа графиков (рис. 2) и других подобных ему зависимостей $n(V; F, \gamma')$ можно сделать вывод, что при малых γ' функция распределения по скоростям зависит только от отношения F/γ' . Впервые это было отмечено в монографии Х. Рискена (рис. 11.22-11.22а [18]). Из того факта, что $n(V, F, \Gamma) = n(V, F/\Gamma)$, можно получить скейлинговые зависимости для коэффициентов диффузии [33]:

$$D_1(\Gamma_1, F_1)/\Gamma_1 = D_2(\Gamma_2, F_1\Gamma_2/\Gamma_1)/\Gamma_2. \tag{9}$$

На рис. 3 приведены графики зависимости коэффициентов диффузии от действующей силы для различных коэффициентов трения. Моделирование проводилось при трех различных значениях температуры: $T^* = 0,13; 0,19; 0,39$. На рис. 3 область ТАД, в которой коэффициент диффузии растет с понижением температуры, выделен штриховкой. Из представленных графиков следует, что скейлинговое соотношение (10) выполняется с хорошей точностью.

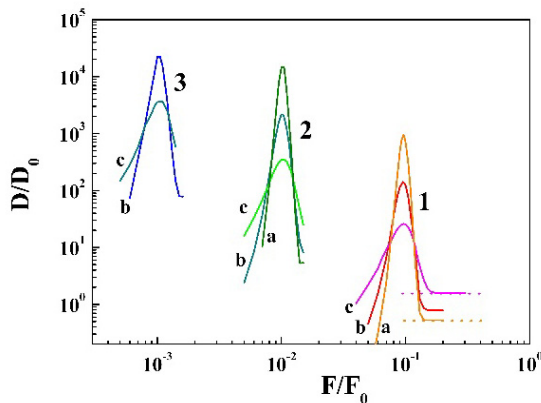


Рис. 1. Зависимости коэффициентов диффузии от действующей силы для различных γ'
 1 – $\gamma' = 3 \cdot 10^{-2}$, 2 – $\gamma' = 3 \cdot 10^{-3}$ 3 – $\gamma' = 3 \cdot 10^{-4}$.
 $D_0 = \pi^2 / \tau_0$. Температуры равны: а – $T' = 0,13$,
 б - $T' = 0,19$, с – $T' = 0,39$.
 Пунктирными линиями показаны коэффициенты диффузии в вязкой среде: $D = kT / \gamma$.

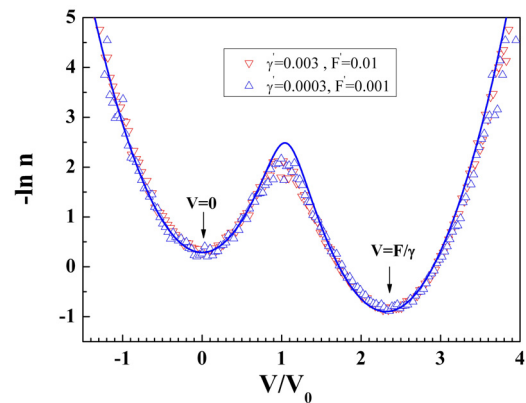


Рис. 2. Функции распределения частиц по скоростям $n(V)$ при значениях силы $F_{\max}(\gamma)$ когда достигается максимум $D(F)$.
 $T' = 0,19$, $\nabla - \gamma' = 3 \cdot 10^{-3}$, $\Delta - \gamma' = 3 \cdot 10^{-4}$. Сплошной линией нанесены расчетные значения $n(V)$, исходя из модели двухъямного потенциала $W(V)$ [32]. Функция имеет минимумы при $V = 0$ и $V = F / \gamma$

Вместо величины скорости $V_0 = (U_0/m)^{1/2}$ на графиках рис. 3 используется значение V_F . Это связано с тем, что под действием силы изменяется величина энергетического барьера, который преодолевают частицы.

Он зависит от наклона потенциального рельефа F . Однако, с изменением γ , интервал сил, ограничивающих область ТАД уменьшался $\propto \gamma$. Соответственно, при стремлении коэффициента трения к нулю величина энергетического барьера стремится к U_0 . Поэтому различия в графиках должно нивелироваться с уменьшением γ . Графики на рис. 3, соответствующие температуре $T^* = 0,19$, показывают, что это действительно так. Кривые, соответствующие $\gamma' = 0,003$ и $\gamma' = 0,0003$, практически совпадают.

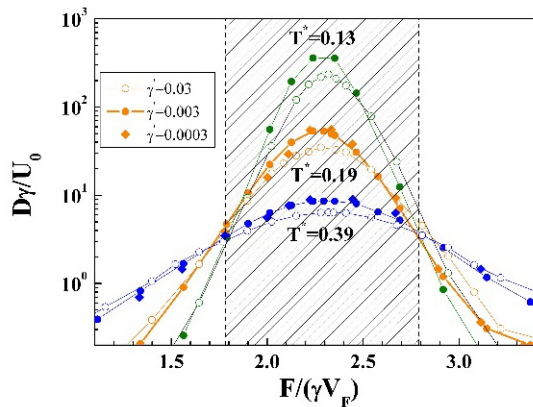


Рис. 3. Зависимость $D\gamma/U_0$ от $F/(\gamma V_F)$ для различных γ' и T^* . Заштрихована область ТАД.

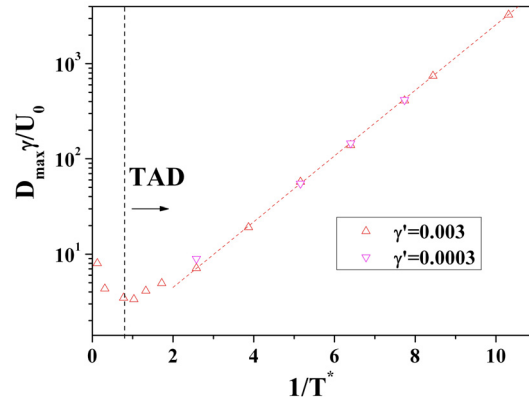


Рис. 4. Зависимость $D_{\max}\gamma/U_0$ от обратной температуры для различных γ . $\nabla - \gamma' = 3 \cdot 10^{-3}$, $\Delta - \gamma' = 3 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии при значении силы F_{\max} , когда достигается максимальное значение $D_{\max}(T)$ для двух малых значений γ' , отличающихся на порядок. Из графиков видно, что скейлинговая зависимость (9) действительно хорошо выполняется для низких значений γ .

Из рис. 4 так же можно определить температурный интервал ТАД для недодемпфированных систем. Очевидно, что при температурах, существенно превышающих величину активационного барьера, влияние структуры становится несущественным. Поэтому движение броуновских частиц можно рассматривать как движение в бесструктурной вязкой среде с трением. В этом случае $D_{\max} \propto T$. Однако при низких температурах, как это видно из рис. 4, $D_{\max} \propto \exp(\varepsilon/(kT))$. В работе [33] были найдены аналитические выражения для коэффициентов диффузии частиц в области ТАД. Было показано, что в пределе низких температур действительно $D_{\max} \propto \exp(\varepsilon/(kT))$.

Изменение функциональной зависимости $D_{\max}(T)$ с аномальной ($D_{\max} \propto \exp(\varepsilon/(kT))$) на нормальную ($D_{\max} \propto T$) происходит при значениях температуры $kT \approx U_0$ ($T^* \approx 1$). Как следует из рисунка $\partial D(T, F_{TAD}, \gamma)/\partial T < 0$ только при $kT/U_0 < 1,2$.

Таким образом, в системах с малым трением ТАД наблюдается при температурах $0 < kT/U_0 < 1,2$ в интервале сил $1,8 < F/(\gamma V_F) < 2,8$.

ПЕРЕДЕМПФИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ($\gamma > 2$)

Для передемпфированных систем инерционные эффекты не важны. При этом уравнение (1) упрощается и принимает вид:

$$\gamma \ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x} U(x) + F + \xi(t). \quad (10)$$

Численно случай передемпфированных систем был изучен в работах Марчезони [25-26]. Аналитическое решение для температурной зависимости диффузии частиц в этих систем было найдено в работе [35]. На рис. 5 приведена типичная зависимость коэффициента диффузии для передемпфированных систем. Как видно из рисунка, максимальное значение коэффициента диффузии D_{\max} наблюдается при $F = F_0$. Рэйманом [35] было показано, что для синусоидального потенциала $D_{\max} \propto T^{1/3}$.

На рис. 6 треугольниками (Δ) приведена полученная численным решением уравнений (10) температурная зависимость D_{\max} для передемпфированных систем. Как видно из рисунка, D_{\max} имеет степенную зависимость $D \propto T^\alpha$. При низких температурах $\alpha \approx 0,33$, что согласуется с результатом Рэймана ($\alpha = 1/3$). В области высоких температур $\alpha = 1$, так как структура среды перестает оказывать влияние на движение броуновских частиц. Изменение показателя степени происходит вблизи температуры $kT \approx 0,5U_0$ ($T^* \approx 1/2$). Хотя диффузия

усиливается в области низких температур по сравнению с бесструктурной средой, абсолютные значения коэффициента диффузии при низких температурах падают с температурой как $D_{\max} \propto T^{1/3}$.

Обратными треугольниками (∇) на рис. 6 приведены значения D рассчитанные по уравнениям (1-2) для того же значения $\gamma' = 2,0$, что и для передемпфированной системы. Как видно из графиков, численные значения, рассчитанные двумя методами, совпадают. Полыми кружками приведены значения D_{\max} , для $\gamma' = 8,0$, которые совпадают с данными для случая $\gamma' = 2,0$. То есть при $\gamma' > 2,0$ инерционными эффектами в синусоидальных наклонных потенциалах можно пренебречь, и считать систему передемпфированной.

Таким образом, в передемпфированных системах в синусоидальных наклонных потенциалах зона ТАД отсутствует, так как при любых температурах $\frac{\partial D(T, F, \gamma)}{\partial T} > 0$.

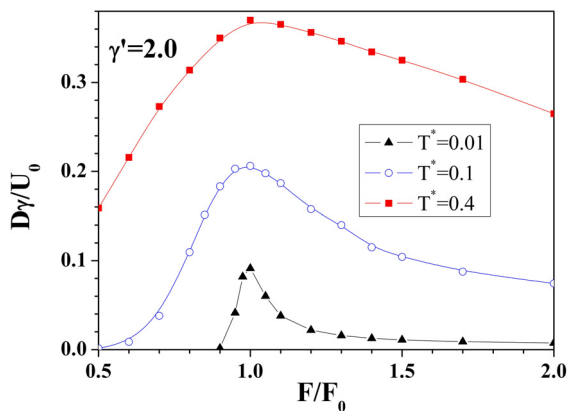


Рис.5. Зависимости коэффициентов диффузии от действующей силы для различных температур. Квадраты – $T^* = 0,4$, кружки – $T^* = 0,1$, треугольники – $T^* = 0,01$; $\gamma' = 2,0$.

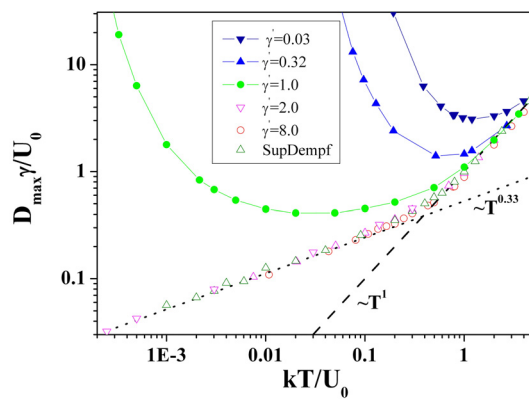


Рис. 6. Зависимость $D\gamma/U_0$ от обратной температуры для различных γ . $\Delta - \gamma' = 2,0$ передемпфированные системы, $\nabla - \gamma' = 2,0$ решение уравнений (1). Пунктирной линией нанесена зависимость T^1 , мелким пунктиром зависимость $T^{0.33}$.

ПЕРЕХОДНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ ($0,03 < \gamma' < 2$)

При $\gamma' < 0,03$ температурный интервал в котором $\partial D(T, F_{TAD}, \gamma) / \partial T < 0$ ограничен температурами, при которых $kT/U_0 < 1,2$. Рассмотрим, как трансформируется температурный интервал ТАД $\Delta T(F)$ с увеличением γ' . На рис. 7 приведена характерная картина зависимости коэффициента диффузии от действующей силы для $\gamma' = 0,32$. Качественно картина схожа с той, что наблюдается и для случая малой диссипации. В некотором интервале сил коэффициент диффузии возрастает с понижением температуры. Максимальный коэффициент диффузии $D_{\max}(T, \gamma')$ реализуется при силе F_{mx} . Исследуем, как изменяется температурный интервал $\Delta T(F_{mx})$ с увеличением трения.

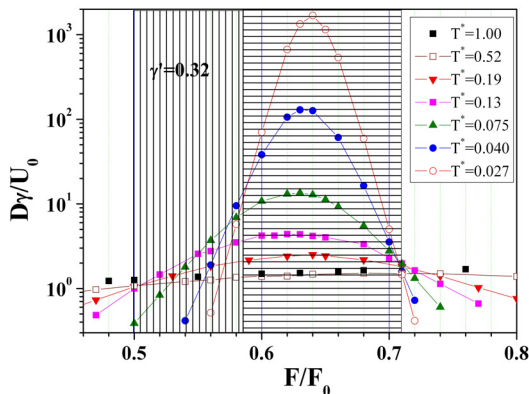


Рис. 7. Зависимость $D\gamma/U_0$ от F для различных T^* . Горизонтальной штриховкой обозначена низкотемпературная область ТАД. Вертикальная штриховка – температурами ограниченной ТАД.

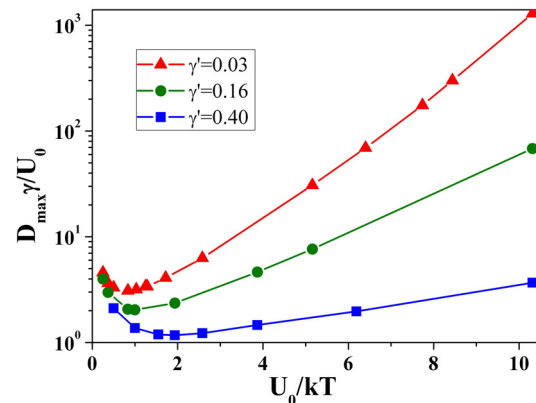


Рис. 8. Зависимость $D\gamma/U_0$ от обратной температуры для $\gamma' = 0,03; 0,16; 0,4$.

На рис. 8-9 приведены температурные зависимости $D_{\max}\gamma'/U_0$ от обратной температуры для значений γ' , возрастающих от значения $\gamma' = 0,03$ до $\gamma' = 0,95$. Как следует из рис. 8-9, увеличение коэффициента трения приводит к уменьшению температурного интервала ТАД. На рис. 10 приведен график максимальной температуры $T_{TAD}^*(\gamma')$, при которой $\frac{\partial D(T, F_{mx}, \gamma')}{\partial T} < 0$.

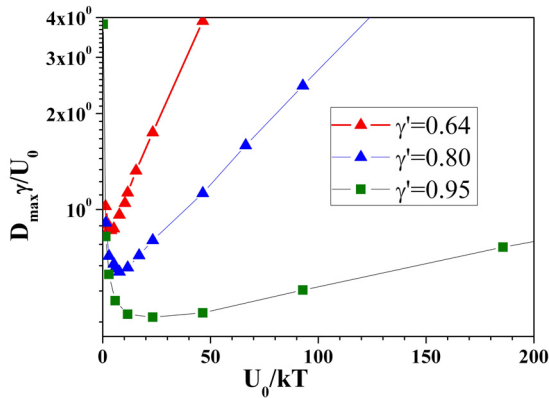


Рис. 9. Зависимость $D\gamma/U_0$ от обратной температуры для $\gamma' = 0,64; 0,8; 0,95$.

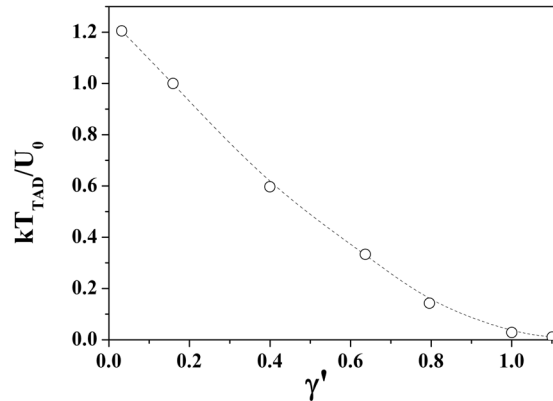


Рис. 10. Зависимости верхней границы температурного интервала ТАД от величины γ' при действующей силе $F_{mx}(\gamma')$.

Видно, что при $\gamma' > 1$ температура верхней границы ТАД близка к нулю. При $\gamma' = 1,1$ температура $T_{TAD}^* = 0,01$. Таким образом, с увеличением γ' температурно-аномальная диффузия исчезает, так как сужается температурный интервал, в котором наблюдается ТАД.

Как видно из рис. 8-9, для рассматриваемых значений γ' , так же как и для малых коэффициентов трения, $D_{\max} \propto \exp(\varepsilon_{mx}/(kT))$, где ε_{mx} - положительная величина. Однако само значение ε_{mx} уменьшается с γ' . Это изменение связано с изменением потенциального рельефа, в котором движется броуновская частица. В отсутствие внешней силы ($F=0$) минимальное значение потенциала наблюдается в точках $x = 2\pi N$, где N - целое число. А максимум - при $x = \pi + 2\pi N$. При этом активационный барьер ΔU , который преодолевают частицы при переходе из одной ячейки в другую, равен U_0 . С увеличением γ' возрастает F_{mx} . Активационный барьер при этом уменьшается, как это схематично показано на рис. 11 для действующей силы $F/F_0 = 0,4$. Минимальное значение $U(x)$ теперь реализуется при $x = \text{Arc sin}(F) + 2\pi N$, а максимальное - при $x = \pi - \text{Arc sin}(F) + 2\pi N$. И соответственно $\Delta U(0) > \Delta U(0,4)$.

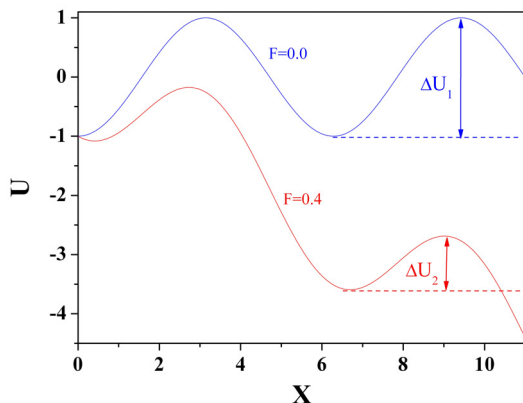


Рис. 11. Зависимости величины активационного барьера ΔU от величины силы F .

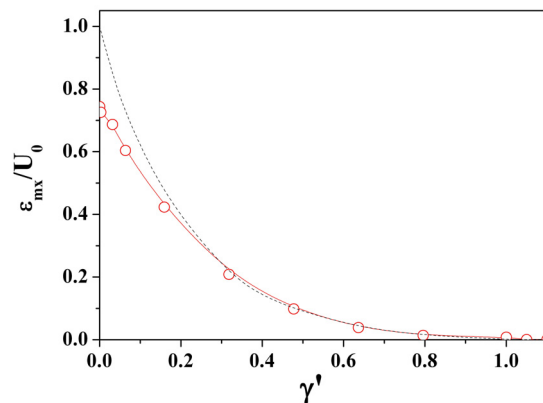


Рис. 12. Зависимости величины барьера ε_{mx} от величины γ' . Пунктирной линией показано изменение потенциального барьера $\Delta U(\gamma)$ в периодическом наклонном потенциале.

Уменьшение барьера в X-пространстве приводит к уменьшению барьера в пространстве скоростей и соответственно к уменьшению $\varepsilon_{mx}(\gamma)$. Величины ε_{mx}/U_0 представлены на рис. 12 полыми маркерами.

Пунктирной линией показано изменение потенциального барьера $\Delta U(F_{mx}(\gamma'))$ в пространственной решетке. Видно, что зависимости $\Delta U(\gamma)$ и $\varepsilon_{mx}(\gamma)$ хорошо коррелируют между собой при $\gamma' > 0,3$. Аналогично с T_{TAD} , при $\gamma' > 1,1$ исчезает экспоненциальная зависимость ТАД от обратной температуры.

Теперь рассмотрим, каким образом изменяется ширина силового интервала зоны ТАД ΔF с изменением γ' . Из рис. 7 видно, что для промежуточных значений γ , так же как и для случая малых γ в ограниченном интервале сил существует зона ТАД. Однако в случае переходных значений γ наблюдаются особенности. Слева на рис. 7 вертикальной штриховкой приведена область ограниченной ТАД. В этой области при фиксированном значении силы диффузия усиливается с ростом температуры вплоть до некоторого значения температуры, а затем начинает уменьшаться. Горизонтальной штриховкой на рис. 7 показана область, в которой в исследованном диапазоне температур с уменьшением T коэффициент диффузии всегда возрастает.

На рис. 13 приведены зависимости D от обратной температуры для трех различных значений действующей силы из рис. 7.

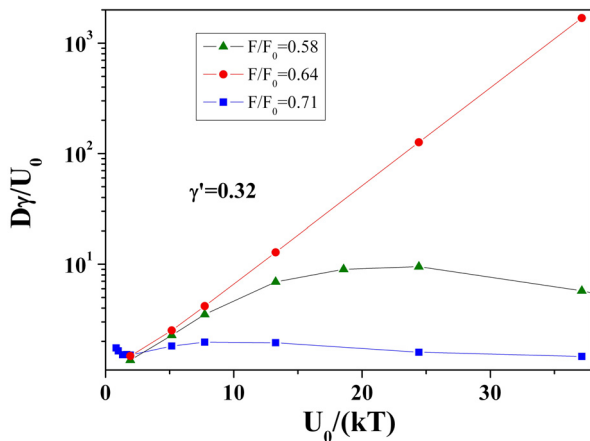


Рис. 13. Зависимость $D\gamma/U_0$ от обратной температуры для 3 фиксированных значений силы: $F'=0,58$ (треугольники), $F'=0,71$ (квадраты) и $F'=0,64$ (кружки). $\gamma' = 0,32$.

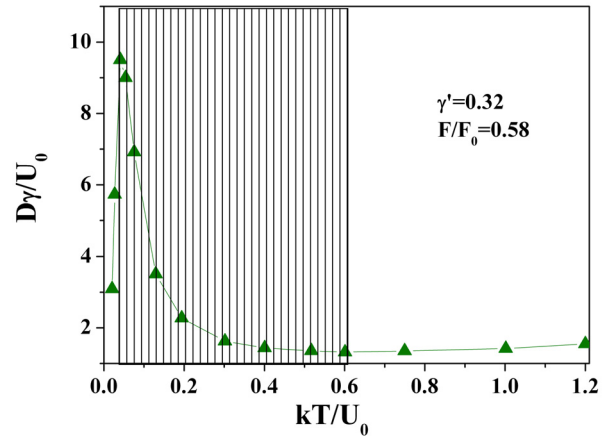


Рис. 14. Зависимость $D\gamma/U_0$ от температуры для значения силы $F'=0,58$, $\gamma' = 0,32$. Штриховкой выделено температурное “окно” ТАД.

Значение $F/F_0 = 0,64$ соответствует максимальному значению коэффициента диффузии. Как видно из рис. 13, в области низких температур величина $D_{max} \propto \exp(\varepsilon_{mx}/(kT))$ так же как и в случае малых γ' . Однако при $F' = 0,58$ коэффициент диффузии в низкотемпературной области сначала возрастает с уменьшением температуры, а затем начинает падать. То есть возникает температурное “окно” ТАД. На рис. 14 эта область выделена вертикальной штриховкой. Из рис. 14 следует, что $\partial D/\partial T < 0$ лишь в интервале температур $0,04 < kT/U_0 < 0,6$. Возможность такого рода зависимости обсуждалась в работе Б. Лиднера и И. Соколова [37]. На основании аппроксимации зависимости скорости переходов между “бегущими” и “локализованными” состояниями, они пришли к выводу о существовании ограниченного снизу по температуре интервала ТАД. Рис. 14 показывает, что такая зависимость действительно реализуется. В настоящее время мы не можем сказать, будет ли зона ТАД сужаться до полного исчезновения с уменьшением температуры, или существует низкотемпературный предел ширины интервала сил, как и для систем с малыми γ' .

На рис. 7 так же обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от случая малых значений γ' поведение температурных кривых диффузии слева и справа от значения F_{mx} различно. На левой границе ТАД существует широкий интервал сил, в котором наблюдается температурное “окно” ТАД. Однако на правой границе эта область практически отсутствует. Так при $F'=0,71$ коэффициент диффузии слабо зависит от температуры, как это видно из рис. 13.

Такие же зависимости, как и на рис. 7 были построены для целого ряда переходных значений коэффициентов диффузии. Так на рис. 15 в качестве примера приведены данные для $\gamma' = 1,0$. Видно, что величина $\Delta F(\gamma)$ уменьшилась по сравнению с $\gamma' = 0,32$. При этом по-прежнему на левой границе ТАД существует участок температурного “окна”. Однако, в отличие от случая с $\gamma' = 0,32$, такой же участок симметрично относительно центра существует и на правой границе. На рис. 16 представлены температурные зависимости для различных значений действующей силы. Из графиков хорошо видно наличие температурного “окна” на границе $\Delta F(1,0)$.

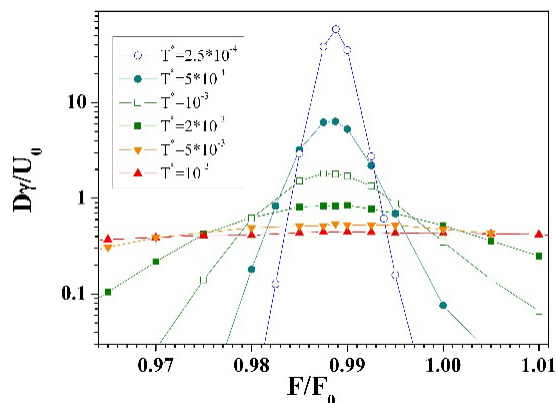


Рис. 15. Зависимость $D\gamma/U_0$ от силы для различных значений температуры.

$\gamma' = 1,0$

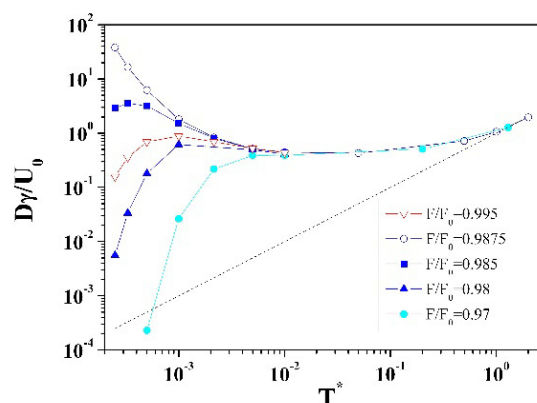


Рис. 16. Зависимость $D\gamma/U_0$ от температуры для различных значений силы. $\gamma' = 1,0$

Пунктирной линией показан коэффициент диффузии в вязкой среде: $D = kT / \gamma$.

На рис. 17-18 приведена итоговая картина изменения интервала существования ТАД $\Delta F(\gamma')$. На рис. 17 маркерами приведены значения ширины силового интервала $\Delta F(\gamma')$, в котором наблюдалось $\partial D / \partial T < 0$ хотя бы для какой-нибудь температуры. На рис. 18 заполненными маркерами приведены минимальные и максимальные значения сил, при котором наблюдалось ТАД. Польшими маркерами приведены значения силы, при которой коэффициент диффузии максимален для данного коэффициента трения. Видно, что для $0,2 < \gamma' < 0,5$ значение F_{mx} ассиметрично относительно концов отрезка существования ТАД. При $\gamma' > 1,1$ ширина силового интервала, в котором наблюдется $\partial D / \partial T < 0$, стремится к нулю.

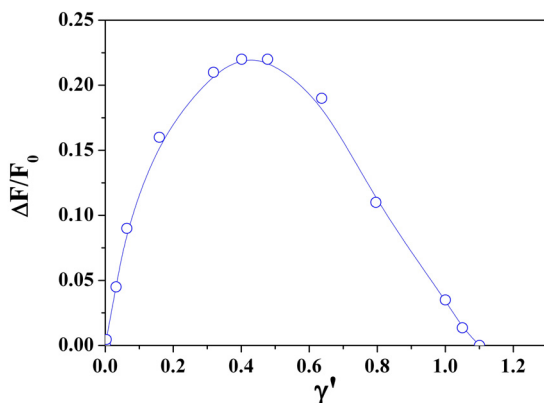


Рис. 17. Изменение ширины зоны ТАД в зависимости от коэффициента трения.

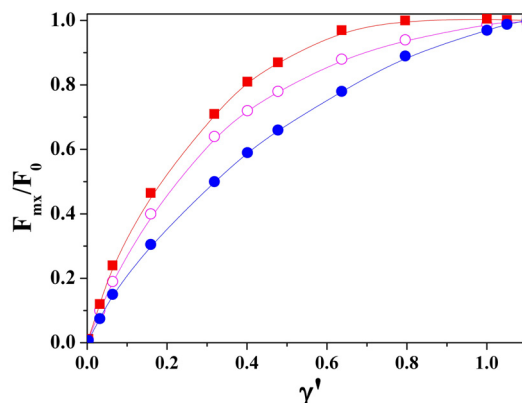


Рис. 18. Диаграмма зоны ТАД. Кружками обозначено нижнее значение области возникновения ТАД (при любых T), квадратами – значения при которых ТАД исчезает.

Незаполненными кружками отмечены значения при которых реализуется максимальная диффузия.

ВЫВОДЫ

В работе изучена диффузия частиц в наклонных пространственно-периодических потенциалах в широком диапазоне температур. Исследованы системы с различным уровнем коэффициента трения γ' . Показано, что как в недодемпфированных, так и в передемпфированных системах, коэффициент диффузии достигает максимального значения D_{max} при определенном значении внешней силы, величина которой зависит от γ' . Однако в системах с малым и большим трением температурная зависимость D_{max} различается. В недодемпфированных системах в низкотемпературной области наблюдается температурно-аномальная диффузия (ТАД), при которой D возрастает с понижением температуры экспоненциально с обратной температурой: $D \propto \exp(\varepsilon/kT)$. ТАД




наблюдается при температурах $0 < kT/U_0 < 1,2$ в интервале сил $1,8 < F/(\gamma_F) < 2,8$. В системах с большим трением ТАД отсутствует. Однако изменяется показатель α в степенной зависимости коэффициента диффузии с ростом температуры: $D \propto T^\alpha$. При $T^* < 0,5$ показатель $\alpha = 1/3$ для синусоидального потенциала, а при $T^* > 1$ показатель $\alpha = 1$.

В работе исследовано, каким образом осуществляется переход от экспоненциальной зависимости ТАД к обычной степенной температурной зависимости с ростом γ' . Показано, что с увеличением коэффициента трения энергетический барьер ε разделяющий “бегущие” и “локализованные” решения уменьшается. При $\gamma' > 1.1$ величина ε стремится к нулю.

Исследования показали, что в области промежуточных значений коэффициента трения $0,1 < \gamma' < 2$ возникает температурное “окно” ТАД. В некотором интервале сил коэффициент диффузии сначала возрастает с уменьшением температуры, а затем снова начинает падать. Построены диаграммы существования таких областей.

Полученные результаты открывают перспективы создания новых технологий управления процессами диффузии. Это имеет большое значение для получения наноматериалов с заданной структурой, создания поверхностных наноструктур и пр.

ORCID IDs

I.G. Marchenko  <https://orcid.org/0000-0003-1341-4950>, I.I. Marchenko  <https://orcid.org/0000-0002-3071-9169>,
V.I. Tkachenko  <https://orcid.org/0000-0002-1108-5842>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. A.N. Gan'shin, V.N. Grigor'ev, V.A. Maidanov, N.F. Omelaenko, A.A. Penzev, E.Ya. Rudavskii and A.S. Rybalko, *Low Temperature Physics*. **25**, 259 (1999), doi: 10.1063/1.593738.
- [2]. R. Salgado-Garcia, *Phys. Rev. E*. **90**, 032105 (2014).
- [3]. J. Spiechowicz, P. Talkner, P. Hänggi and J. Luczka, *New J. Phys.* **18**, 123029 (2016).
- [4]. J. Spiechowicz, M. Kostur and J. Luczka, *Chaos*. **27**, 023111 (2017).
- [5]. D. Speer, R. Eichhorn and P. Reimann, *Europhys. Lett.* **97**, 60004 (2012).
- [6]. E. Heinsalu, T. Örd and R. Tammelo, *Phys. Rev. E*. **70**, 041104 (2004).
- [7]. J. Spiechowicz, J. Luczka, *Phys. Rev. E*. **91**, 062104 (2015).
- [8]. E. Heinsalu, R. Tammelo and T. Örd, *Phys. Rev. E*. **69**, 021111 (2004).
- [9]. D. Dan, A. M. Jayannavar, *Phys. Rev. E*. **66**, 041106 (2002).
- [10]. L. Angelani, G. Foffi, F. Sciortino and P. Tartaglia, *J. Phys. Condens. Matter*. **17**, L113–L119 (2005).
- [11]. B. Lindner, M. Kostur and L. Schimansky-Geier, *Fluct. and Noise Lett.* **1**, R25-R39 (2001).
- [12]. C.K. Lee, J. Moix and J. Cao, *Journ. Chem. Phys.* **142**, 164103 (2015).
- [13]. M. Guo, H. Gelman and M. Gruebele, *PLoS ONE*. **9**, e113040 (2014).
- [14]. W.S. Tung, P.J. Griffin, J.S. Meth, et al., *ACS Macro Lett.* **5**, 735-739 (2016).
- [15]. V.B. Eltsov, A.P. Finne, R. Hañninen, et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215302 (2006).
- [16]. Ch.K. Lee, J. Moix and J. Cao, *Chem. Phys.* **142**, 164103 (2015).
- [17]. S. Iubini, O. Boada, Y. Omar and F. Piazza, *New J. Phys.* **17**, 113030 (2015).
- [18]. H. Risken, *The Fokker-Planck Equation and Methods of Solution and Applications* (Springer, 1989), p. 472.
- [19]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Phys. Lett.* **69**, A, 387-389 (1979).
- [20]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Z. Physik B*. **33**, 297 (1979).
- [21]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Z. Physik B*. **37**, 343-349 (1980).
- [22]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Z. Physik B*. **34**, 313-322 (1979).
- [23]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Z. Physik B*. **35**, 177-184 (1979).
- [24]. H. Risken, H.D. Vollmer, *Z. Physik B*. **54** 357-370 (1984).
- [25]. G. Costantini, F. Marchesoni, *Europhys. Lett.* **48**, 491-497 (1999).
- [26]. M. Borromeo, G. Costantini and F. Marchesoni, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2820–2823 (1999).
- [27]. K. Lindenberg, J.M. Sancho, A.M. Lacasta and I.M. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 020602 (2007).
- [28]. J. M. Sancho, A.M. Lacasta, K. Lindenberg, I.M. Sokolov and A.H. Romero, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 250601 (2004).
- [29]. M. Khoury, J. P. Gleeson, J. M. Sancho, A. M. Lacasta and K. Lindenberg, *Phys. Rev. E*. **80**, 021123 (2009).
- [30]. K. Lindenberg, A.M. Lacasta, J.M. Sancho and A.H. Romero, *New Jour. of Phys.* **7**, 29 (2005).
- [31]. I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, *Europhys. Lett.* **100**, 5005 (2012).
- [32]. I.G. Marchenko, I.I. Marchenko and A.V. Zhiglo, *Europ. Phys. Jour. B*. **87** 10 (2014).
- [33]. I.G. Marchenko, I.I. Marchenko and V.I. Tkachenko, *JETP Lett.* **106**, 242–246 (2017).
- [34]. I.G. Marchenko, I.I. Marchenko and A.V. Zhiglo, *Phys. Rev. E*. **97**, 012121 (2018).
- [35]. P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J.M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, *Phys. Rev. E*. **65**, 031104 (2002).
- [36]. K. Lindenberg, J.M. Sancho, A.M. Lacasta and I.M. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 020602 (2007).
- [37]. B. Lindner, I.M. Sokolov, *Phys. Rev. E*. **93**, 042106 (2016).
- [38]. I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, *JETP Lett.* **95**, 137–142 (2012).
- [39]. D.G. Alciatore and M.B. Hstand, *Introduction to Mechatronics and Measurement Systems* (McGraw Hill, 2007), p. 553.

PACS: 61.72.Cc, 68.55.Ln

HELIUM POROSITY DEVELOPMENT DURING ANNEALING OF HELIUM-IMPLANTED 18Cr10NiTi STEEL

V.V. Ruzhytskyi,  S.A. Karpov*, A.S. Kalchenko, I.E. Kopanets, B.S. Sungurov, G.D. Tolstolutskaia

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"
1, Akademicheskaya Str., Kharkov 61108, Ukraine

*E-mail: karpoff@kipt.kharkov.ua

Received 4 November 2018, accepted 6 December 2018

The kinetics of helium porosity development during annealing of 18Cr10NiTi stainless steel irradiated with 20 keV helium ions at room temperature for simultaneous creation of displacement damage at a level of 0.5–5 dpa and a helium concentration of 1–12 at.%, have been investigated by electron microscopy and thermal desorption spectrometry. The temperature ranges of helium release from steel and their dependence on the irradiation dose are determined. The evolution of 18Cr10NiTi steel microstructure was investigated during post-implantation annealing in the temperature range from T_{room} to 1420 K. At a dose of $1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$, helium bubbles were detected only after annealing to a temperature of 890 K, while at a dose of $1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$, bubbles were observed immediately after radiation at T_{room} . During annealing, the average diameters of the bubbles vary from $\sim 1 \text{ nm}$ at T_{room} to 10–20 nm at T_{ann} 1420 K. The mechanisms of bubbles growth either by migration and coalescence, or by Ostwald ripening – dissolution and re-trapping are considered. Since each of these mechanisms corresponds to a certain trend of bubbles size and density dependence on the annealing temperature, the temperature dependences of average diameters and densities of helium bubbles for a dose of $1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ have been constructed and analyzed. Experimental data are characterized by three temperature ranges: 1 – from 300 to 760 K, 2 – from 760 to 1030 K, and 3 – from 1030 to 1350 K with clearly differing trends. In the low-temperature region the diameter and density of the bubbles virtually does not change. Their size increases and the density decreases at annealing in the temperature range 760-1030 K. This tendency intensifies in the temperature range of 1030-1420 K. An estimation of activation energy of the processes controlling the mechanism of bubble growth in the temperature range of 1000-1420 K has been done. An obtained value of $\sim 3.7 \text{ eV}$ correlates well with the theoretically calculated value of the activation energy of the dissociation process ($E_{\text{He}^{\text{diss}}}$) of the Ostwald ripening mechanism.

KEY WORDS: austenitic steel, irradiation, helium, bubbles, thermal desorption, microstructure.

РОЗВИТОК ГЕЛІЄВОЇ ПОРИСТОСТІ ПРИ ВІДПАЛІ ІМПЛАНТОВАНОЮ ГЕЛІЄМ СТАЛІ Х18Н10Т

В.В. Ружицький, С.О. Карпов, О.С. Кальченко, І.Є. Копанець, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолюцька

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
вул. Академічна 1, Харків 61108, Україна

Кінетика процесів розвитку гелієвої пористості при відпаді нержавіючої сталі Х18Н10Т, опроміненої іонами гелію з енергією 20 кеВ при кімнатній температурі для одночасного створення змішаних пошкоджень на рівні 0,5-5 зпа і концентрації гелію 1-12 ат.%. досліджена методами електронної мікроскопії та термодесорбційної спектроскопії. Визначено температурні інтервали виходу гелію зі сталі та їх залежність від дози опромінення. Досліджено еволюцію мікроструктури сталі Х18Н10Т в процесі постімплантаційних відпалів в інтервалі температур від $T_{\text{кімн}}$ до 1420 К. При дозі опромінення $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ гелієві бульбашки були виявлені тільки після відпаду до температури 890 К, при дозі $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ бульбашки спостерігалися відразу після опромінення при $T_{\text{кімн}}$. В процесі відпаду середній діаметр бульбашок змінюється від $\sim 1 \text{ нм}$ при $T_{\text{кімн}}$ до 10-20 нм при $T_{\text{відп}}$ 1420 К. Розглянуто механізми зростання бульбашок або шляхом міграції і коалесценції, або за механізмом Оствальда – розчинення і перезахоплення. Оскільки кожному з цих механізмів відповідає певний тренд залежності розмірів і щільності бульбашок від температури відпаду, побудовані і проаналізовані температурні залежності середніх діаметрів і щільності гелієвих бульбашок для дози $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$. Експериментальні дані характеризуються трьома температурними інтервалами: 1 - від 300 до 760 К, 2 - від 760 до 1030 К і 3 - від 1030 до 1350 К з трендами, які явно різняться. У низькотемпературній області діаметр і щільність бульбашок практично не змінюється. При відпаді в області температур від 760 до 1030 К починається зростання їх розмірів і зниження щільності. Ця тенденція посилюється в області температур 1030-1420 К. Виконано оцінку енергії активації процесів, які контролюють механізм росту бульбашок в області температур 1000-1420 К. Отримано значення $\sim 3,7 \text{ еВ}$, яке добре корелює з теоретично розрахованою величиною енергії активації процесу дисоціації ($E_{\text{He}^{\text{diss}}}$) за механізмом Оствальда.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: аустенітна сталь, опромінення, гелій, бульбашки, термодесорбція, мікроструктура

РАЗВИТИЕ ГЕЛИЕВОЙ ПОРИСТОСТИ ПРИ ОТЖИГЕ ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ГЕЛИЕМ СТАЛИ Х18Н10Т

В.В. Ружицкий, С.А. Карпов, А.С. Кальченко, И.Е. Копанец, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолюцкая

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая 1, Харьков 61108, Украина

Кинетика процессов развития гелиевой пористости при отжиге нержавеющей стали Х18Н10Т, облученной ионами гелия с энергией 20 кэВ при комнатной температуре для одновременного создания смешанных повреждений на уровне 0,5 – 5 зпа и концентрации гелия 1 – 12 ат.%, исследована методами электронной микроскопии и термодесорбционной спектроскопии. Определены температурные интервалы выхода гелия из стали и их зависимость от дозы облучения. Исследована эволюция микроструктуры стали Х18Н10Т в процессе постимплантационных отжигов в интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до 1420 К. При

дозе облучения $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ гелиевые пузырьки были обнаружены только после отжига до температуры 890 К, при дозе $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ пузырьки наблюдались сразу после облучения при $T_{\text{комн}}$. В процессе отжига средний диаметр пузырьков изменяется от ~ 1 нм при $T_{\text{комн}}$ до 10-20 нм при $T_{\text{отж}}$ 1420 К. Рассмотрены механизмы роста пузырька либо путем миграции и коалесценции пузырьков, либо по механизму Оствальда – растворение и перезахват. Поскольку каждому из этих механизмов соответствует определенный тренд зависимости размеров и плотностей пузырьков от температуры отжига, построены и проанализированы температурные зависимости средних диаметров и плотностей гелиевых пузырьков для дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$. Экспериментальные данные характеризуются тремя температурными интервалами: 1 - от 300 до 760 К, 2 – от 760 до 1030 К и 3 – от 1030 до 1350 К с явно различающимися трендами. В низкотемпературной области диаметр и плотность пузырьков практически не меняется. При отжиге в области температур от 760 до 1030 К начинается рост их размеров и снижение плотности. Эта тенденция нарастает в области температур 1030-1420 К. Выполнена оценка энергии активации процессов, контролирующих механизм роста пузырьков в области температур 1000-1420 К. Получено значение $\sim 3,7$ эВ, которое хорошо коррелирует с теоретически рассчитанной величиной энергии активации процесса диссоциации ($E_{\text{He}}^{\text{diss}}$) по механизму Оствальда.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: аустенитная сталь, облучение, гелий, пузырьки, термодесорбция, микроструктура

Конструкционные материалы ядерных энергетических установок по сравнению с материалами традиционных энергетических установок работают в более сложных условиях. Нейтронное облучение ускоряет процессы ползучести, усиливает временную зависимость прочности, резко снижает пластичность при умеренных (20...450°C), высоких (500...800°C) и особенно сверхвысоких (выше 800°C) температурах, снижает сопротивление коррозии. Накопление определенной дозы нейтронов вызывает порообразование и радиационное распухание. В результате ядерных реакций в материалах образуются газообразные трансмутанты (гелий, водород), способствующие проявлению гелиевого охрупчивания, водородной хрупкости и газового распухания [1].

Типичные концентрации гелия, по отношению к одному смещению атома матрицы (сна) из его равновесного положения в решетке (He/сна), составляют $\ll 1$ для реакторов на быстрых нейтронах, около десятков для реакторов синтеза и \sim сотен для установок ADS (accelerator-driven spallation devices, установки управляемые ускорителем). Атомы гелия практически не растворимы в решетке металлов и, вследствие этого, стремятся объединяться в вакансионно-гелиевые кластеры и пузырьки, которые приводят к деградации эксплуатационных свойств реакторных материалов [2-4].

Большинство исследований влияния гелия на развитие радиационных повреждений выполнено с помощью метода ионной имплантации, что позволило к середине 90-х годов прошлого столетия получить основные представления о поведении гелия в твердом теле. Были определены энергии образования гелия в междоузельном и замещающем положениях, энергии связи с вакансией, энергии активации для междоузельной миграции гелия, энергии перемещения гелия из замещающего положения в ближайшую вакансию [3].

Исследования проводили как на чистых металлах, так и сплавах. В частности, достаточно широко изучено поведение гелия в аустенитных нержавеющей сталях. Аустенитные коррозионно-стойкие стали – это стали, обычно легированные хромом и никелем (марганцем), которые после охлаждения до комнатной температуры имеют аустенитную структуру, низкий предел текучести, умеренную прочность, высокую пластичность и хорошую коррозионную стойкость в окислительных средах.

Ранее [5] методами наноиндентирования и электронной микроскопии исследованы упрочнение аустенитной нержавеющей стали SS316 и эволюция ее микроструктуры после облучения тяжелыми ионами с энергией 1,4 МэВ в интервале смещающих доз 0-30 сна при температурах 300 и 900 К и концентрациях гелия от 0,5 до 5 ат.%. Установлено, что радиационное упрочнение стали является функцией дозы облучения, достигает насыщения при флюенсах около 1 сна и составляет 2.0 ± 0.3 ГПа. Установлена корреляция между эволюцией микроструктуры и изменением твердости облученного слоя стали. Показано, что закрепление дислокаций, приводящее к упрочнению стали SS316, происходит на дислокационных петлях междоузельного типа диаметром до 15 нм. Гелий усиливает упрочнение на 20-30% при концентрациях более 1 ат.% [5]. Для определения роли гелия в упрочнении необходимы микроструктурные исследования развития гелиевой пористости как в области низкотемпературного, так и высокотемпературного упрочнения.

В [6] отмечено, что исследования гелиевой пористости выполнялись, в основном, в двух направлениях: (i) облучение при повышенной температуре и (ii) облучение при низкой температуре (обычно комнатной) с последующим отжигом. В экспериментах первого типа непрерывное введение газа способствует стабилизации пузырьков, зарождающихся уже на ранних стадиях облучения, и, таким образом, после прекращения облучения материал сохраняет информацию о процессе зародышеобразования. В случае облучения при низкой температуре с последующим отжигом судить о начальном состоянии кластеров He -V и процессе зарождения пузырьков достаточно сложно. Однако такие эксперименты позволяют контролировать процессы термоактивированного выделения газа, исследовать детали кинетики роста пузырьков, и могут предоставить информацию об их миграции, коалесценции и аннигиляции.

Целью настоящей работы было исследование кинетики процессов в системе «металл-гелий» при отжиге нержавеющей стали X18N10T, облученной при комнатной температуре ионами гелия с энергией 20 кэВ для одновременного создания смещающих повреждений на уровне 0,5 – 5 сна и концентрации гелия 1 – 12 ат.%.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для исследований использовали образцы размерами 27×7×0,1 мм из стали X18H10T, предварительно прошедшие аустенизирующий отжиг при температуре 1340 К в вакууме 10^{-4} Па в течение одного часа. Состав исследуемой стали приведен в таблице.

Таблица

| Состав стали X18H10T, вес.% | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|----|----------|-----------------------------|----|------|---|--------------|--------------|------|
| Ni | Cr | Mo | C | Ti | Nb | Si | V | P | S | Mn |
| 10,8 | 17,9 | - | 0,07-0,1 | $\geq 5 \times C$ до 0,8 | - | 0,74 | - | $\leq 0,025$ | $\leq 0,015$ | 1,75 |

Исходная структура стали показана на рис. 1. В структуре стали наблюдаются аустенитные зерна с размерами около 30 мкм. Средняя плотность дислокаций составляет $\sim 10^8$ см⁻².

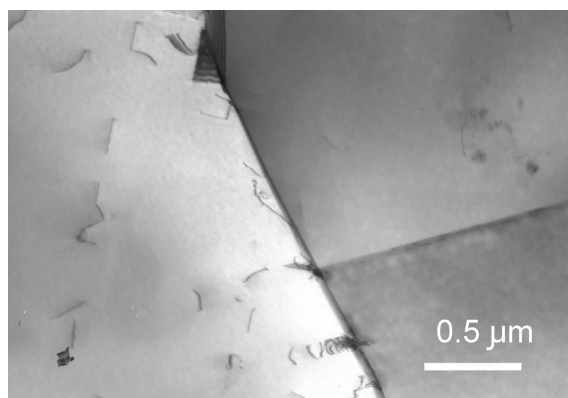


Рис. 1. Исходная структура стали после термической обработки при 1340 К/1 ч

Образцы облучали пучком ионов гелия с энергией 20 кэВ до доз $(1 - 10) \cdot 10^{20}$ м⁻² при комнатной температуре. Температуру облучения контролировали хромель-алюмелевой термопарой. На рис. 2 приведены рассчитанные с помощью программы SRIM 2008 профили распределения пробегов и повреждений ионов гелия с энергией 20 кэВ для дозы облучения $1 \cdot 10^{21}$ м⁻². Расчеты проводились с использованием модели Кинчина-Пиза при значении энергии смещения 40 эВ для Fe и Cr [7].

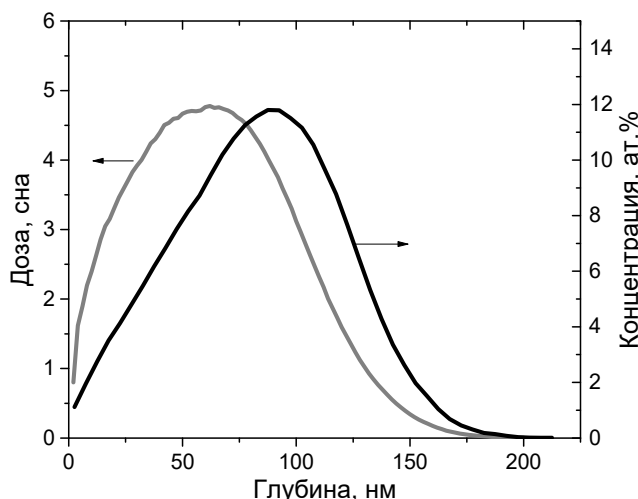


Рис. 2. Профили распределения пробегов (черная кривая) и повреждений (серая кривая) для гелия, имплантированного в сталь с энергией 20 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{21}$ м⁻²

Термоактивированную десорбцию гелия из стали исследовали с помощью присоединенного к экспериментальной камере датчика монопольного радиочастотного масс-спектрометра. Отжиг образцов в интервале температур 300...1600 К выполняли при скорости увеличения температуры 7 Кс⁻¹.

Микроструктура имплантированного слоя и морфология поверхности стали на заданных стадиях ТД исследованы с помощью методики «замораживания» состояния образца (прекращение нагрева образца и резкое снижение температуры до комнатной). Изменение микроструктуры облученных образцов исследовали на электронных микроскопах ЭМ-125 и JEM-2100. Утонение образцов с диаметром 3 мм до толщины, пригодной для исследований в ПЭМ, проводилось стандартной струйной электрополировкой со стороны необлученной

поверхности. При этом на облученную сторону образца наносился защитный слой лака, предохраняющий ее от растравливания. При появлении в образце отверстия полировка прекращалась. Образец извлекался из тefлонового держателя, промывался в спирте, а затем в ацетоне до растворения защитной лаковой пленки. Окончательная промывка осуществлялась в обезвоженном этиловом спирте. Анализ снимков и построение гистограмм распределения дефектов по размерам выполняли, используя программную обработку изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения температурных интервалов выхода гелия из стали были получены спектры его термоактивированной десорбции (рис.3). Сравнение спектров показывает, что температурные интервалы десорбции гелия зависят от дозы облучения. Так при дозе облучения $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (расчетная концентрация гелия в максимуме профиля залегания гелия на глубине $\sim 90 \text{ нм}$ составляет $\sim 1,2 \text{ ат.}\%$) в спектре термодесорбции наблюдается одна хорошо выраженная стадия с максимумом при 1450 К . Точность определения температуры пика составляла $\pm 15 \text{ К}$.

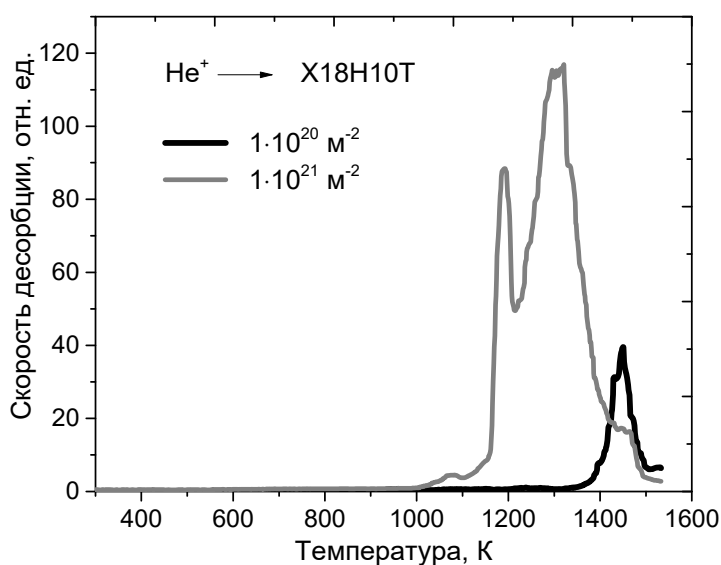


Рис. 3. Спектры термодесорбции гелия из стали, облученной ионами He^+ при $T = 290 \text{ К}$ до доз $1 \cdot 10^{20}$ и $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$

Увеличение дозы облучения до $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ (расчетная концентрация гелия в максимуме профиля составляет $\sim 12 \text{ ат.}\%$) приводит к уширению температурного интервала газовыделения и смещению начала выхода гелия из образца в область более низких температур. В спектре наблюдаются две группы достаточно хорошо разделенных пиков — низкотемпературная ($T_{\text{макс}} \sim 1190 \text{ К}$) и высокотемпературная, состоящая из нескольких перекрывающихся стадий газовыделения. В последнем случае максимум пика, имеющего сложную структуру, приходится на температуру $\sim 1350 \text{ К}$. Наличие в спектре ТД нескольких разрешаемых пиков указывает на существование нескольких дискретных стадий выделения гелия, отличающихся термодинамическими характеристиками и механизмами выхода He из стали.

Эволюция микроструктуры стали X18H10T в процессе постимплантационного отжига в интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до 1420 К для образцов, облученных гелием до дозы $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ и гистограммы распределения пузырьков по размерам показаны на рис. 4.

Облучение при $T_{\text{комн}}$ приводит к образованию дефектов дислокационного типа (рис. 4, а). Гелиевые пузырьки при этой температуре не наблюдались. Возможно, их размеры находятся за пределами разрешения микроскопа, составляющего $0,2 \text{ нм}$. Гелиевые пузырьки были зафиксированы только после отжига до температуры 890 К (рис. 4, б). Пузырьки имеют средний размер $0,98 \text{ нм}$, их плотность составляет $3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Повышение температуры отжига до 1280 К приводит к росту размеров пузырьков до $\sim 10 - 15 \text{ нм}$ (рис. 4, в). При этом пузырьки, образовавшиеся на границе зерна, имеют размеры, в несколько раз превышающие размеры пузырьков в теле зерна. После отжига до температуры 1420 К средние размеры увеличиваются до $15 - 20 \text{ нм}$ (рис. 4, г). Кроме этого наблюдаются полости с размерами до 100 нм , которые могут пересекать поверхность образца. Выход гелия из таких пузырьков обуславливает пик термодесорбции при 1450 К (рис. 3) и появление дырчатой структуры на поверхности образца.

Литературные данные свидетельствуют, что гелий, обладающий наиболее инертной электронной оболочкой, достаточно высокими коэффициентами диффузии и чрезвычайно малой растворимостью в металлах, при введении его в материал ионной имплантацией может вступать в различные реакции с дефектами кристаллической решетки, включая захват и тепловую эмиссию гелия одиночными вакансиями, дивакансиями, а также кластерами больших размеров, поглощение гелия дислокациями, границами зерен и межфазными границами. Также может происходить замещение гелия, находящегося в узлах решетки, собственными междоузельными атомами и радиационное выбивание захваченных атомов гелия в междоузельные положения. Диффундирующие по междоузлиям атомы гелия легко связываются с вакансиями, образуют гелий-вакансионные комплексы и пузырьки, и удерживаются в них до высоких температур отжига [6].

Обсуждая эволюцию микроструктуры стали X18H10T после облучения гелием до дозы $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ и в процессе постимплантационного отжига в интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до 900 К мы можем предположить, что захват гелия на вакансиях или кластерах вакансий в этом температурном интервале достаточно сильный. Атомы гелия теряют свою мобильность, как только они захватываются ловушкой. Вероятно, весь гелий при его

концентрациях ~ 1 ат.% захватывается в такие комплексы и не участвует в образовании пузырьков. Вследствие этого, влияние гелия на процессы упрочнения аустенитных сталей начинает проявляться при его концентрациях, превышающих 1 ат.% [5].

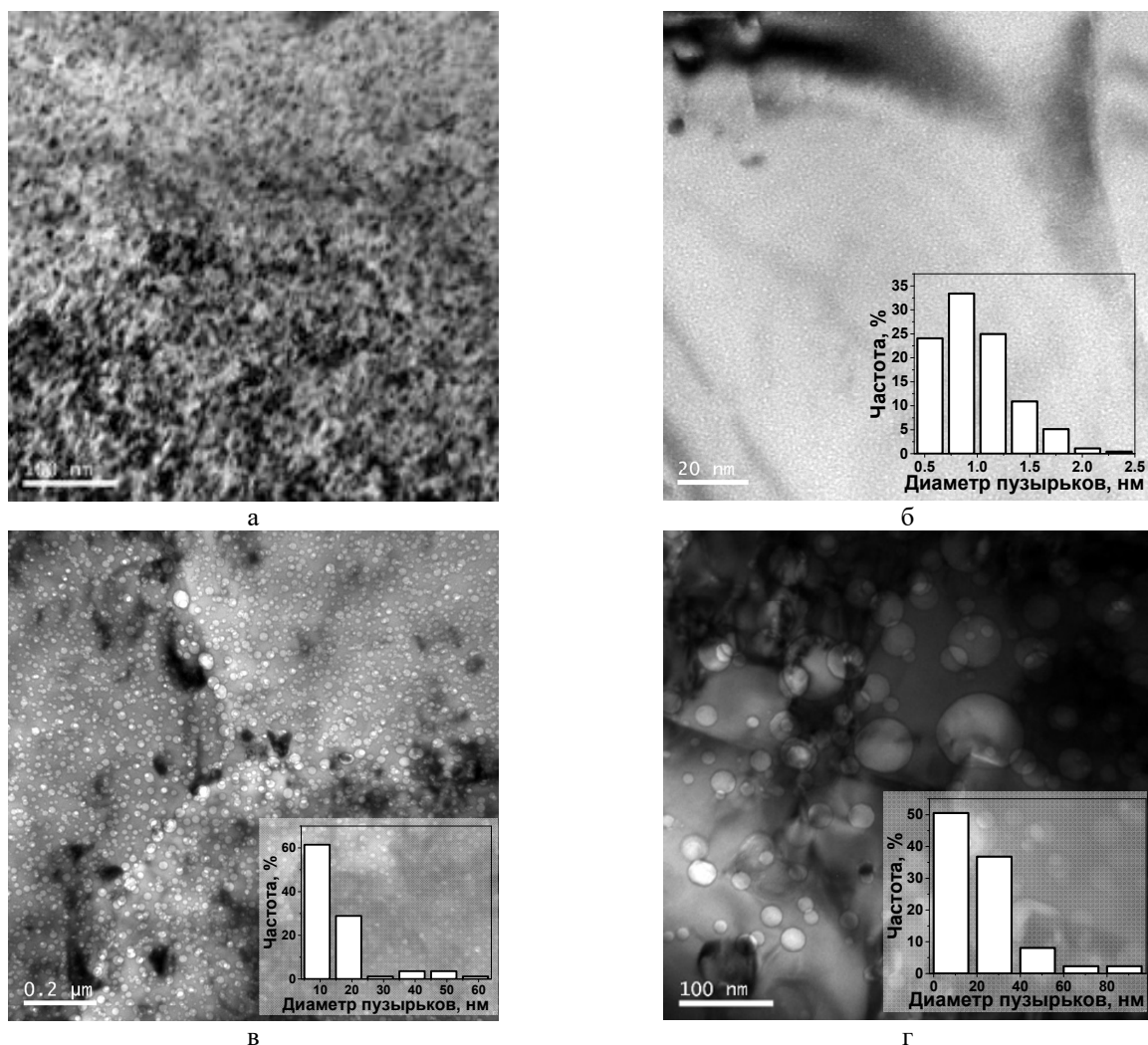


Рис. 4. Микроструктура X18N10T после облучения ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{20}$ $\text{He}^+/\text{м}^2$ при $T_{\text{комн}}$ (а) и после отжига при температуре 900 (б), 1280 (в) и 1420 К (г).

Подтверждением вышесказанному являются результаты исследования эволюции микроструктуры стали X18N10T в процессе постимплантационного отжига в интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до 1350 К для образцов, облученных гелием до дозы $1 \cdot 10^{21}$ м^{-2} (рис. 5 и 6).

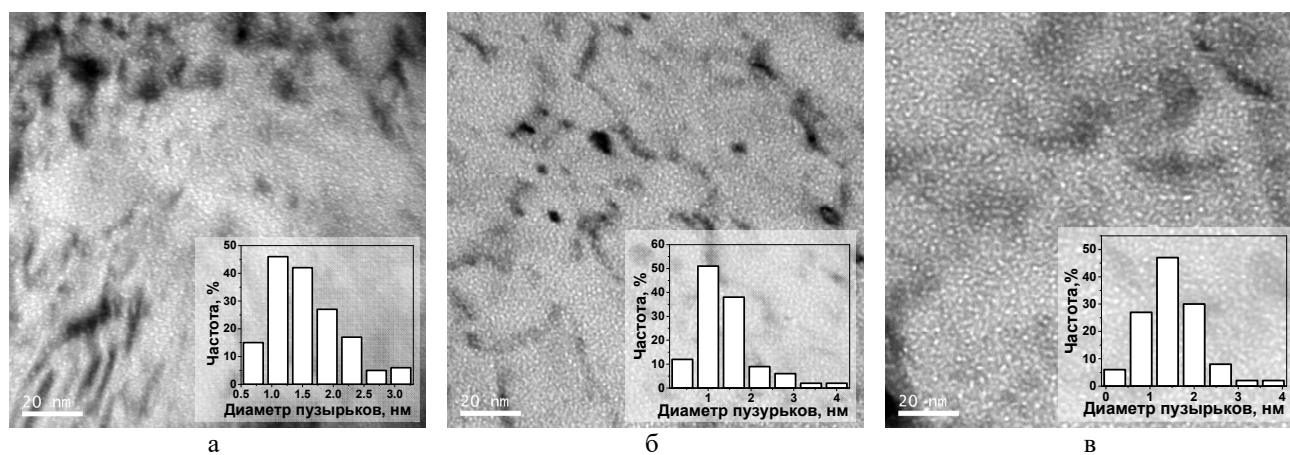


Рис. 5. Микроструктура X18N10T после облучения ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{21}$ $\text{He}^+/\text{м}^2$ при $T_{\text{комн}}$ (а) и после отжига при температуре 760 (б), 900 К (в)

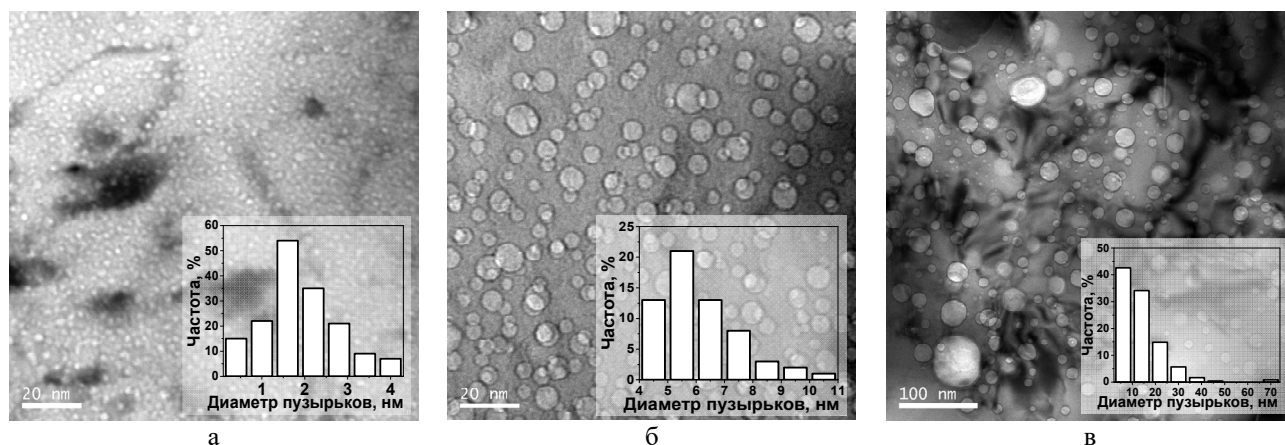


Рис. 6. Микроструктура X18Ni10T после облучения ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{21}$ $\text{He}^+/\text{м}^2$ при $T_{\text{комн}}$ отжига при температуре 1030 (а), 1200 (б) и 1350 К (в)

В этом случае образование пузырьков наблюдается уже при $T_{\text{комн}}$. Отжиг до температур ~ 1030 К не приводит к существенному увеличению их размера. И только после отжига при 1200 К и выше пузырьки начинают укрупняться. Также как и в случае облучения до дозы $1 \cdot 10^{20}$ $\text{He}^+/\text{м}^2$ размеры некоторых пузырьков достигают сотни нм и они выходят на поверхность (рис. 7).

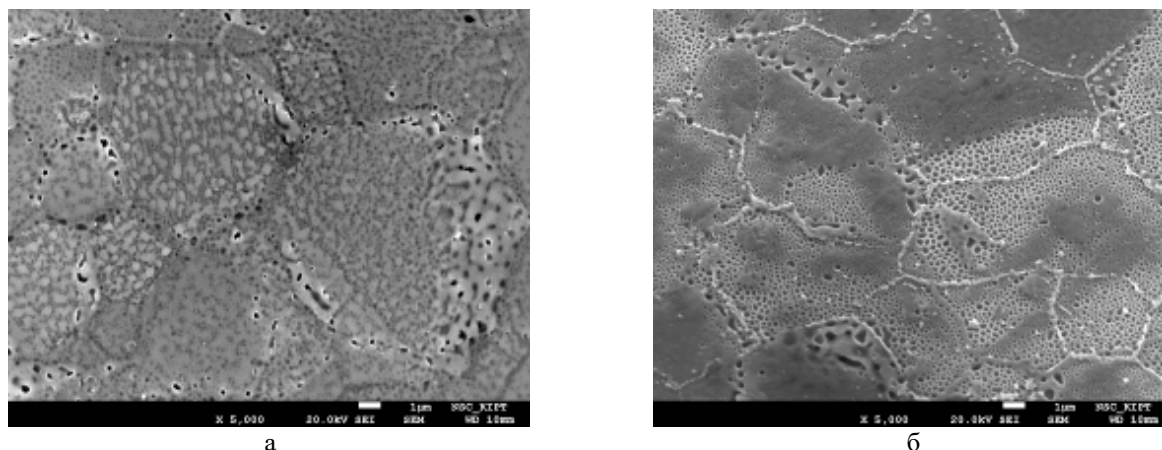


Рис. 7. Структура поверхности стали, облученной при $T_{\text{комн}}$ ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{21}$ м^{-2} и отожженной при 1350 К (а), и она же после снятия импульсной электрополировкой поверхностного слоя толщиной 20 нм (б)

На поверхности образца помимо дырчатой структуры, обусловленной выходом на поверхность отдельных или нескольких близкорасположенных пузырьков, наблюдается образование каналов из слившихся пузырей (образования белого цвета неправильной формы внутри зерен) (рис. 7, а). После импульсной электрополировки на поверхности видны следы от каналов и дырки от вскрытых пузырей с размерами от ~ 50 до 300 нм (рис. 7, б). Наблюдается неравномерное распределение пузырьков по зерну.

Механизмам роста пузырьков при исследовании гелиевой пористости уделяется большое внимание. Анализ литературных данных показывает, что во время отжига при повышенных температурах небольшие комплексы He-V, образовавшиеся при низкотемпературном облучении (290-600 К), образуют зародыши пузырьков. Дальнейшее укрупнение зародышей пузырька будут происходить либо путем миграции и коалесценции пузырьков (МК), либо по механизму Оствальда (ОС) – растворение и перезахват [8].

Рост гелиевых пузырьков в результате их миграции и коалесценции убедительно показан в [9]. В экспериментах *in situ* образцы аустенитного сплава Fe - 16Cr - 17Ni облучали 10 кэВ ионами гелия, используя ионный ускоритель, подключенный к электронному микроскопу. Некоторые образцы, облученные ионами He^+ , отжигали до температур 970 - 1500 К при этом непрерывно контролировали и регистрировали движение пузырьков на видео. Было установлено, что процессы зарождения пузырьков доминируют при 700 К, тогда как процессы их роста доминируют при температурах выше 900 К. Подвижность гелий-вакансионных комплексов или пузырьков является важным фактором, регулирующим эти процессы. Броуновское движение пузырьков гелия было продемонстрировано и подтверждено наблюдением, что средний квадрат расстояния, на которое мигрируют пузырьки, пропорционален времени. Коэффициент диффузии пузырька зависел от его диаметра и составлял 10^{-18} – 10^{-20} $\text{м}^2/\text{с}$ при 1460 К. В процессе броуновского движения пузырьки коалесцировали и исчезали на поверхности образца.

В работе [10] с помощью наблюдения "in situ" в просвечивающем электронном микроскопе термоактивированных процессов, протекающих в пленках Ni, облученных ионами He⁺, и непрерывной их регистрации были зафиксированы оба механизма роста пузырьков. Было показано, что сразу после появления пор их рост происходит за счет диффузии атомов гелия или гелий-вакансионных комплексов различной сложности. Слияние пор практически отсутствует. При повышении температуры, наряду с диффузионным ростом, начинается процесс слияния пор. Проявление этого процесса начинается при температуре ~800 К. Время одного акта слияния составляет от 0.25 до 0.04 с (предел разрешения аппаратуры). При дальнейшем росте температуры этот процесс проявляется все более отчетливо и, при дозах облучения $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$, приводит к образованию протяженных газонаполненных полостей.

Одновременно с ростом пор наблюдаются процессы аннигиляции: уменьшения диаметра пор вплоть до их полного исчезновения (рис. 8). Наряду с этим происходят процессы роста большой газонаполненной полости за счет перетекания атомов газа из близлежащей поры малого размера. При температуре ~800 К время последнего процесса составляет порядка 1 с. Обнаружен процесс скачкообразного роста полостей. Доля событий, происходящих по этому механизму, невелика и составляет 2...3% от общего их числа.

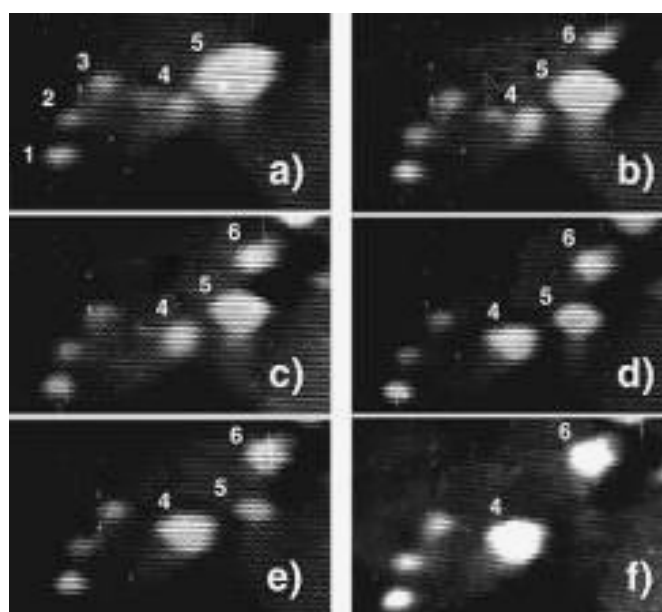


Рис. 8. Микрофотография, иллюстрирующая рост поры 4 за счет объединения с более мелкими окрестными порами, исчезновение поры 5 и синхронный рост поры 6. Поры 1,2,3 не претерпевают изменений [10]

Миграция пузырьков в механизме МК обусловлена процессами перестройки поверхности пузырьков путем, скорее всего, поверхностной диффузии атомов матрицы вблизи пузырька. В этом случае энергия активации процессов, приводящих к изменению плотности пузырьков при отжиге, составляет примерно половину энергии поверхностной диффузии, зависящей от термодинамического состояния пузырьков.

Растворение и перезахват по Оствальду обусловлены термически активированным выходом гелия из малых пузырьков и повторным поглощением их большими пузырьками. В этом случае кажущаяся энергия активации снижения плотности пузырьков, равна энергии диссоциации (выхода) гелия из пузырьков, которая значительно выше энергии поверхностной диффузии. Считается, что механизмы МК и ОС будут доминировать при относительно низких и высоких температурах (и/или высоких и низких концентрациях гелия), соответственно. В дополнение к диссоциации и повторному поглощению атомов гелия, механизм ОС требует диссоциации и повторного поглощения вакансий. Соответственно, этот, в основном, двухкомпонентный механизм, может контролироваться процессом диссоциации атомов гелия или вакансий, в зависимости от того какая из двух энергий диссоциации выше.

Каждому из этих механизмов соответствует определенный тренд зависимости размеров и плотностей пузырьков от температуры отжига. На рис. 9 приведены температурные зависимости средних диаметров и плотностей гелиевых пузырьков для дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$. Экспериментальные данные характеризуются тремя температурными интервалами: 1 - от 300 до 760 К, 2 - от 760 до 1030 К и 3 - от 1030 до 1350 К с явно различающимися трендами.

В низкотемпературной области диаметр и плотность пузырьков практически не меняется. При отжиге в области температур от 760 до 1030 К начинается рост их размеров и снижение плотности. Эта тенденция нарастает в области температур 1030-1350 К.

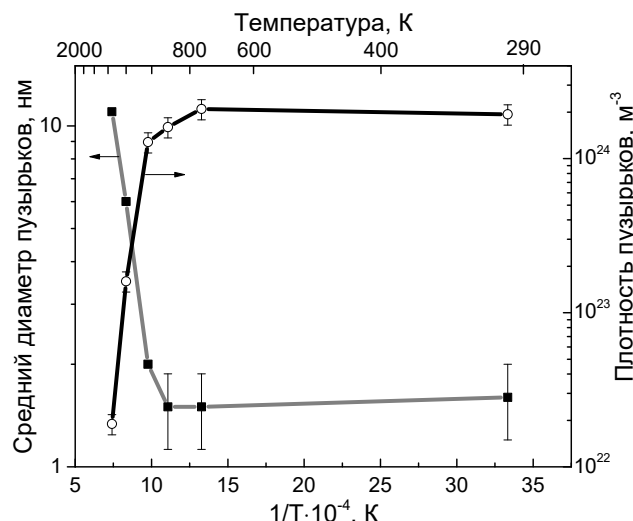


Рис. 9. Температурная зависимость средних диаметров и плотностей гелиевых пузырьков в стали, облученной 20 кэВ-ными ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$

Оценка энергии активации процесса (тангенс угла наклона высокотемпературной ветви кривой), контролирующего механизм укрупнения гелиевых пузырьков, в этой области дает значение $\sim 3,7$ эВ. Эта величина хорошо согласуется с теоретически рассчитанной энергией активации (3,5 эВ) процесса отрыва атома гелия от микропузырька ($E_{\text{He}}^{\text{diss}}$) по механизму Оствальда [11], а также с экспериментально полученным значением $E_{\text{He}}^{\text{diss}}$ для высокотемпературной стадии роста пузырьков в стали 304L [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано развитие гелиевой пористости при отжиге нержавеющей стали X18H10T, облученной при комнатной температуре ионами гелия с энергией 20 кэВ для одновременного создания смещающих повреждений на уровне 0,5 – 5 сна и концентрации гелия 1 – 12 ат.%.

Установлено, что при концентрации гелия ~ 1 ат.% первые видимые пузырьки с диаметром ~ 1 нм появляются после отжига до 900 К. При увеличении концентрации гелия до ~ 12 ат.% пузырьки обнаруживаются при $T_{\text{комн}}$.

Экспериментальные данные по изменению диаметров и плотности пузырьков в процессе постимплантационного отжига характеризуются тремя температурными стадиями: 1 - от 300 до 760 К, 2 - от 760 до 1030 К и 3 - от 1030 до 1350 К с явно различающимися трендами. На первой – параметры пузырьков не меняются, на второй и третьей стадии изменения имеют градацию от слабого к сильному. Для самой высокотемпературной стадии получено значение 3,7 эВ для энергии активации процессов, контролирующих один из механизмов укрупнения гелиевых пузырьков. Это значение коррелирует с теоретически рассчитанной величиной энергии активации процесса диссоциации ($E_{\text{He}}^{\text{diss}}$) по механизму Оствальда.

ORCID IDs

S.A. Karpov  <https://orcid.org/0000-0002-6607-8455>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, *Evolution of the structure phase state and radiation resistance of structural materials* (Kiev, Naukova Dumka, 2006), P. 374. (in Russian)
- [2]. S.J. Zinkle, J.T. Busby, *Mater. Today*. **12**(11), 12 (2009).
- [3]. H. Ullmaier, *Nucl. Fusion*. **24**(8), 1039 (1984).
- [4]. Y. Dai, G. R. Odette and T. Yamamoto, *Comprehensive Nuclear Materials*. **1**, 141 (2012).
- [5]. G.D. Tolstolutskaia, S.A. Karpov, G.Y. Rostova, S. B. Sungurov, G.N. Tolmachova, *Вісник ХНУ. Фізика, [Visnyk KhNU. Physics]* **23**, 66 (2015).
- [6]. B. Singh, H. J. Trinkaus, *Nucl. Mater.* **186**, 153 (1992).
- [7]. <http://www.srim.org/>
- [8]. H. Trinkaus, B.N. Singh, *J. Nucl. Mater.* **323**, 229 (2003).
- [9]. K. Ono, K. Arakawa, M. Oohashi, H. Kurata, K. Hojou, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* **283-287**, 210 (2000).
- [10]. V.I. Bendikov, A.V. Nikitin, V.V. Ruzhytskyi, V.F. Rybalko, S.M. Khazan, *PAST. Series: Physics of Radiation Effects and Radiation Materials Science*. **1**(64), 65 (1996). (in Russian)
- [11]. J. Rothaut, H. Schroeder & H. Ullmaier, *Philos. Mag.* **47**, 781 (1983).
- [12]. J. Chen, S. Romanzetti, S.W. Fommer, H. Ullmaier, *J. Nucl. Mater.* **304**, 1 (2002).

PACS: 07.85.-m, 81.40wx, 87.53-j

PRODUCTION OF ^{11}C and ^{18}F ISOTOPES. GETTING THE “GLUCOSE, ^{11}C ” RADIOPHARMACEUTICAL

 A.N. Dovbnya,  R.N. Dronov,  V.A. Kushnir,  V.V. Mitrochenko,  S.A. Perezhogin,
 L.I. Selivanov, V.A. Shevchenko,  B.I. Shramenko*

National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»

1 Akademichna str. Kharkov Ukraine 61108

**E-mail: bshram@kipt.kharkov.ua*

Received 9 November 2018, accepted 6 December 2018

The results of the photonuclear production of ^{11}C and ^{18}F isotopes in various target-matrices are summarized. The studies were performed using linear electron accelerators of the R&DE "Accelerator" NSC KIPT NAS of Ukraine in the energy range 10 -40 MeV to determine the possibilities of obtaining the maximum achievable activity levels of ^{11}C isotopes, and ^{18}F with a view to planning further developments on the creation of radiopharmaceutical for these nuclear isotopes. In the framework of the above approach, we measured the activity levels of the ^{18}F which is transferred to the surrounding aquatic environment during irradiation of target-matrices of fluoroplastic (C_2F_4) with bremsstrahlung flux. The release of the ^{18}F isotope into the aquatic environment under the most favorable conditions (in terms of energy and average beam current) was 3.6% of the target-matrices activity - 40 MBq/g, which is a very low figure. Despite the encouraging value of the specific activity of ^{18}F isotope in lithium fluoride (LiF) -77 MBq/g target-matrices and hydrofluoric acid (HF) - close to 100 MBq/g, the process of extracting ^{18}F from C_2F_4 , LiF and HF as basis of the radiopharmaceutical is not sufficiently effective and brings into question the feasibility of such a methodology for producing ^{18}F isotope for further use. More efficient was the production of the ^{11}C isotope in the irradiated target-matrix of the standard therapeutic form "glucose monohydrate" (glucose). It was shown that, as a result of irradiation of glucose with a gamma-quanta beam, it is possible to "label" glucose with the ^{11}C isotope, which is formed as a result of the photonuclear reaction $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ at the ^{12}C nucleus, which is part of the glucose molecule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Irradiated sample of glucose dissolved in a given volume of solvent (distilled water) will be ready for use radiopharmaceutical "Glucose, ^{11}C ". It has been shown that the "photonuclear method" provides for obtaining the "Glucose, ^{11}C " radiopharmaceutical complex with total activity necessary for performing PET diagnostics. The radiopharmaceutical "Glucose, ^{11}C " by the time of its use has 100% radionuclide purity. "Glucose, ^{11}C " obtained in this way was produced for the first time. The choice of the optimal design of a water-cooled target station, providing a moderate (in terms of heat loads) mode of irradiation of a capsule filled with glucose tablets, is discussed. Using the program "SolidWorks FlowSimulation 2011", the quantitative characteristics of the flow rates of water flowing around the glucose capsule and the converter are calculated. **KEYWORDS:** isotope ^{11}C ; isotope ^{18}F ; target C_2F_4 ; LiF; HF; linear electron accelerator; linac; radiopharmaceutical "Glucose, ^{11}C "; water cooled target station; photonuclear method.

НАПРАЦЮВАННЯ ІЗОТОПІВ ^{11}C І ^{18}F . ОТРИМАННЯ РАДІОФАРМПРЕПАРАТУ «ГЛЮКОЗА, ^{11}C ».

А.М. Довбня, Р.М. Дронов, В.А. Кушнір, В.В. Митроченко, С.О. Пережогін, Л.І. Селіванов, В.А. Шевченко,
Б.І. Шраменко

Національний Науковий Центр «Харківський фізико-технічний інститут»

1 вул. Академічна, м. Харків Україна 61108

Узагальнено результати напрацювання фотоядерним способом ізоотопів ^{11}C та ^{18}F в різних мішенях-матрицях. Дослідження виконані на лінійних прискорювачах електронів НДК "Прискорювач" ННЦ ХФТІ НАН України в діапазоні енергій 10 - 40 MeV для з'ясування можливостей отримання максимально досяжних рівнів активності ізоотопів ^{11}C та ^{18}F з метою планування подальших розробок зі створення на основі цих ізоотопів радіофармпрепаратів (РФП) для ядерної медицини. В рамках вищевикладеного підходу нами проведені вимірювання рівнів активності ізоотопу ^{18}F , що переходить в навколишнє водне середовище при опроміненні мішеней-матриць з фторопласту (C_2F_4) потоком гамма-квантів вдається здійснити «мічення» ізоотопу ^{18}F у водне середовище в найсприятливіших умовах (по енергії та середньому струмі пучка) склав 3,6% від величини активності матриці - 40 МБк/г, що є досить низьким показником. Незважаючи на обнадійливе значення питомої активності ізоотопу ^{18}F в мішенях-матрицях фториду літію (LiF) -77 МБк/г та плавикової кислоти (HF) - близькою до 100 МБк/г, питання вилучення ізоотопу ^{18}F з матриць C_2F_4 , LiF і HF для приготування на його основі РФП залишається відкритим і ставить під сумнів доцільність такої методології напрацювання ізоотопу ^{18}F для подальшого використання. Більш результативним виявилось напрацювання ізоотопу ^{11}C в опроміненій мішені-матриці стандартної лікарської форми "глюкози моногідрат" (глюкоза). Показано, що в результаті опромінення глюкози пучком гамма-квантів вдається здійснити «мічення» глюкози ізоотопом ^{11}C , який утворюється в результаті фотоядерної реакції $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ на ядрі ^{12}C , що входить до складу молекули глюкози - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Опромінений зразок глюкози, розчинений в заданому обсязі розчинника (дистильованої води) буде готовим до використання РФП «Глюкоза, ^{11}C ». Показано, що «фотоядерний метод» забезпечує отримання РФП «Глюкоза, ^{11}C » з повною активністю, необхідною для проведення ПЕТ діагностики. РФП «Глюкоза, ^{11}C » до моменту його використання має 100% радіонуклідну чистоту. РФП «Глюкоза, ^{11}C » таким способом отриманий вперше. Обговорюється вибір оптимальної конструкції водоохолоджуваного мішеневого пристрою, що забезпечує щадний (в сенсі теплових навантажень) режим опромінення капсули, заповненої таблетками глюкози. Використовуючи програму «SolidWorks FlowSimulation 2011», розраховані кількісні характеристики швидкостей потоків води, що обтікають капсулу з глюкозою і конвертер.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ізотоп ^{11}C ; ізотоп ^{18}F ; мішень C_2F_4 ; LiF ; HF ; лінійний прискорювач електронів; радіофармпрепарат «Глюкоза, ^{11}C »; водоохолоджуваний мішений пристрій; фотоядерний метод

**НАРАБОТКА ИЗОТОПОВ ^{11}C И ^{18}F . ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОФАРМПРЕПАРАТА «ГЛЮКОЗА ^{11}C »
А.Н. Довбня, Р.Н. Дронов, В.А. Кушнир, В.В. Митроченко, С.А. Пережогин, Л.И. Селиванов, В.А. Шевченко,
Б.И. Шраменко**

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»

1 ул. Академическая, Харьков Украина 61108

Обобщены результаты наработки фотоядерным способом изотопов ^{11}C и ^{18}F в различных мишенях-матрицах. Исследования выполнены на линейных ускорителях электронов НИК "Ускоритель" ННЦ ХФТИ НАН Украины в диапазоне энергий 10 - 40 МэВ для выяснения возможностей получения максимально достижимых уровней активности изотопов ^{11}C , и ^{18}F с целью планирования дальнейших разработок по созданию на основе этих изотопов радиофармпрепарата (РФП) для ядерной медицины. В рамках вышеизложенного подхода нами проведены измерения уровней активности изотопа ^{18}F переходящего в окружающую водную среду при облучении мишеней-матриц из фторопласта (C_2F_4) потоком тормозного излучения. Выход изотопа ^{18}F в водную среду в самых благоприятных условиях (по энергии и среднему току пучка) составил 3,6 % от величины активности матрицы 40 МБк/г, что является весьма низким показателем. Несмотря на обнадеживающее значение удельной активности изотопа ^{18}F в мишенях-матрицах фторида лития (LiF) - 77 МБк/г и плавиковой кислоты (HF) - близкой к 100 МБк/г вопрос извлечения изотопа ^{18}F из матриц C_2F_4 , LiF и HF для приготовления на его основе РФП остается открытым и ставит под сомнение целесообразность такой методологии наработки изотопа ^{18}F для дальнейшего использования. Более результативной оказалась наработка изотопа ^{11}C в облученной мишене-матрице стандартной лечебной формы «глюкозы моногидрат» (глюкоза). Показано, что в результате облучения глюкозы пучком гамма-квантов удается осуществить «мечение» глюкозы изотопом ^{11}C , который образуется в результате фотоядерной реакции $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ на ядре ^{12}C , входящем в состав молекулы глюкозы - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Облученный образец глюкозы, растворенный в заданном объеме растворителя (дистиллированной воды) будет готовым к использованию РФП «Глюкоза, ^{11}C ». Показано, что «фотоядерный метод» обеспечивает получение РФП «Глюкоза, ^{11}C » с полной активностью, необходимой для проведения ПЭТ диагностики. РФП «Глюкоза, ^{11}C » к моменту его использования обладает 100% радионуклидной чистотой. РФП «Глюкоза, ^{11}C » таким способом получен впервые. Обсуждается выбор оптимальной конструкции водоохлаждаемого мишенного устройства, обеспечивающего щадящий (в смысле тепловых нагрузок) режим облучения капсулы, заполненной таблетками глюкозы. Используя программу "SolidWorks FlowSimulation 2011", рассчитаны количественные характеристики скоростей потоков воды, обтекающих капсулу с глюкозой и конвертер.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: изотоп ^{11}C ; изотоп ^{18}F ; мишень C_2F_4 ; LiF ; HF ; линейный ускоритель электронов; радиофармпрепарат «Глюкоза, ^{11}C »; водоохлаждаемое мишенное устройство, фотоядерный метод.

Использование радионуклидов (РН) в медицине имеет глубокие исторические корни: от открытия Жолио Кюри изотопа ^{30}P (1934г.) до широкого применения различных изотопов для лечения и ПЭТ – диагностики сегодня.

Ультракраткоживущие (УКЖ) изотопы, применяемые для мечения радиофармпрепаратов (РФП), вводимых пациенту, предоставляют два основных преимущества по сравнению с другими видами радиоизотопной диагностики. Во-первых, мечение именно этими изотопами, включая изотоп ^{11}C , (в отличие от используемых в однофотонной эмиссионной компьютерной томографии изотопов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ или ^{123}I) не меняет химических свойств РФП, следовательно, они являются функциональными аналогами естественных метаболитов, и распределение в организме надлежащим образом выбранных РФП адекватно отражает параметры исследуемого биохимического процесса и/или функционального состояния организма. Во-вторых, короткий период полураспада данных изотопов позволяет проводить многократные исследования одного и того же пациента, что является принципиально важным для рецепторных исследований.

Хотя конечной целью исследований по наработке РН является получение РФП, меченых различными изотопами, большинство исследовательских работ в этом направлении, выполненных в Украине и в России, посвящено количественному определению достижимых уровней активностей РН, нарабатываемых в мишенях-матрицах, при различных условиях их наработки в реакторах и на ускорителях заряженных частиц [1-7].

Из известных методов получения РН (реакторного и с использованием пучков заряженных частиц) в Украине в последние десятилетия наибольшее внимание уделяется «фотоядерному методу», что, в первую очередь, обусловлено наличием и функционированием в ННЦ ХФТИ НАНУ ускорительных комплексов для фундаментальных исследований и радиационных технологий на базе линейных ускорителей электронов с различным потолком по энергии [2,3,5,6]. Однако, полученные в этих работах данные по определению удельных активностей РН, нарабатываемых в мишенях-матрицах, являются лишь первым этапом в длинной, сложной и дорогостоящей цепочке получения конечных продуктов – РФП, которые в результате их мечения различными изотопами, становятся главным рабочим средством ядерной медицины, обеспечивающим как диагностику, так и лечение. Таким образом, в упомянутых выше исследованиях значительных результатов по получению РФП, меченых различными изотопами, получено не было.

Одними из наиболее востребованных в ядерной медицине являются РФП на основе изотопов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и ^{18}F . Изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ традиционно нарабатывается реакторным методом - путем облучения мишеней из молибдена в потоках нейтронов реактора согласно реакции радиационного захвата $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ с последующим образованием изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ при распаде ядра ^{99}Mo : ($^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$).

Однако наряду с этой основной и широко используемой во всем мире методикой, группой американских исследователей предложен технологически замкнутый цикл «фотоядерного» метода получения изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с использованием пучка электронов линейного ускорителя – основанного на реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99\text{m}}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$ [8].

В работе [8] подробно описана вся технологическая цепочка получения изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ на пучке электронов, включая процесс термической сепарации, вплоть до коммерческой цены производимого изотопа, что в немалой степени подкрепило нашу уверенность в целесообразности использования фотоядерного метода для наработки и других РН для ядерной медицины [2,3,5,6,9,10].

Целью настоящих исследований на первом этапе было выяснение возможностей получения максимально достижимых уровней активности изотопов ^{11}C и ^{18}F в мишенях-матрицах на линейных ускорителях НИК «Ускоритель» ННЦ ХФТИ с целью планирования (в дальнейшем) разработок по созданию на основе этих изотопов радиофармпрепаратов для ядерной медицины.

В связи с возрастающим интересом к ПЭТ–диагностике различных заболеваний целесообразно не только изучить возможности наработки УКЖ–радионуклидов на имеющихся в Украине линейных ускорителях электронов (ННЦ ХФТИ НАН Украины, г. Харьков), но и предпринять попытку получения готового к использованию радиофармпрепарата «Глюкоза, ^{11}C » более совершенным способом, что является предметом настоящего исследования.

НАРАБОТКА ИЗОТОПОВ ^{11}C И ^{18}F ФОТОЯДЕРНЫМ СПОСОБОМ

В качестве альтернативы общеизвестному «циклотронному методу» наработки изотопа ^{18}F для создания РФП «фтордезоксиглюкоза, ^{18}F » в рамках вышеизложенного подхода с использованием «фотоядерного метода» нами проведены измерения возможных уровней наработки изотопа ^{18}F в окружающей водной среде при облучении мишеней–матриц из фторопласта C_2F_4 потоком тормозного излучения на различных ускорителях электронов, в различных энергетических интервалах [9]. Кроме того, была измерена активность изотопа ^{18}F в мишенях–матрицах: фторида лития (монокристалл) – LiF и фтороводородной (плавиковой) кислоты – HF . Принципиально возможной и достаточно эффективной для этих целей мишенью может быть гидрофторид лития (кристаллы) – LiHF_2 , образующийся в результате реакции $\text{LiF} + \text{HF} = \text{LiHF}_2$. Полученные в результате этих исследований данные сведены в табл. 1.

Таблица 1.

Наработка изотопов ^{11}C и ^{18}F на ускорителях НИК «Ускоритель» ННЦ ХФТИ

| Исходное вещество, (формула) | Нарабатываемый изотоп | Ускоритель, условия облучения, тип конвертера | Конечный продукт | Удельная (объемная) активность | Применение |
|---|-----------------------|---|---|--------------------------------|------------------|
| Фторопласт C_2F_4 Пленка 20 мкм | ^{18}F | ЛУ-10 $E_0=12,5$ МэВ; $I_{\text{cp}}=200$ мкА $j=0,625$ мкА/см 2 $T_{\text{обл}}=2,5$ мм; $T_{\text{обл}}=30$ мин | Пленка 20 мкм, | 46,2 кБк/г | Сырьевой продукт |
| | | | Водный экстракт | 1,85 кБк/см 3 | |
| Фторид лития (монокристалл) LiF | ^{18}F | ЛУ-10 $E_0=12,5$ МэВ; $I_{\text{cp}}=200$ мкА $j=0,625$ мкА/см 2 $T_{\text{обл}}=2,5$ мм; $T_{\text{обл}}=30$ мин | Фторид лития (монокристалл) | 3,2 МБк/г | Сырьевой продукт |
| Фторопласт C_2F_4 Пленка 20 мкм | ^{18}F | «ЭПОС» $E_0=25$ МэВ; $I_{\text{cp}}=450$ мкА $j=0,25$ мкА/см 2 ; $P_{\text{b}}=10$ мм $T_{\text{обл}}=110$ мин | Пленка 20 мкм | 1,05 МБк/г | Сырьевой продукт |
| | | | Водный экстракт | 41 кБк/см 3 | |
| Фторопласт C_2F_4 Пленка 20 мкм | ^{18}F | ЛУ-40m $E_0=36$ МэВ; $I_{\text{cp}}=6$ мкА $j=3,5$ мкА/см 2 ; $T_{\text{обл}}=4$ мм $T_{\text{обл}}=30$ мин | Пленка 20 мкм | 40 МБк/г | Сырьевой продукт |
| | | | Водный экстракт | 1,42 МБк/см 3 | |
| Фторид лития (монокристалл) LiF | ^{18}F | ЛУ-40m $E_0=36,7$ МэВ; $I_{\text{cp}}=6$ мкА $j=4,3$ мкА/см 2 ; $T_{\text{обл}}=4$ мм $T_{\text{обл}}=70$ мин | Фторид лития (монокристалл) | 77 МБк/г | Сырьевой продукт |
| Фтороводородная (плавиковая) кислота, HF 40% | ^{18}F | ЛУ-40m $E_0=34$ МэВ; $I_{\text{cp}}=6$ мкА $j=3,5$ мкА/см 2 ; $T_{\text{обл}}=4$ мм $T_{\text{обл}}=30$ мин | Фтороводородная (плавиковая) кислота, HF 40% | 12,6 МБк/г | Сырьевой продукт |
| Фтороводородная (плавиковая) кислота, HF 80% | ^{18}F | ЛУ-40m $E_0=34$ МэВ; $I_{\text{cp}}=6$ мкА $j=3,5$ мкА/см 2 ; $T_{\text{обл}}=4$ мм $T_{\text{обл}}=109$ мин | Фтороводородная (плавиковая) кислота, HF 80% | 92 МБк/г | Сырьевой продукт |

| Исходное вещество, (формула) | Нарабатываемый изотоп | Ускоритель, условия облучения, тип конвертера | Конечный продукт | Удельная (объемная) активность | Применение |
|---|-----------------------|---|-----------------------------------|---|---|
| Гидрофторид лития (кристаллы) LiHF_2 | ^{18}F | Возможен в качестве мишени | Гидрофторид лития (кристаллы) | Не менее удельной активности LiF | Сырьевой продукт |
| Полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$, пластина | ^{11}C | ЛУ-40m $E_0=36$ МэВ; $I_{\text{ср}}=6$ мкА $j=3,5$ мкА/см ² ; Та 4 мм $T_{\text{обл}}=30$ мин | Полиэтилен, пластина | 225 МБк/г | Сырьевой продукт |
| Глюкоза Таблетки «Глюкозы моногидрат» $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ^{11}C | ЛУ-40m $E_0=36$ МэВ; $I_{\text{ср}}=6$ мкА $j=3,5$ мкА/см ² Конвертор Та 4 мм; $T_{\text{обл}}=60$ мин | Таблетки: «Глюкозы моногидрат» | 110 МБк/г | Водный раствор РФП «Глюкоза, ^{11}C », подана заявка на изобретение [10] от 10.08.2017 |

Как показали проведенные исследования:

- на имеющихся в ННЦ ХФТИ линейных ускорителях электронов получение активностей изотопа ^{18}F в водной среде (из мишеней–матриц из фторопласта C_2F_4), достигающих величин около 1 Ки, предположительно достаточных для дальнейшего создания РФП, меченого изотопом ^{18}F , возможно только при условии оптимизации всех факторов, обуславливающих величину наработки изотопа ^{18}F . Главным среди этих факторов является величина плотности тока электронов на мишени. Обеспечение высоких значений этого параметра и его практическая реализация при наработке изотопов представляет главную научно–техническую трудность фотоядерного метода наработки изотопов;

- выход изотопа ^{18}F в водную среду при облучении мишеней–матриц из фторопласта C_2F_4 в самых благоприятных условиях (по энергии и среднему току пучка) составляет 3,6% от величины активности самой матрицы - 40 МБк/г [9], что является в конечном итоге весьма низким показателем (например, по сравнению с долей изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ извлекаемого из облученной матрицы) и ставит под сомнение целесообразность такой методологии наработки изотопа ^{18}F для дальнейшего использования.

Несмотря на обнадеживающее значение удельной активности изотопа ^{18}F в мишенях–матрицах фторида лития -77 МБк/г и плавиковой кислоты -46 МБк/г (при 40% концентрации) и близкой к 100 МБк/г (при концентрации 80%) вопрос использования изотопа ^{18}F (в составе матриц LiF и HF) для приготовления на его основе РФП остается открытым. Как видно из табл. 1 в матрице полиэтилена - $(\text{CH}_2)_n$ удельная активность изотопа ^{11}C достаточно высока и составляет 225 МБк/г, но (также, как и в случае матриц из фторопласта, фторида лития и плавиковой кислоты при наработке изотопа ^{18}F) извлечение целевого изотопа ^{11}C из этой матрицы представляет собой труднореализуемую задачу.

ПРЕДПОСЫЛКИ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА «ГЛЮКОЗА, ^{11}C »

В свете изложенного выше, более оптимистической представляется ситуация с наработкой изотопа ^{11}C в «перспективных» мишенях–матрицах. Ситуация кардинально меняется, если в качестве «перспективной» мишени–матрицы выбрать готовую лекарственную форму, например, «Глюкозу» (глюкозы моногидрат) и «пометить» ее изотопом ^{11}C , используя фотоядерный метод.

Уместно отметить, что в ПЭТ-томографии используется несколько РФП, «меченых» изотопом ^{11}C : «Бутират, ^{11}C », «Метионин, ^{11}C », «Холин, ^{11}C » и широко используемый РФП фтордезоксиглюкоза, ^{18}F . Они используются для диагностики онкологических новообразований головного мозга, предстательной железы, в кардиологии и др. Сейчас в мире известно два вида РФП глюкозы, меченной изотопами ^{11}C и ^{18}F : «1- ^{11}C -глюкоза» и «2-фтор [^{18}F]-2-деокси-D-глюкоза (фтордезоксиглюкоза, ^{18}F)», т.е. D-глюкоза, в молекуле которой одна гидроксильная группа замещена на радионуклид ^{18}F [11,12]. В мире, как правило, широко используется методика, когда радиоактивные «метки» - изотопы ^{11}C и ^{18}F сначала получают на циклотронах, тщательно выделяют их, а затем синтезируют с их помощью РФП. Например, изотоп ^{11}C , используемый для синтеза указанных выше РФП, получают путем облучения газообразного азота ^{14}N пучком протонов циклотрона, согласно реакции $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$. Синтез всех РФП меченных изотопом ^{11}C , (включая глюкозу), производится по реакциям карбоксилирования или метилирования. При этом, например, используется способ получения больших активностей ^{11}C в форме $^{11}\text{CO}_2$ или $^{11}\text{CH}_4$ в газовой мишени циклотрона. Изотоп ^{18}F образуется в результате облучения протонами с энергии 10-20 МэВ воды, обогащенной стабильным изотопом кислорода ^{18}O , согласно реакции $^{18}\text{O}(\text{p}, \text{np})^{18}\text{F}$. При этом химической формой стабилизации ^{18}F является фторид-анион, который в дальнейшем обычно включается в соответствующие нуклеофильные реакции, дающие возможность получать фторированные соединения, например, фтордезоксиглюкозу, ^{18}F .

Фторирование глюкозы изотопом ^{18}F и «мечение» глюкозы изотопом ^{11}C довольно сложные и дорогостоящие технологические процессы с использованием токсичных химреагентов. Не случайно, эти процессы синтеза РФП защищены иностранными патентами в виде запатентованной технологии «черный ящик» и широко используется в медицинских центрах во всем мире.

В отличие от описанных выше известных способов получения РФП путём синтеза их с использованием отдельно выделенных изотопов ^{11}C и ^{18}F предлагаемый нами способ состоит в «преобразовании» стабильного изотопа ^{12}C в молекуле глюкозы в изотоп ^{11}C . «Преобразование» стабильного изотопа ^{12}C в молекуле глюкозы в изотоп ^{11}C осуществляется путем, облучения стандартных таблеток глюкозы пучком гамма-квантов линейного ускорителя электронов для образования изотопа ^{11}C в результате фотоядерной реакции $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ на ядре ^{12}C , естественным образом входящем в состав молекулы моногидрата глюкозы – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Важно, что структурная формула и биологическая активность молекулы глюкозы при этом не меняются.

При этом процесс получения радиофармпрепарата «Глюкоза, ^{11}C » существенно упрощается, т.к. исключается очень сложная и дорогостоящая операция синтеза РФП, меченого заданным изотопом (в нашем случае изотопом ^{11}C).

Предлагаемый способ получения препарата «Глюкоза, ^{11}C » отличается от общепринятых в мире способов получения препаратов, меченных изотопами ^{11}C и ^{18}F , упрощенной процедурой его получения и высокой радионуклидной чистотой препарата, являясь, по сути, альтернативой другим известным способам.

Экспериментальные исследования по получению РФП «Глюкоза, ^{11}C » выполнены на линейном ускорителе электронов путем «мечения» изотопом ^{11}C стандартной лекарственной формы – глюкозы моногидрат (далее глюкоза), выпускаемый отечественной фармацевтической промышленностью в виде таблеток для широкого использования в медицине и диетологии. Процесс «мечения» изотопом ^{11}C глюкозы состоит в облучении ампулы, заполненной таблетками глюкозы пучком гамма-квантов на линейном ускорителе электронов с энергией, превышающей порог образования изотопа ^{11}C в результате фотоядерной реакции $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ на ядре ^{12}C , (находящемся в составе молекулы глюкозы). Энергетический порог образования изотопа ^{11}C на ядре ^{12}C – 18,72 МэВ, период полураспада изотопа ^{11}C – 20,4 минуты.

КОНСТРУКЦИЯ ВОДООХЛАЖДАЕМОГО МИШЕННОГО УСТРОЙСТВА (ВОМУ) МЕТОДИКА НАРАБОТКИ И ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ИЗОТОПА ^{11}C В СОСТАВЕ ГЛЮКОЗЫ

Наработка глюкозы, меченой изотопом ^{11}C , производится на линейном ускорителе ЛУ 40т в схеме облучения, представленной на Рис.1

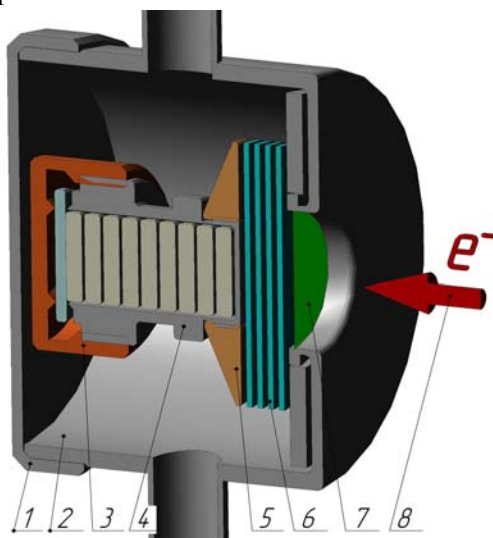


Рис.1 Схема облучения и конструкция водоохлаждаемого мишенного устройства (ВОМУ)

1 – Крышка корпуса; 2 - Корпус; 3 - Крышка капсулы с уплотняющей прокладкой; 4 - Капсула, заполненная таблетками глюкозы; 5 – Фиксирующее устройство; 6 – Конвертер (4 пластины Та); 7 – Входное окно; 8 - Направление облучения электронами

Режим облучения на ускорителе ЛУ-40т:

- энергия электронов 36 МэВ;
- средний ток 6 мкА;
- время облучения 60 минут;
- конвертер - Та (4 пластины, общей толщиной 4 мм);
- мишень - ампула из алюминия, заполненная глюкозой (массой 4 г.)

Опишем условия целевого эксперимента, проведенного для определения величины удельной активности изотопа ^{11}C в облученном образце глюкозы массой 4 г. Пучок электронов - 8, выходящий из ускорителя, через входное окно -7 попадает на танталовый конвертер (электронов в гамма-кванты) – 6. Гамма кванты в свою очередь облучают ампулу из алюминия - 4, заполненную таблетками глюкозы. Конвертер и ампула с глюкозой, размещаются в автономном мишенном устройстве -1,2 и охлаждаются потоком воды. После облучения в течение 60 минут, ампула с глюкозой извлекается из мишенного устройства для определения полной активности изотопа ^{11}C в образце глюкозы (по измерению удельной активности и изотопного состава отобранной пробы) на гамма-спектрометрическом комплексе CANBERRA и дальнейшей процедуры приготовления РФП «Глюкоза, ^{11}C ». Отбор пробы небольшой массы обусловлен высоким значением полной активности всего образца глюкозы, что делает невозможным измерения полной активности всего образца из-за перегрузок гамма-спектрометра. Гамма-спектрометрический комплекс CANBERRA включает германиевый HPGe – детектор с энергетическим разрешением (FWHM), равном 1,8 кэВ по линии 1332 кэВ (^{60}Co). Активность изотопа ^{11}C определялась по характерной для позитрон-эмиссионных УКЖ-изотопов аннигиляционной гамма - линии: 511 кэВ. Полная активность изотопа ^{11}C , содержащегося в 4 г глюкозы (определялась путем умножения полученной удельной активности пробы на полную массу образца).

Удельная активность, отобранной пробы (после облучения в течение 60 минут образца глюкозы) рассчитывалась по известным формулам активации радионуклидов с учетом всех факторов: «времени облучения», «времени измерения», «изменением активности за время измерений» и времени «выдержки» (или «остывания») составила 110 МБк/г. Полная активность облученной глюкозы массой 4 г составила 440 МБк. Как будет показано ниже, облученный образец глюкозы, растворенный в заданном объеме растворителя (дистиллированной воды) будет уже готовым к использованию РФП «Глюкоза, ^{11}C » с объемной активностью в МБк/мл.

При необходимости масса образца глюкозы может быть выбрана существенно большей (10-15 г.), следовательно, и величины полной нарабатываемой в образце активности будут в несколько раз большими (>1000 МБк) по сравнению с реально полученными в описанном эксперименте. Это обстоятельство можно рассматривать как резервную возможность увеличения полной активности РФП «Глюкоза, ^{11}C ». Из опубликованных данных по применению РФП фтордезоксиглюкоза, ^{18}F известно, что вводимая полная активность РФП фтордезоксиглюкоза, ^{18}F составляет 122 МБк на 1m^2 площади поверхности тела, которая определяется исходя из роста и веса обследуемого, в среднем - 370-400 МБк для исследования всего тела, для исследования мозга и миокарда - 150-240 МБк. Т.о. величины полной активности РФП «Глюкоза, ^{11}C », нарабатываемой фотоядерным способом на ускорителе электронов, сравнимы с величинами полной активности РФП фтордезоксиглюкоза, ^{18}F , необходимыми для ПЭТ-диагностики.

Хотя при проведении этих исследований использовался пучок электронов мощностью около 0,5 кВт, серьезное внимание уделялось выбору такой конструкции мишенного устройства, которая бы обеспечила эффективное охлаждение основных элементов, подверженных максимальной тепловой нагрузке – конвертер и капсула, заполненная облучаемым исходным веществом для наработки целевого изотопа. По этой причине использовался упрощенный вариант водоохлаждаемого мишенного устройства (ВМУ) с «прямоточным» направлением охлаждающих потоков воды.

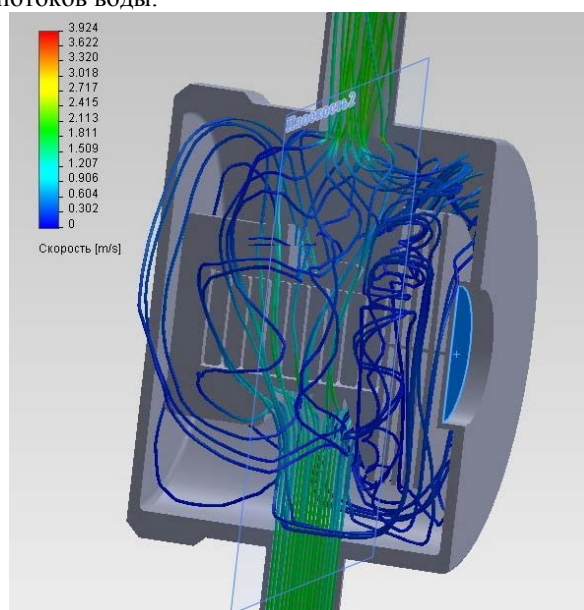


Рис.2. Результат расчёта траекторий и скоростей потоков воды в (ВМУ)

В связи с низкой термической стойкостью облучаемой глюкозы, необходимо было обеспечить щадящий (в смысле тепловых нагрузок) режим облучения капсулы гамма квантами/электронами. Для выбора такого режима использовались расчёты скоростей потоков охлаждающей воды согласно программе «SolidWorks Flow Simulation» [13]. Результаты этого расчёта приведены на рис. 2.

Как видно из представленной эпюры, в конструкции, изображенной на рис. 2 выполняется главное условие: эффективное охлаждение основных компонентов – конвертера тормозного излучения и капсулы, заполненной глюкозой. Тем не менее, скорости потоков охлаждающих конвертер были существенно ниже скоростей потоков воды, охлаждающих центральную часть капсулы. Так как конвертер функционально испытывает максимальные тепловые нагрузки, то при облучениях матриц-мишеней при мощностях пучка электронов, превышающих 0,5 кВт конструкции ВОРУ, должны предусматривать варианты с более эффективным охлаждением такого элемента, как конвертер. В таблице 2 приведены скорости потоков в различных частях ВОРУ выбранной конструкции.

Таблица 2.

Скорость потока воды в различных частях водоохлаждаемого мишенного устройства

| Элемент водоохлаждаемого мишенного устройства | Скорость потока, м/с |
|---|----------------------|
| 1. Нижняя часть (входной патрубков) | 2,110 |
| 2. Конвертер тормозного излучения | 0,302 |
| 3. Капсула с облучаемым веществом | 0,604 |
| 4. Верхняя часть (выходной патрубков) | 1,811 |

Особое внимание при конструировании ВОРУ уделялось выбору материалов всех облучаемых элементов: корпуса ВОРУ, капсулы и фиксирующего капсулу устройства с точки зрения минимизации наведенной активности, для обеспечения безопасности обслуживающего персонала согласно требованиям НРБУ-97.

Известно, что вольфрам широко применяется в качестве конвертера тормозного излучения, но в случае охлаждения водой он оказывается неприемлемым материалом в связи с его высокой «радиационной летучестью» и образованием высокой наведенной активности долгоживущего изотопа ^{181}W и других радиоактивных изотопов вольфрама. Причём высокая наведенная активность сохраняется как в самом конвертере, так и в охлаждающей воде за счёт «вымывания» соединений вольфрама во время его облучения и их последующей циркуляции по всему контуру охлаждения. Серьёзное внимание уделялось также выбору материала уплотняющих элементов, имеющих ограниченную радиационную стойкость и требующих замены после сеанса облучения. Необходимо также отметить, что использование конструкционных антикоррозионных титановых сплавов нежелательно по причине высокой наведенной активности изотопа ^{47}Sc нарабатываемого в конструкциях из титана согласно реакции $^{48}\text{Ti}(\gamma, p)^{47}\text{Sc}$.

Важным обстоятельством при облучении мишени является контроль параметров системы охлаждения с помощью ротаметров широкого диапазона расхода воды непосредственно в процессе облучения.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РФП «ГЛЮКОЗА, ^{11}C »

Методика приготовления РФП «Глюкоза, ^{11}C » сводится к оперативному (максимально быстрому) полному растворению основной части облученной массы глюкозы, меченной изотопом ^{11}C в заранее подготовленном объеме дистиллированной воды, взятом из расчета требуемой (объемной и полной) активности радиофармпрепарата для внутривенного введения его исследуемому биообъекту или пациенту. Полные и объемные активности РФП «Глюкоза, ^{11}C » (готового к использованию), полученного путем растворения облученного образца глюкозы весом 4 г в различных объемах растворителя в различные моменты времени t после «окончания облучения» приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Объемные и полные активности готового к использованию РФП «Глюкоза, ^{11}C »

| Объем растворителя (H_2O), мл | Объемная активность раствора МБк/мл на момент $t=0$ мин | Объемная активность раствора МБк/мл на момент $t=20,4$ мин | Полная активность раствора МБк на момент $t=20,4$ мин | Объемная активность раствора МБк/мл на момент $t=30,6$ мин | Полная активность раствора МБк на момент $t=30,6$ мин | Объемная активность раствора МБк/мл на момент $t=40,8$ мин | Полная активность раствора МБк на момент $t=40,8$ мин |
|---|---|--|---|--|---|--|---|
| 4 | 110,0 | 55,0 | 220,0 | 38,8 | 155,0 | 27,5 | 110,0 |
| 5 | 88,0 | 44,0 | 220,0 | 31,0 | 155,0 | 22,0 | 110,0 |
| 6 | 73,3 | 36,6 | 220,0 | 25,9 | 155,0 | 18,3 | 110,0 |
| 7 | 62,8 | 31,4 | 220,0 | 22,2 | 155,0 | 15,7 | 110,0 |
| 8 | 55,0 | 27,5 | 220,0 | 19,4 | 155,0 | 13,7 | 110,0 |

Важной характеристикой предлагаемого метода получения препарата «Глюкоза, ^{11}C » является сравнительно короткий период полураспада изотопа ^{11}C , составляющий 20,4 мин. В ряде случаев это обстоятельство является преимуществом и позволяет проводить рецепторные, повторные ПЭТ исследования одному и тому же пациенту (в ПЭТ-томографии используется также изотоп ^{15}O [14] с периодом полураспада 2,05 минуты, что позволяет проводить повторную диагностику каждые 15 мин).

В нашем случае этот фактор предъявляет повышенные требования к оперативности проведения всех действий-процедур, входящих в перечень процесса получения готового препарата.

В этой связи целесообразно подробно перечислить порядок и длительность всех действий, сопровождающих процесс приготовления РФП «Глюкоза, ^{11}C » (после «мечения» глюкозы изотопом ^{11}C , начиная с «момента окончания облучения» на ускорителе):

| | |
|--|--------|
| Технологический интервал перед заходом персонала в бункер | 5 мин |
| Заход в бункер, извлечение ампулы с облученной глюкозой из мишенного устройства, помещение ампулы в переносной защитный контейнер | 2 мин |
| Транспортировка контейнера к месту проведения измерений активности содержимого ампулы и процесса растворения образца глюкозы (процедуры выполняются в одном месте) | 3 мин |
| Отбор пробы из ампулы, взвешивание пробы | 2 мин |
| Измерение активности пробы на гамма-спектрометре, определение удельной и «планируемой» объемной активности препарата (при длительности измерений на гамма - спектрометре 5 мин.) | 5 мин |
| Процесс растворения основной массы глюкозы в растворителе, заливка готового к использованию препарата во флакон с указанием (на этикетке флакона) объемной активности и времени «окончания облучения» на ускорителе производится параллельно с предыдущим этапом | 3 мин |
| Суммарное время | 20 мин |

Таким образом, процесс приготовления РФП «Глюкоза, ^{11}C » (готового к использованию), занимает 20 мин. К указанному времени следует добавить время, необходимое для транспортировки препарата к месту расположения ПЭТ-томографа (около 5-10 мин).

Это условие выполняется при расположении ПЭТ- томографа в медсанчасти №13 г. Харькова, расположенной вблизи ННЦ ХФТИ, следовательно, общее время, прошедшее с «момента окончания облучения» до момента введения препарата близко к величине 30 мин.

Согласно данным табл. 3 даже через 30 мин. полная активность водного раствора «Глюкозы, ^{11}C » объемом от 5 до 8 мл будет составлять 155 МБк. Эта величина находится в диапазоне полных активностей, необходимых для ПЭТ-исследований мозга и миокарда. Значительно большую полную/объемную активность можно получить, используя для облучения глюкозы ускоритель КУТ-30 с энергией 30 МэВ и средним током 200 мкА (имеющийся в НИК «Ускоритель» ННЦ ХФТИ НАН Украины). Это позволяет более чем в 30 раз по сравнению с проведенным экспериментом (200 мкА / 6 мкА = 33,3) увеличить (полную/объемную) активность нарабатываемого препарата «Глюкоза, ^{11}C ». Распад наработанной активности изотопа ^{11}C при этом «растягивается» на пять периодов полураспада изотопа ^{11}C - ($32=2^5$). Это полностью снимет проблему жесткого временного режима приготовления и доставки препарата к «потребителю», т.к. позволит ко всем перечисленным выше действиям по приготовлению и транспортировке РФП «Глюкозы, ^{11}C » (длительностью около 30 минут) прибавить 102 минуты (20,4 мин. \times 5 = 102 мин)

Данные табл. 3 приведены как наглядный пример изменения во времени активности РФП «Глюкоза, ^{11}C » полученного при облучении средним током ускорителя 6 мкА образца глюкозы весом 4 г. А выбор небольшой величины массы облучаемой глюкозы - 4 г. (для отработки технологии измерения полной активности облученного образца глюкозы, а также приготовления из него раствора РФП «Глюкоза, ^{11}C ») диктовался требованиями обеспечения радиационной безопасности. Реально могут быть значительно увеличены как масса облучаемой глюкозы (до 10-15 г) так и средний ток ускорителя до 200 мкА (в 30 раз). Это более чем на порядок увеличивает все приведенные в табл.3 данные и таким образом подтверждает реализуемость такого варианта наработки и использования для ПЭТ диагностики РФП «Глюкоза, ^{11}C ».

Следует отметить, что выбор величины массы облучаемой глюкозы и объема растворителя позволяет в сжатый срок приготовить препарат, готовый к использованию, с широким интервалом величин удельной и объемной активности.

К достоинствам предлагаемого способа получения препарата РФП «Глюкоза ^{11}C » следует, прежде всего, отнести то, что «механизм» воздействия на живой организм РФП (как глюкозы) аналогичен препарату фтордезоксиглюкоза, ^{18}F . Отличие состоит лишь в том, что роль радиоактивной «метки» вместо изотопа ^{18}F выполняет изотоп ^{11}C . В отличие от ^{18}F в молекуле фтордезоксиглюкоза, изотоп ^{11}C не меняет биохимических свойств РФП, что позволяет более точно изучать распределение препарата в организме.

РАДИОНУКЛИДНАЯ ЧИСТОТА

На рис. 3 показан гамма-спектр остаточной активности образца облученной глюкозы. Как видно из рис.3, на спектре отсутствуют какие либо посторонние гамма-линии кроме линии с энергией 511 кэВ, принадлежащей изотопу ^{11}C , что подтверждает 100%-ную радионуклидную чистоту РФП «Глюкоза, ^{11}C ».

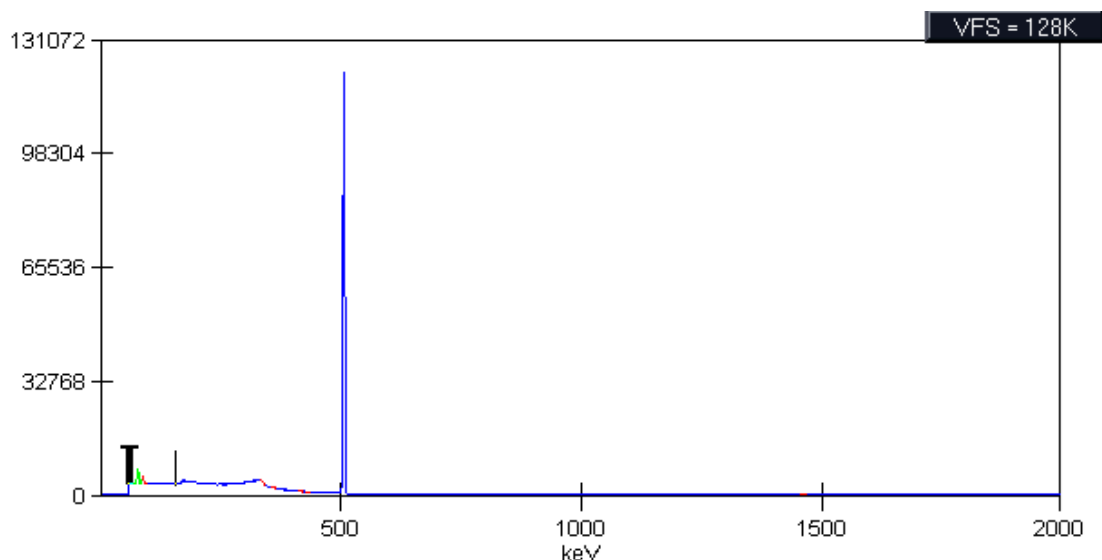


Рис.3. Гамма-спектр облученной глюкозы.

Строго говоря, в молекуле моногидрата глюкозы - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фотоядерным способом из изотопа ^{16}O может также нарабатываться изотоп ^{15}O с периодом полураспада 2,05 минуты, который полностью распадается к моменту готовности к использования препарата «Глюкоза, ^{11}C » (30-40 мин).

По существу, наличие короткоживущего изотопа ^{15}O не является «вредной» примесью, т.к. он имеет такую же аннигиляционную гамма-линию с энергией 511 кэВ как у изотопа ^{11}C .

СТЕРИЛЬНОСТЬ ПРЕПАРАТА

Для изготовления препарата используется стерильная готовая фармацевтическая лечебная форма – глюкозы моногидрат в виде таблеток. Использование именно такой формы, по нашему мнению, представляется более предпочтительным по сравнению с готовыми водными растворами глюкозы в ампулах по следующим причинам:

1. пониженной концентрации глюкозы в водных растворах, что существенно снижает удельную активность конечного РФП «Глюкоза, ^{11}C »;
2. исключения возможности образования различных свободных радикалов типа $\text{OH}\cdot$, и их ионного обмена, который имеет место в водной среде (раствора глюкозы) под действием облучения, что осложняет использование такого препарата;
3. подверженности разрушению ампулы с раствором глюкозы в процессе облучения из-за больших тепловых нагрузок (что подтверждено экспериментально).

Стерильность препарата «Глюкоза, ^{11}C » обеспечивается за счёт использования:

1. изначально стерильной лекарственной формы – глюкозы моногидрат, стерильность которой подкрепляется в процессе облучения ее пучком ионизирующего излучения (гамма-квантов и электронов);
2. предварительно стерилизованного растворителя (дистиллированной воды);
3. стерильной емкости для растворения облученной глюкозы;
4. стерильного флакона для слива в него раствора препарата «Глюкоза, ^{11}C »;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально измерен уровень наработки изотопа ^{18}F в различных мишенях-матрицах. Низкое значение доли активности изотопа ^{18}F , переходящей из фторопласта в окружающую водную среду, ставит под сомнение такой метод его наработки для практического использования.

2. Используя фотоядерный метод наработки изотопов путём облучения гамма-квантами стандартной лекарственной формы «Глюкозы моногидрат», впервые получен радиофармпрепарат «Глюкоза, ^{11}C », готовый к использованию в ПЭТ-диагностике и описана технология его получения.








3. Сравнительно короткий период полураспада изотопа ^{11}C предъявляет повышенные требования к оперативности проведения всех действий-процедур, входящих в перечень процесса получения готового препарата. Все действия-процедуры опробованы нами на практике, чем показана практическая реализуемость предлагаемого метода получения РФП «Глюкоза, ^{11}C ».

4. Получение РФП «Глюкоза, ^{11}C » существенно облегчается и удешевляется по сравнению, например, с технологией получения препарата фтордезоксиглюкоза, ^{18}F , (получаемого путем облучения дорогостоящего «материнского» изотопа ^{18}O пучком протонов циклотрона с дальнейшей технологической цепочкой «подсадки» изотопа ^{18}F к молекуле глюкозы).

5. Благодаря относительной упрощенности способа получения РФП «Глюкоза, ^{11}C », (т.к. исключается сложный и дорогостоящий процесс синтеза), 100%-ной радионуклидной чистоте, а также возможности получения объемной активности препарата, достаточной для проведения диагностики на ПЭТ томографе, описанный способ, выгодно отличает такую технологию получения препарата «Глюкоза, ^{11}C » от известных технологий получения фармпрепаратов глюкозы, меченых изотопами ^{11}C и ^{18}F .

6. Современные специализированные ПЭТ-центры укомплектованы ускорителями протонов - циклотронами. Для получения и использования описанного выше РФП «Глюкоза, ^{11}C », незаменимого, в том числе для рецепторных исследований, в условиях ПЭТ-центра требуется источник электронов (линейный ускоритель или микротрон с энергией 35–40 МэВ). Дополнительная возможность наработки на ускорителе электронов фотоядерным способом также короткоживущего изотопа ^{15}O [14], крайне необходимого при исследованиях механизмов функционирования головного мозга, является дополнительным аргументом в пользу необходимости оснащения ПЭТ-центров ускорителями электронов.

ORCID IDs

A.N. Dovbnya  <https://orcid.org/0000-0002-0042-4167>, R.N. Dronov  <https://orcid.org/0000-0002-1824-835X>,
V.A. Kushnir  <https://orcid.org/0000-0003-2907-1323>, V.V. Mitrochenko  <https://orcid.org/0000-0002-3002-7402>,
S.A. Perezhogin  <https://orcid.org/0000-0002-4993-1928>, L.I. Selivanov  <https://orcid.org/0000-0002-0284-1642>,
B.I. Shramenko  <https://orcid.org/0000-0003-4583-6963>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. S.N. Dmitriyev, N.G. Zaytseva. Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei. **27**(4), 977-1042 (1996). (in Russian)
- [2]. G.L. Bochek, A.N. Dovbnya and A.S. Zadvorny. Problems of Atomic Science and Technology. **1**(33), 66-67 (1999). (in Russian)
- [3]. N.P. Dikiy, A.N. Dovbnya, Yu.V. Lyashko, E.P. Medvedeva, Yu.D. Tur and V.L. Uvarov, Problems of Atomic Science and Technology. **2**(36), 58-61 (2000).
- [4]. A.N. Dovbnya, N.P. Dikiy, O.V. Nemashkalo, A.I. Tutubalin, V.L. Uvarov, A.G. Shepelev, B.I. Shramenko and L.D. Yurchenko, The Journal of V.N. Karazin Kharkov national University. **619**(1), 58-64 (2004). (in Russian)
- [5]. N.P. Dikiy, A.N. Dovbnya, N.A. Skakun, V.L. Uvarov, M.A. Khazhmuradov and B.I. Shramenko, Problems of Atomic Science and Technology. **1**(37), 26-35 (2001).
- [6]. N.P. Dikiy, A.N. Dovbnya and V.L. Uvarov, Problems of Atomic Science and Technology. **1**(42), 168-171 (2004).
- [7]. A.A. Veryovkin, N.G. Stervoedov, G.P. Kovtun, The Journal of V.N. Karazin Kharkov national University. **746**(4), 54-64 (2006). (in Russian)
- [8]. R.G. Bennett, J.D. Christian, D.A. Petti, W.K. Terry and S.B. Grover, Nuclear technology. **126**(1), 102-121 (1999).
- [9]. A.I. Azarov, A.N. Dovbnya, M.A. Dolzhec, V.A. Kushnir, V.V. Mitrochenko, S.A. Perezhogin, L.I. Selivanov, V.A. Tereshchenko, V.U. Titov, D.V. Titov, V.A. Shevchenko and B.I. Shramenko, Problems of Atomic Science and Technology. **6**, 133-136 (2017).
- [10]. A.N. Dovbnya, B.I. Shramenko. Patent of Ukraine No 28463/3A/18 (27 November 2018). (in Ukrainian)
- [11]. P. Herrero, C.J. Weinheimer, C. Dence, W.F. Oellerich and R.J. Gropler, J. Nucl. Cardiol. **9**, 5-14 (2002).
- [12]. P. Herrero, T.L. Sharp, C. Dence, B.M. Haraden and R.J. Gropler, J. Nucl. Med. **43**, 1530 -1541 (2002).
- [13]. <https://www.solidworks.com/product/solidworks-flow-simulation>
- [14]. V. Piltingsrud, R. Hoops, Med. Phys. **14**(3), (1987).

PACS: 61.50.Ah, 64.10.+h

INVESTIGATION OF THE LIQUIDUS LINE ON THE Fe-B STATE DIAGRAM

 **N.Yu. Filonenko**

State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine"

9, Vernadsky Str., Dnipro, 49044, Ukraine

E-mail: natph2016@gmail.com

Received 29 October 2018, revised 19 November 2018

In this paper we determine the crystallization temperature of a melt of the Fe-B system depending on the boron content and. The thermodynamic properties of the boron-bearing phases are studied. The investigation was performed for alloys with the boron content of 2.0-4.2.0% (wt.), the rest is iron. The smelting of Fe-B system alloy was carried out in a furnace in alundum saggars in the argon atmosphere. The cooling rate of as-cast alloys was 10 K/s. To ascertain the structural condition of alloys we used the microstructure analysis, the differential thermal and the X-ray structural analyses. In the paper, based on experimental data for the Fe-B alloys, we determined the crystallization temperatures of alloys under consideration, depending on the content of boron in the alloy. In addition, we revealed that the γ -Fe+Fe₂B eutectic transformation occurs at the temperature of 1441 K and at the boron content of 3.8% (wt.). To determine the thermodynamic functions of the phases we used the quasi-chemical method. With accounting for the contribution of the first degree approximation of the high-temperature expansion for the thermodynamic potential we derived expressions for the free energy of the melt of the binary Fe-B alloy, the boron-doped austenite and the Fe₂B boride. The expressions obtained for the free energy potential and the chemical potential of the melt of the binary Fe-B alloy, the austenite and the Fe₂B boride enable to obtain the Fe-B phase diagram liquidus boundaries. The calculations performed in this paper made it possible to obtain the numerical values of the crystallization temperature of the alloy, depending on the boron content, and to determine the temperature of the γ -Fe+Fe₂B eutectic transformation and the boron content, at which this transformation takes place in the alloy. Such an approach allows describing most completely from the thermodynamic point of view the crystallization process and the eutectic transformation. The results of the calculations obtained in this paper are in good agreement with the experimental data.

KEYWORDS: melt, overheating of alloy above the liquidus line, Fe-B system alloys, Fe₂B iron boride

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛІНІЇ ЛІКВІДУСУ НА ДІАГРАМІ СТАНУ Fe-B

Н.Ю. Філоненко

ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України»

49044, Україна, м. Дніпро, вул. Володимира Вернадського, 9

У роботі встановлено температуру кристалізації розплаву системи Fe-B в залежності від вмісту бору та вивчено термодинамічні властивості фаз, що містять бор. Дослідження проводили на сплавах з вмістом бору 2,0-4,2,0 % (мас.), решта – залізо. Виплавку сплавів системи Fe-B проводили в печі в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів після лиття складала 10 К/с. Для визначення структурного стану сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та диференційний термічний аналізи. У роботі за результатами експериментальних даних для сплавів системи Fe-B було визначено температури їх кристалізації в залежності від вмісту бору в сплаві. Окрім цього, визначено, що евтектичне перетворення γ -Fe+Fe₂B відбувається при температурі 1441 К та вмісті бору 3,8 % (мас.). Для визначення термодинамічних функцій фаз використовувався квазіхімічний метод. З урахуванням внеску наближення першого ступеня високотемпературного розвинування термодинамічного потенціалу було отримано вирази для вільної енергії розплаву бінарного сплаву Fe-B, аустеніту, легованого бором, та бориду Fe₂B. Отримані вирази для вільної енергії та хімічного потенціалу розплаву бінарного сплаву Fe-B, аустеніту та бориду Fe₂B дозволили визначити розташування лінії ліквідусу на діаграмі стану Fe-B. Проведені в даній роботі розрахунки дали змогу отримати числові значення температури кристалізації сплаву в залежності від вмісту бору, визначити температуру евтектичного перетворення γ -Fe+Fe₂B та вміст бору в сплаві, при якому відбувається це перетворення. Використаний у даній роботі підхід робить можливим надання найбільш повного з термодинамічної точки зору опису процесу кристалізації та евтектичного перетворення. Отримані результати розрахунків досить добре узгоджуються з експериментальними даними.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: розплав, перегрів сплаву вище лінії ліквідусу, сплави системи Fe-B, борид заліза Fe₂B

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНИИ ЛИКВИДУСА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ Fe-B

Н.Ю. Филоненко

ГУ «Днепропетровская государственная медицинская академия МОЗ Украины»

49044, Украина, г. Днепр, ул. Владимира Вернадского, 9

В работе установлена температура кристаллизации расплава системы Fe-B в зависимости от содержания бора и изучены термодинамические свойства боросодержащих фаз. Исследования проводились на сплавах с содержанием бора 2,0-4,2,0% (мас.), остальное – железо. Выплавка сплавов проводилась в печи в алундовых тиглях в атмосфере аргона. Скорость охлаждения сплавов после литья составила 10 К/с. Для определения структурного состояния сплавов использовали микроструктурный, рентгеноструктурный и дифференциальный термический анализы. В работе по результатам экспериментальных данных для сплавов системы Fe-B были установлены температуры их кристаллизации в зависимости от содержания бора в сплаве. Кроме этого, было установлено, что евтектическое превращение γ -Fe+Fe₂B происходит при температуре 1441 К и содержании бора 3,8 % (мас.). Для определения термодинамических функций фаз использовался квазіхимический метод. С учетом приближения первой степени високотемпературного разложения термодинамического потенциала были получены выражения для свободной энергии расплава бинарного сплава Fe-B, аустенита, легируемого

бором, и борида Fe_2B . Полученные выражения для свободной энергии и химического потенциала для расплава бинарного сплава Fe-B, аустенита и борида Fe_2B позволили определить расположение линии ликвидуса на диаграмме состояния Fe-B. Проведенные в данной работе расчеты позволили получить численные значения температуры кристаллизации сплава в зависимости от содержания бора, определить температуру эвтектического превращения γ -Fe+ Fe_2B и содержание бора в сплаве, при котором происходит данное превращение. Используемый в данной работе подход позволяет дать наиболее полное с термодинамической точки зрения описание процесса кристаллизации и эвтектического превращения. Полученные результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: расплав, перегрев сплава выше линии ликвидуса, сплавы системы Fe-B, борид железа Fe_2B

Сплавы системы Fe-B досліджуються кілька десятиліть, але наразі нема єдиної думки щодо фазового складу та температур фазових перетворень. Відомо, що в системі Fe-B відбувається утворення евтектики γ -Fe+ Fe_2B , але різні автори наводять на діаграмі стану системи Fe-B різні температури цього перетворення. Наприклад, автори робіт [1-3] вказують, що евтектичне перетворення в системі відбувається при температурі 1473 К та вміст бору складає 17,0 % (ат.), автори роботи [4] зазначають, що перетворення відбувається при температурі 1468 К при вмісті бору 16,4 % (ат.). Іншу температуру 1452 К вказують автори роботи [5], в роботі [6] наводять температуру перетворення 1450 К, а в роботі [7] – 1447 К та вміст бору 17,0 % (ат.). В роботі [8] температура евтектичного перетворення взагалі склала 1421 К. Таким чином, різні автори вказують різну температуру утворення евтектики γ -Fe+ Fe_2B . В літературі існують методи, що дозволяють розрахувати температуру лінії ліквідусу для бінарних сплавів та використовуються при малому за числовим значенням вмісті легуючих елементів [9-11]. Сплави системи Fe-B з вмістом бору до 17 % (ат.) є доевтектичними, а з вмістом бору в інтервалі 17,0-31,8 % (ат.) – заевтектичними [1-2]. В доевтектичних сплавах мікроструктура представлена γ -Fe та евтектикою γ -Fe+ Fe_2B , а в заевтектичних – боридом заліза Fe_2B та евтектикою γ -Fe+ Fe_2B [1-2].

Таким чином, метою даної роботи було визначити температурні дані щодо лінії ліквідусу в залежності від вмісту бору в сплаві та температуру евтектичного перетворення в сплавах системи Fe-B.

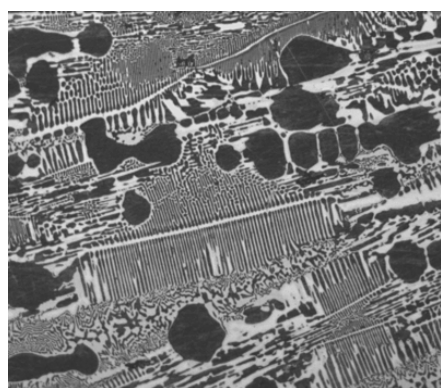
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках з вмістом бору 2,0-4,2 % (мас.), решта – залізо. Для отримання сплавів систем Fe-B використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95 % (мас.)), аморфний бор (з вмістом бору 97,5 % (мас.)). Виплавку зразків проводили в печі Тамана в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів складала 10 К/с. Для визначення особливостей фазових перетворень сплавів систем Fe-B провели диференційний термічний аналіз зразків на дериватографі.

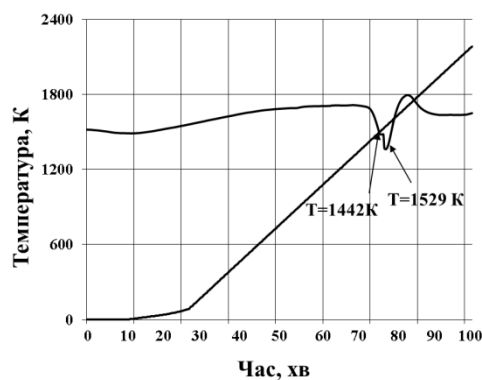
Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [12]. Мікротвердість різних фазових складових визначали на мікротвердомірі ПМТ-3. Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопу «Неофот-21». Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Co_{α} випромінюванні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура доевтектичних сплавів системи Fe-B представлена дендритами заліза та евтектикою γ + Fe_2B , що підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 1а). За результатами диференційного термічного аналізу для сплаву з вмістом бору 11,6 % (ат.) утворення кристалів γ -заліза відбулось при температурі 1541 К, а евтектики – 1535 К; при вмісті бору 13,4 % (ат.) утворення кристалів γ -заліза відбувається при 1529 К, евтектики – 1442 К. Для сплаву з вмістом 16,1 % (ат.) відповідні температури склали 1488 К та 1441 К.



а

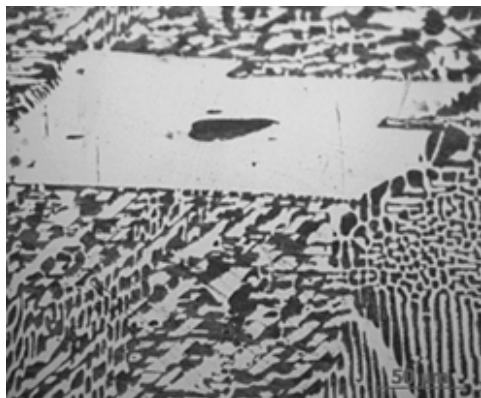


б

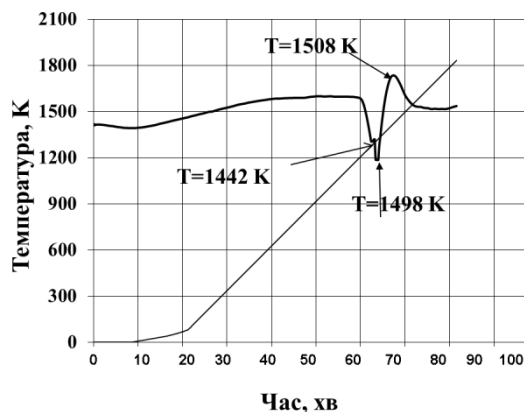
Рис. 1. Сплав з вмістом бору 13,4 % (ат.)
а) мікроструктура $\times 500$, б) диференційний термічний аналіз

В заевтектичних сплавах системи Fe-B первинні бориди Fe₂B розташовані в евтектиці γ -Fe+Fe₂B (рис. 2а).

Результати диференційного термічного аналізу дозволили визначити температури фазових перетворень в залежності від вмісту бору в сплаві, а саме: при вмісті бору 18,0 % (ат.) утворення первинних кристалів відбулось при температурі 1498 К, а евтектики – 1442 К; при вмісті 18,7 % (ат.) утворення первинних кристалів відбувалось при 1533 К, а евтектики – при 1441 К, відповідно (рис. 2, б).



а



б

Рис. 2. Сплав з вмістом бору 18,0 % (ат.)
а) мікроструктура $\times 500$, б) диференційний термічний аналіз

Таким чином, температура евтектичного перетворення за результатами диференційного термічного аналізу в досліджуваних сплавах склала 1441 К.

Слід зазначити, що температури фазових перетворень, отримані за результатами диференційного термічного аналізу, добре корелюють з результатами, наведеними авторами [6-7].

Як відомо, для отримання рівняння лінії ліквідусу необхідне виконання умови рівності хімічних потенціалів j -го компонента в рідкому та твердому станах $\mu_i = \mu_j$ [13].

Для знаходження лінії ліквідусу для евтектичного перетворення було отримано рівняння вільної енергії для аустеніту та рідини (ліва гілка діаграми стану Fe-B), бориду Fe₂B та рідини сплаву (права гілка діаграми стану Fe-B), відповідно.

Розрахунок вільної енергії аустеніту з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

Для отримання вільної енергії аустеніту було застосовано квазіхімічний метод [14]. Кристалічна решітка ГЦК має октаедричні та тетраедричні пори. На елементарну комірку ГЦК решітки припадає 4 атоми. Атом бору, який розташований в октаедричній порі, оточений 6 сусідніми атомами заліза. Атоми заліза знаходяться на відстані $a/2$ від атому бору, де a – параметр решітки γ -заліза. Тетрагональна пора в аустеніті має радіус $0,22 r$, що замалий для занурення атому бору. На кожен атом елементарної комірки припадає одна октаедрична пуста [15].

При розрахунку термодинамічних функцій фаз для високотемпературної області було враховано внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву у вигляді нескінченного ряду за ступенями $1/T$ [16].

Енергія взаємодії між елементами v_{FeB} залежить від температури. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами представимо як $v_{FeB} = a + bT + cT \ln T$.

Дані енергії взаємодії між компонентами в фазі було взято з робіт [5, 14-15].

Таким чином, залежність вільної енергії аустеніту від температури має наступний вигляд:

$$F = - \sum_{i=1}^6 N_{Fe} N_B v_{FeB} - kT(2N_{Fe}(\ln 2N_{Fe} - 1) - N_B(\ln N_B - 1)) - \frac{v_{FeB}^2 N_{Fe}^2 N_B^2}{2ZTR}, \quad (1)$$

де Z – координаційне число ($Z=12$) [15].

У виразі для вільної енергії аустеніту (1) вміст заліза позначено N_{Fe} . Тоді вміст бору в аустеніті дорівнює $(1 - N_{Fe})$.

Таким чином, вільну енергію аустеніту (1) з урахуванням зазначених припущень можна визначити як

$$F = - \sum_{i=1}^6 N_{Fe} (1 - N_{Fe}) v_{FeB} - kT(N_{Fe}(\ln N_{Fe} - 1) - (1 - N_{Fe})(\ln(1 - N_{Fe}) - 1)) - \frac{v_{FeB}^2 N_{Fe}^2 (1 - N_{Fe})^2}{2ZTR}. \quad (2)$$

Визначимо хімічний потенціал заліза в фазі за відомою формулою [16]:

$$\begin{aligned} \mu = & -6(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) + 6N_{\text{Fe}}(a + bT + cT \ln T) - \\ & - kT \left(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) + \frac{N_{\text{Fe}}}{1 - N_{\text{Fe}}} - \ln(1 - N_{\text{Fe}}) + 1 \right) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})^2}{ZRT} + \\ & + \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2(1 - N_{\text{Fe}})}{ZRT}. \end{aligned} \quad (3)$$

Розрахунок вільної енергії розплаву з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

Для розплаву на елементарну комірку припадає в середньому 11 атомів [14-16].

Вільну енергію розплаву з застосуванням квазіхімічного методу визначимо, як

$$F = - \sum_{i=1}^{11} N_{\text{Fe}} N_{\text{B}} \nu_{\text{FeB}} - kT(N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - N_{\text{B}}(\ln N_{\text{B}} - 1) - N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1)) - \frac{\nu_{\text{FeB}}^2 N_{\text{Fe}}^2 N_{\text{B}}^2}{2ZTR}. \quad (4)$$

У виразі для вільної енергії (1) вміст заліза позначено N_{Fe} . Тоді вміст бору в розплаві дорівнює $(1 - N_{\text{Fe}})$.

Таким чином, вільну енергію аустеніту з урахуванням зазначених припущень можна визначити як

$$F = - \sum_{i=1}^{11} N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})\nu_{\text{FeB}} - kT(N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - (1 - N_{\text{Fe}})(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) - 1)) - \frac{\nu_{\text{FeB}}^2 N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})}{2ZTR}. \quad (5)$$

Хімічний потенціал заліза в розплаві:

$$\begin{aligned} \mu = & -11(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) + 11N_{\text{Fe}}(a + bT + cT \ln T) - \\ & - kT \left(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) + \frac{N_{\text{Fe}}}{1 - N_{\text{Fe}}} - \ln(1 - N_{\text{Fe}}) + 1 \right) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})^2}{ZRT} + \\ & + \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2(1 - N_{\text{Fe}})}{ZRT}. \end{aligned} \quad (6)$$

Розрахунок вільної енергії бориду Fe₂B з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

Розташування атомів бору в решітці бориду Fe₂B умовно можна розділити на дві підрешітки. Перша підрешітка – розташування атомів бору, які мають вісім найближчих атомів заліза на відстані 2,17 Å. Другу підрешітку умовно розділили на дві. В першій два атоми розташовані на відстані 2,12 Å, а в другій чотири атоми – на відстані 3,61 Å один від одного. Як відомо, фаза Fe₂B містить 32,5 % (ат.) бору [15].

Вільну енергію бориду Fe₂B можна визначити за формулою $F = E - kT \ln W$, де E – внутрішня енергія фази Fe₂B, W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки бориду, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Взаємодію атомів Fe-B та B-B можна врахувати наступним чином: ν_{FeB} – енергії взаємодії пар атомів та ν_{BB} – для шести атомів бору, розташованих на відстані 3,14 Å. Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [17].

$$F = - \sum_{i=1}^8 N_{\text{Fe}} N_{\text{B}} \nu_{\text{FeB}} - \sum_{i=1}^6 N_{\text{B}} N_{\text{B}} \nu_{\text{BB}} - kT(N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - N_{\text{B}}(\ln N_{\text{B}} - 1)) - \frac{\nu_{\text{FeB}}^2 N_{\text{Fe}}^2 N_{\text{B}}^2}{2ZTR}, \quad (7)$$

де Z – координаційне число, яке для бориду дорівнює $Z=12$ [12], $N = N_{\text{Fe}} + N_{\text{B}}$, N_{Fe} – кількість атомів

заліза, N_{B} – кількість атомів бору, відповідно. Сумарна кількість атомів в сполучі $\sum_{i=1}^2 N_i = 1$. Позначимо міст

бору в бориді $(1 - N_{\text{Fe}})$. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами представимо як $\nu_{\text{FeB}} = a + bT + cT \ln T$ та $\nu_{\text{BB}} = a_1 + b_1T + c_1T \ln T$.

Вільну енергію для бориду визначимо як:

$$\begin{aligned} F = & -8N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) - 6(1 - N_{\text{Fe}})^2(a_1 + b_1T + c_1T \ln T) - kT((N_{\text{Fe}} \ln(N_{\text{Fe}} - 1) - \\ & - (1 - N_{\text{Fe}})(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) - 1)) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2(1 - N_{\text{Fe}})^2}{2ZRT}. \end{aligned} \quad (8)$$

Хімічний потенціал заліза в бориді має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu = & -8N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) + 8N_{\text{Fe}}(a + bT + cT \ln T) + 12(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) + \\ & + RT \left(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) + \frac{N_{\text{Fe}}}{1 - N_{\text{Fe}}} - \ln(1 - N_{\text{Fe}}) - 1 \right) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})^2}{ZRT} + \\ & + \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2(1 - N_{\text{Fe}})}{ZRT}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким чином, для отримання лінії ліквідусу для доєвтектичних та заєвтектичних сплавів були знайдені розв'язки рівнянь (3) та (6), та (6) і (9) в чисельному вигляді, відповідно. Результати наведено на рис. 3.

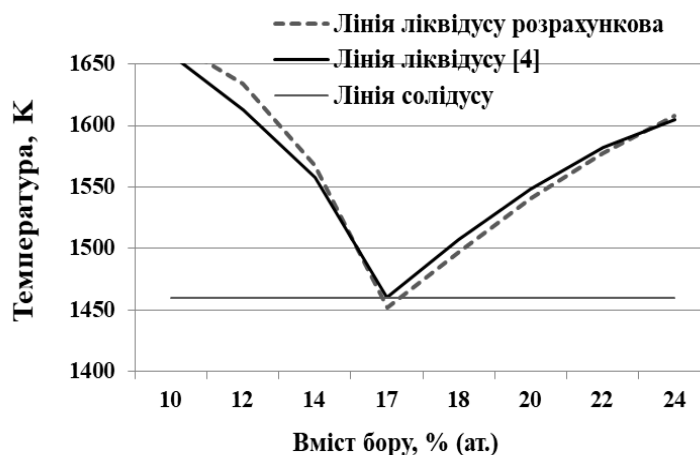


Рис. 3. Діаграма стану системи Fe-B

Згідно отриманих результатів температура евтектики становить 1452 К при вмісті бору 16,8 % (ат.), що співпадає з результатами авторів [5-6] та дещо нижча порівняно з даними інших авторів [1-4]. Розбіжність отриманих результатів з результатами інших авторів можна пояснити впливом легуючих елементів в шихті сплавів та переохолоджуваністю фаз [1-2].

ВИСНОВКИ

Вперше з застосуванням квазіхімічного методу та з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву отримано вирази для вільної енергії розплаву бінарного сплаву Fe-B, аустеніту та бориду Fe₂B. Побудовано лінії ліквідусу при кристалізації доєвтектичних та заєвтектичних сплавів системи Fe-B. Визначено температуру евтектичного перетворення та вміст бору при цьому перетворенні, які корелюють з результатами експериментів та даними інших авторів.

ORCID IDs

N.Yu. Filonenko  <https://orcid.org/0000-0003-1219-348X>

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. G.V. Samsonov, T.I. Serebryakova and V.A. Neronov, *Бориды [Borides]*, (Moscow, Atomizdat, 1999), p. 220. (in Russian)
- [2]. N.P. Lyakishev, Yu.L. Pliner and S.I. Lappo, *Борсодержащие стали и сплавы [Boron-bearing steels and alloys]* (Moscow, Metallurgiya, 1986), p. 191. (in Russian)
- [3]. Yu.B. Kuzma, N.F. Chaban, *Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник [Boron-bearing binary and ternary systems]*, (Moscow, Metallurgiya, 1990), p. 317. (in Russian)
- [4]. H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. **25**(3), 297-298 (2004).
- [5]. M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco and M. Baricco, *Intermetallics*. **11**, 1293-1299 (2003).
- [6]. N.P. Lyakishev, *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник [Phase Diagrams of Binary Metal Systems: Handbook]*, (Moscow, Mashinostroenie, 2001), p. 498. (in Russian)
- [7]. A.E. Vol, *Строение и свойства металлических систем [Structure and properties of binary metal systems]*, (Moscow, Gosudarstvennoe izdatelstvo Fiziko-matematicheskoy Literatury, 1959), p. 856. (in Russian)
- [8]. M. Hansen, K. Adderko *Структура двойных сплавов [Structure of binary alloys]*, (Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatelstvo literatury po cherno i tsvetnoy metallurgii, 1962), p. 354. (in Russian)
- [9]. J. Kavulicova, D. Ivanova, J. Durisin, G. Sucik and M. Srobian, *Kovove Mater*. **44**(3), 181-184 (2006).
- [10]. M.B. Djurdjevic, S. Manasijevic, Z. Odanovic and N. Dolic, *Advances in Materials Science and Engineering*. **1**, 1-8 (2013).
- [11]. K. Gryc, B. Smetana, M. Tkadleckov, M. Žaludov, K. Michalek, L. Socha, J. Dobrovsk and K. Janiszewski, *Metabk*. **53**(3), 295-298 (2014).

- [12]. S.V. Tverdokhlebova, Visnyk Dnipropetrovskogo nacionalnogo universitetu. Serija Fizika. Radioelektronika. **14**(12/1), 100-104 (2007).
- [13]. E.V. Kalashnikov, Journal of Technical Physics. **67**(4), 7-12 (1997). (in Russian)
- [14]. V.A. Kozheurov *Статистическая термодинамика [Statistical thermodynamics]*, (Moscow, Metallurgiya, 1975), p. 175. (in Russian)
- [15]. M.P. Shaskolskaya, *Кристаллография [Crystallography]*, (Moscow, Vysshaya shkola, 1984), p. 376. (in Russian)
- [16]. L. Zhirifalko *Статистическая физика твердого тела [Statistical Solid State Physics]*, (Moscow, Mir, 1975), p. 376. (in Russian)
- [17]. T. van Rompaey et al, J. Alloys Compounds. **334**, 173–181 (2002).
- [18]. B. Halemans et al, Z. Metallkd. **85**(10), 676–682 (1994).
- [19]. V.V. Sychev *Дифференциальные уравнения термодинамики [Differential equations of thermodynamics]*, (Moscow, Vysshaya shkola, 1991), p. 220. (in Russian)

PACS: 78.55.-m

TWO BAND STRUCTURE OF POLESKIY AMBER PHOTOLUMINESCENCE

R. Skiba, I. Mysiura, O. Kalantaryan, V. Zhurenko*, S. Kononenko

V. N. Karazin Kharkiv National University

4 Svobody Sq., Kharkov, 61022, Ukraine

*E-mail: v.zhurenko@gmail.com

Received 30 October 2018, accepted 28 November 2018

The paper presents the results of an experimental study of Poleskiy amber luminescence excited by narrow band UV radiation (7 nm) at the wavelength range of 310–410 nm with step of 10 nm. The purpose of the study was to determine the relation between an excitation of two luminescence centers, which we found earlier as a result of the mathematical treatment of the spectra obtained during a cycle of experiments on the photo- and X-ray luminescence of amber from the Poleskiy deposit. It was shown that for various samples the spectra of light excited by UV irradiation had a wide band of luminescence with some differences both in shapes and maximum positions. Increasing the exciting UV radiation wavelength, the monotonic displacement of the spectrum maximum position (from 2.62 to 2.5 eV) and the decrease of the full width at half maximum (from 0.92 to 0.62 eV) were observed. To analyze the spectra, we applied the mathematical treatment procedure that we successfully used earlier, namely fitting of experimental curves with Gaussian functions. It was demonstrated that the shape of our spectra could be with high accuracy deconvoluted by two peaks well described by Gaussian functions. The observed differences in shapes of the spectra can be explained by changes in the amplitudes of the two peaks with centers at 2.5 and 2.95 eV. The photoluminescence experiments with excitation by a narrow band UV radiation showed that light generation at wavelengths corresponding to these centers varied significantly by the change of primary UV radiation wavelength. The most intense excitation of the 2.5 eV band (496 nm) corresponds to the UV radiation wavelength of 384 nm (3.23 eV), and for the 2.95 eV band (420 nm) – 287.5 nm (4.32) eV. This led to the conclusion about an independent nature of the excitation of these centers. Spectrum changes can be explained by the different excitation efficiency of both centers.

KEY WORDS: amber, photoluminescence, spectrum, Gaussian approximation.

ДВОСМУГОВА СТРУКТУРА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПОЛІСЬКОГО БУРШТИНУ

Р. Скиба, І. Мисюра, О. Калантар'ян, В. Журенко, С. Кононенко

Харківський Національний університет ім. В.Н. Каразіна

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

У роботі наведено результати експериментального дослідження люмінесценції поліського бурштину, яку було збуджено вузькою смугою УФ випромінюванням (7 нм) в діапазоні довжин хвиль 310–410 нм з кроком в 10 нм. Метою даних досліджень було визначення зв'язків між збудженням двох центрів світіння, встановлених нами раніше під час математичної обробки спектрів, отриманих в ході циклу експериментів з фото- і рентгенолюмінесценції бурштину з поліського родовища. Показано, що для різних зразків спектри світіння, викликаного УФ опроміненням, мають широку смугу світіння з деякими відмінностями як за формою, так і за положенням максимуму. Було встановлено, що зі збільшенням довжини хвилі збуджувального випромінювання відбувається монотонне зміщення положення максимуму спектру (з 2,62 до 2,5 eV) і зменшення його ширини на піввисоті (з 0,92 до 0,62 eV). Для аналізу спектрів ми використовували процедуру математичної обробки, яку вже успішно застосовували раніше, і яка полягає в фітуванні експериментальних кривих функціями Гауса. Було продемонстровано, що форму наших спектрів з високою достовірністю можна представити у вигляді суми двох піків з центрами 2,5 та 2,95 eV, які описують функції Гауса. Відмінності в формі спектрів можна пояснити змінами амплітуд двох знайдених піків з центрами у 2,5 та 2,95 eV. Експерименти з фотолюмінесценції, що була збуджена вузькою смугою УФ випромінювання, показали, що ефективність генерації світла на довжинах хвиль, які відповідають цим центрам, суттєво відрізняються у разі зміни довжини хвилі первісного УФ випромінювання. Найбільш інтенсивному збудженню смуги 2,5 eV (496 нм) відповідає довжина хвилі УФ випромінювання 384 нм (3,23 eV), а для смуги 2,95 eV (420 нм) – 287,5 нм (4,32 eV). Це дозволило зробити висновок про незалежний характер збудження цих центрів. Зміни в спектрах можна пояснити різною ефективністю збудження обох центрів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: бурштин, фотолюмінесценція, спектр, фітування функціями Гауса.

ДВУПОЛОСНАЯ СТРУКТУРА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛЕССКОГО ЯНТАРЯ

Р. Скиба, И. Мисюра, О. Калантарьян, В. Журенко, С. Кононенко

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

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

В работе приведены результаты экспериментального исследования люминесценции полесского янтаря, которую было возбуждено узкой полосой УФ излучения (7 нм) в диапазоне длин волн 310–410 нм с шагом в 10 нм. Целью данных исследований было определение связей между возбуждением двух центров свечения, установленных нами ранее при математической обработке спектров, полученных в ходе цикла экспериментов по фото- и рентгенолюминесценции янтаря из полесского месторождения. Показано, что для различных образцов спектры свечения, вызванные УФ облучением, имеют широкую полосу с некоторыми различиями, как по форме, так и по положению максимума. Было установлено, что с увеличением длины волны возбуждающего УФ излучения происходит монотонное смещение положения максимума спектра (с 2,62 до 2,5 эВ) и уменьшение его ширины на полувысоте (с 0,92 до 0,62 эВ). Для анализа спектров мы использовали уже успешно применявшуюся нами ранее процедуру математическую обработку, заключающуюся в

фитировании экспериментальных кривых функциями Гаусса. Было продемонстрировано, что форма наших спектров с большой достоверностью можно представить в виде суммы двух пиков с центрами 2,5 и 2,95 эВ, описываемых функциями Гаусса. Наблюдаемые различия в форме спектров можно объяснить изменениями амплитуд найденных двух пиков с центрами в 2,5 и 2,95 эВ. Эксперименты с фотолюминесценции, возбужденной узкой полосой УФ излучения показали, что эффективность генерации света на длинах волн, соответствующих этим центрам, существенно отличаются при изменении длины волны первичного УФ облучения. Наиболее интенсивному возбуждению полосы 2,5 эВ (496 нм) соответствует длина волны УФ излучения 384 нм (3,23 эВ), а для полосы 2,95 эВ (420 нм) – 287,5 нм (4,32 эВ). Это позволило сделать вывод о независимом характере возбуждения этих центров. Изменения в спектрах можно объяснить разной эффективностью возбуждения обоих центров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: янтарь, фотолюминесценция, спектр, фитирование функциями Гаусса

Бурштин — це широко відомий природний полімер, який протягом тисячоліть використовувався переважно для ювелірних прикрас. Цей природний матеріал утворювався внаслідок скам'яніння смоли, яке триває мільйони років і передбачає поступове окиснення та полімеризацію органічних сполук, окисненованих вуглеводнів. Хоча певного проміжку часу для цього процесу не встановлено, більша частина бурштину знаходиться в межах крейдових і третинних осадових порід (приблизно 30–90 мільйонів років). Смоли представляють собою складні суміші моно-, сескви-, ди- та три- терпеноїдів, що мають структури на основі зв'язаних одиниць ізопрена C_5H_8 [1]. Бурштин з давніх часів використовувався не тільки як дорогоцінне каміння, але і як лікувальний засіб в фармацевтиці, як найстаріша склоподібна речовина.

У техніці до 1970-х рр. цей матеріал також широко застосовувався в якості одного з найкращих електричних ізоляторів [2]. Сьогодні його ізоляційні якості використовуються тільки у спеціальних проектах, наприклад у разі конструюванні космічних апаратів, оскільки, маючи найбільший питомий опір, бурштин має невелику густину, що є дуже важливим для досліджень космосу [3, 4]. Крім того численні зразки бурштину належать до археологічних артефактів і мають історичну цінність, оскільки можуть бути джерелом інформації щодо культурних аспектів різних суспільств. У зв'язку з цим для аналізу бурштинових артефактів застосовують різні неруйнівні методи аналізу, серед яких і фотолюмінесцентні.

Бурштин має унікальні фізичні та хімічні властивості, такі як інертність до широкого спектру розчинників та небезпечних речовин, великий питомий опір та ін. Цей екологічно чистий матеріал містить унікальні органічні речовини, які активно використовують в медицині та парфумерії, наприклад, як сировина для бурштинового лаку та кислоти [5]. Родовища бурштину широко поширені по всьому світу. Його властивості можуть значно варіюватися в залежності від умов формування (таких як температура, тиск, вологість та домішки в суміжних шарах), і тому вони дуже відрізняються як для різних родовищ, так і для різних шматків з одного джерела [6].

Фізико-хімічні властивості бурштину добре вивчені. Детальний опис хімічних сполук бурштину можна знайти в [7–9]. Також легко знайти інформацію стосовно механічних властивостей бурштину (наприклад [1]). Але його оптичним властивостям приділяють значно менше уваги. Найбільш поширені методи дослідження оптичних властивостей бурштину — це методи раманівської та ІЧ-спектроскопії, які дозволяють визначити хімічний склад зразків за рахунок вивчення електронних переходів у ІЧ-діапазоні енергій. ІЧ-спектри дають змогу відрізнити типи смол [10], встановити приналежність до того чи іншого родовища [11], та, крім того, такі спектральні дані можуть бути корисними під час вивчення комах, які тривалий час зберігалися всередині бурштинової породи [12] та ін. Такі важливі оптичні властивості, як проходження світла та люмінесценція, були лише частково вивчені експериментально.

Балтійський бурштин найбільш вивчений в даний час (див., наприклад [9]). Окремі експериментальні роботи присвячено дослідженням бурштину з мексиканських [13], домініканських [14], м'янмарських [15] та польських [16] копалин. На жаль, практично відсутні дані стосовно оптичних властивостей українського бурштину, крім спектрів люмінесценції, індукованої лазерним випромінюванням на трьох різних довжинах хвиль (400, 800 і 935 нм) для одного зразка [17].

Теоретично властивості бурштину майже не досліджено. Наскільки відомо, одна з рідкісних спроб моделювання оптичних властивостей бурштину була зроблена в роботі [18]. Це важливий етап в дослідженнях бурштину, однак залишається спірним припущення авторів щодо кристалічної структури зразка, оскільки дифрактометричний аналіз показав його аморфність [19]. Слід також зазначити, що величина оптичного пропускання [18] помітно відрізняється від даних інших дослідників [14].

Раніше нами було проведено цикл експериментів з фотолюмінесценції і рентгенолюмінесценції поліського бурштину для більш ніж десяти зразків з рівненського (поліського) родовища [20–21]. Отримані дані дозволили зробити висновок, що існують два джерела (центри) люмінесценції поліського бурштину.

Метою даної роботи було визначення зв'язку між збудженнями обох центрів, для чого нами було проведено експерименти з вивчення спектрів фотолюмінесценції у разі збудження вузькою смугою ультрафіолетового світла (7 нм) в діапазоні довжин хвиль від 310 до 410 нм.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

Люмінесценцію поліського бурштину збуджували УФ випромінюванням, яке випромінювалося ртутною лампою ДДС-30 (рис. 1), що має суцільний спектр. Монохроматор І типу МДР-12 вирізав з суцільного спектра

вузьку смугу випромінювання завширшки не більш ніж 7 нм, яке було спрямовано на поверхню зразка. Люмінесцентне світло крізь систему дзеркальних конденсорів потрапляло до монохроматора II (типу МДР-1), на виході якого його реєстрували фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106 з подальшим підсиленням і накопиченням даних на комп'ютері.

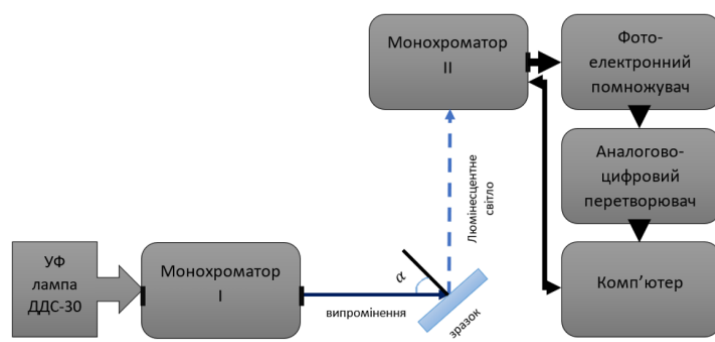


Рис. 1. Схема експериментальної установки

Зразки бурштину було отримано шляхом абразивної обробки шматків натурального бурштину. Спочатку зі шматка неправильної форми формували плоскопаралельну пластину. Після цього поверхню шліфували, поступово зменшуючи розмір зерна абразиву.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані спектри люмінесценції бурштину мали вигляд широкої смуги з деякими відмінностями як за формою, так і за положенням максимумів для різних зразків подібні до [20]. Математична обробка, а саме, фітування спектрів сумою двох функцій Гауса (гаусіанів), дозволило пояснити відмінності в спектрах різницею амплітуд двох піків з центрами біля 2,5 еВ (496 нм) та 2,95 еВ (420 нм).

В експерименті було виміряно 8 спектрів люмінесценції поліського бурштину, яку збуджували УФ випромінюванням у діапазоні довжин хвиль 310–410 нм із кроком в 10 нм. На рис. 2 представлено спектри фотолюмінесценції для трьох довжин хвиль збуджувального УФ випромінювання (310, 340 та 380 нм). Як можна побачити, зменшення довжини хвилі УФ випромінювання призводить до послаблення інтенсивності спектрів та зміщення максимуму.

Для полегшення порівняння спектрів, отриманих в різних умовах, було застосовано процедуру нормування на інтенсивність в максимумі (нормовані спектри див. на рис. 3). Процедура нормування дозволила більш наочно встановити, як монотонне зміщення положення максимуму з 2,62 до 2,5 еВ, так і зменшення ширини на піввисоті з 0,92 до 0,62 еВ. Таким чином, форма спектрів залежить від довжини хвилі збуджувального випромінювання.

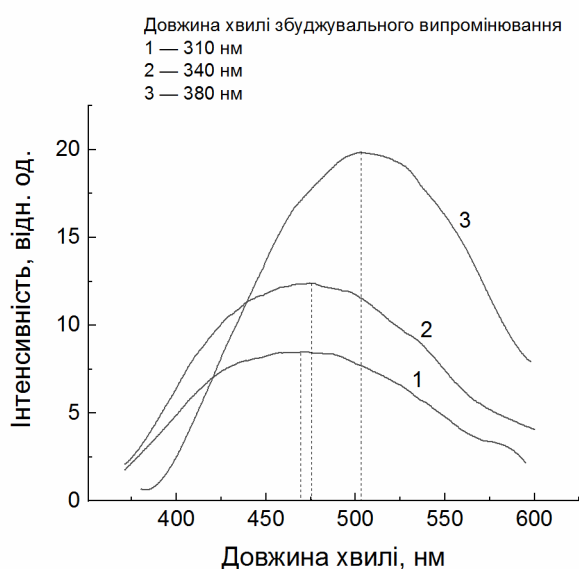


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції поліського бурштину для різних довжин хвиль збуджувального випромінювання (для наочності пунктирною лінією показано поведінку максимуму)

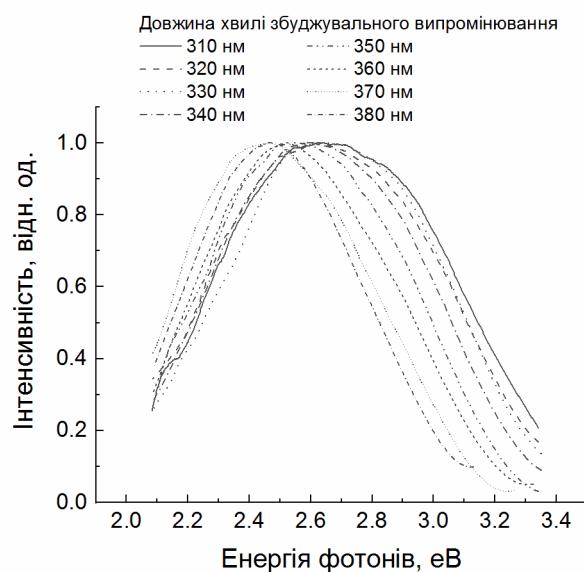


Рис. 3. Нормовані спектри фотолюмінесценції поліського бурштину

Як ми вказували раніше, структура спектрів фотолюмінесценції добре описується сумою двох функцій Гауса з центрами біля 2,5 та 2,95 еВ [20], які дають найменшу похибку. Ми застосували аналогічну процедуру фітування до наших спектрів фотолюмінесценції з фіксованими значеннями центрів обох піків. На рис. 4 представлені результати фітування для спектрів, що відповідають довжинам хвиль збуджувального випромінювання 310, 340 та 380 нм. Як можна бачити, фітовані залежності добре описують експериментальні спектри.

Давайте проаналізуємо, яким чином довжина хвилі збуджувального випромінювання впливає на обидві смуги з центрами біля 2,5 та 2,95 нм. Результати фітування на рис. 4 добре демонструють тенденцію зменшення відносної інтенсивності піка 2,95 еВ зі зменшенням енергії збуджувальних фотонів. Причому, у разі мінімальної енергії фотонів збуджувального УФ випромінювання спектр добре описується одним піком 2,5 еВ (рис. 4в). Таким чином зміна довжини хвилі збуджувального випромінювання по-різному впливає на інтенсивності обох люмінесцентних смуг. Це може свідчити, що збудження цих смуг відбувається незалежно одна від одної.

Аналіз набору наших експериментальних спектрів дозволив встановити, що найбільш інтенсивному збудженню смуги 2,5 еВ (496 нм) відповідає довжина хвилі УФ випромінювання 384 нм (3,23 еВ), а для смуги 2,95 еВ (420 нм) найбільш інтенсивне збудження викликає УФ випромінювання 287,5 нм (4,32 еВ).

Таким чином доведено, що люмінесцентні центри у бурштині збуджуються незалежно один від одного.

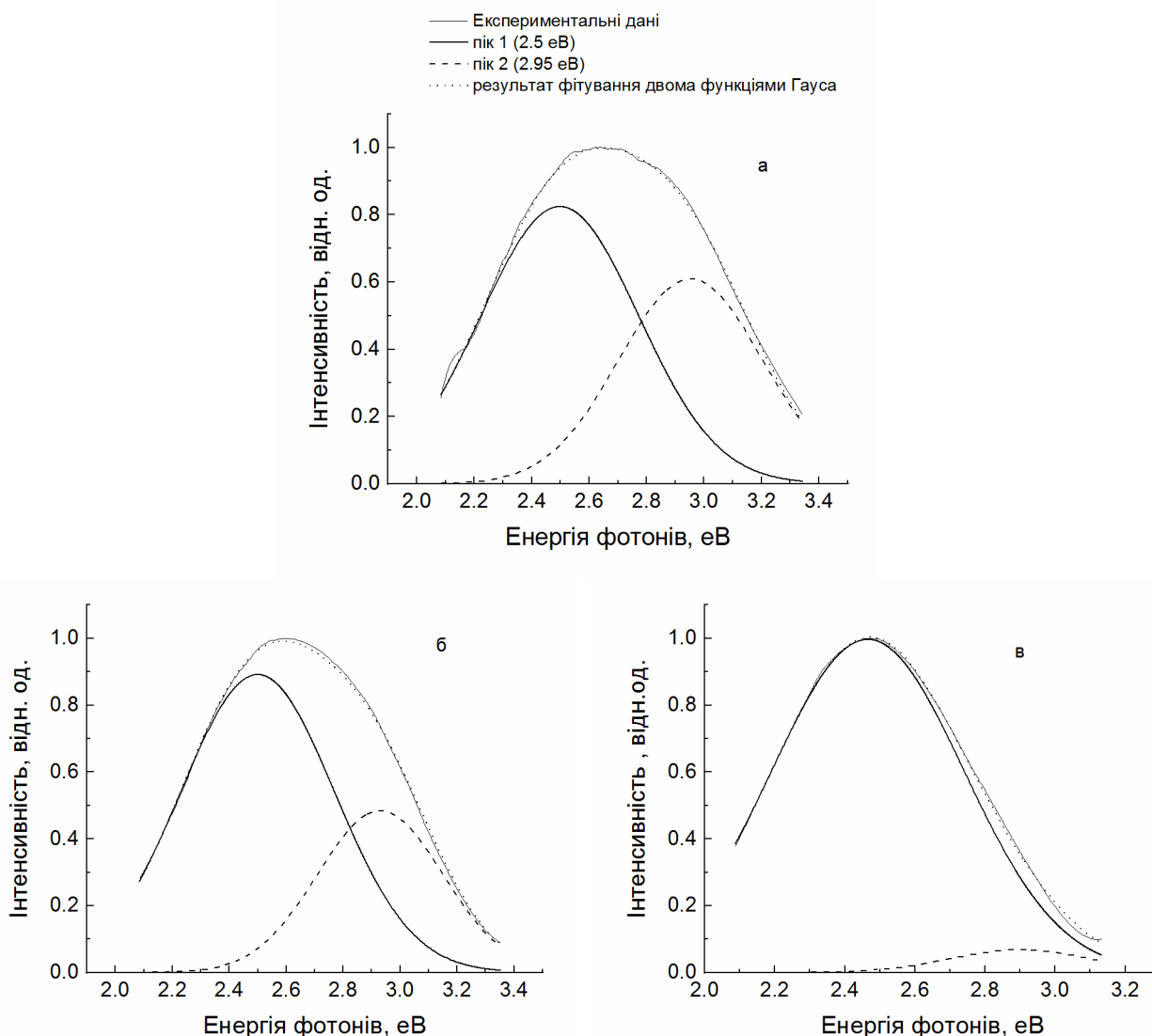







Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції бурштину, які були профітовано гаусіанами з центрами біля 2,5 та 2,95 нм для різних довжин хвиль збуджувального випромінювання: а — 310 нм, б — 340 нм, в — 380 нм.

ВИСНОВКИ

Експериментально досліджено спектри фотолюмінесценції поліського бурштину, яка була збуджена УФ випромінюванням з довжинами хвиль 310–410 нм. Збільшення довжини хвилі збуджувального випромінювання

призводить до монотонного зміщення положення максимуму спектру люмінесценції з 2,62 до 2,5 еВ і зменшення його ширини на піввисоті з 0,92 до 0,62 еВ. Проведена математична обробка дозволила розділити внесок у сумарний спектр від двох центрів світіння з максимумами біля 2,5 еВ (496 нм) та 2,95 еВ (420 нм). Ефективність збудження цих центрів суттєво різниться зі зміною довжини хвилі опромінення, яка призводить до емісії світла. Це дозволяє зробити висновок про незалежне збудження цих смуг, а зміни спектрів фотолюмінесценції пояснюються різницею в ефективності збудження обох центрів.

ORCID IDs

R. Skiba  <https://orcid.org/0000-0003-0807-893X>, **I. Mysiura**  <https://orcid.org/0000-0002-1401-6412>,
O. Kalantaryan  <https://orcid.org/0000-0002-5625-6908>, **V. Zhurenko**  <https://orcid.org/0000-0002-4738-094X>,
S. Kononenko  <https://orcid.org/0000-0001-6060-2589>

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. J. Zhao, G.B. McKenna, *Polymer*. **55**, 2246–2253 (2014), doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.03.004>
- [2]. R. Walstam, *Acta Radiol.* **37**, 472–480 (1996), doi: <https://doi.org/10.3109/02841859609177681>
- [3]. P.I. James, Patent US No. 8,088,267 B2.
- [4]. V.V. Tsetlin, Yu.A. Akatov, V.V. Archangelsky, V.G. Mitrikas, V.A. Bondarenko and Teltsov M.V., *Cosmic Research*. **43**, 314–318 (2005), doi: <https://doi.org/10.1007/s10604-005-0051-3>
- [5]. Y.Q. Ye, H. Koshino, D. Hashizume, Y. Minamikawa, K.I. Kimura and S. Takahashi, *Med. Chem. Lett.* **22**, 4259–4262 (2012), doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.05.022>
- [6]. M.A. Bogdasarov, *Geol. Ore Depos.* **49**, 630–637 (2007), doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701507070215>
- [7]. J.S. Mills, R. White and L.J. Gough, *Chem. Geol.* **47**, 15–39 (1984), doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90097-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90097-4)
- [8]. N. Vávra, *Ann. Des. Nat. Mus. Wien*. **111A**, 445–474 (2009), doi: <https://www.jstor.org/stable/41701795>
- [9]. S. Pipatmanomai, C.A. Islas, I. Suelves, A.A. Herod, D.R. Dugwell and R. Kandiyoti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **58–59**, 299–313 (2001), doi: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00167-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00167-4)
- [10]. R.H. Brody, H.G.M. Edwards and A.M. Pollard, *Using FT-Raman*. **57**, 1325–1338 (2001), doi: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00387-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00387-0)
- [11]. P. Vandenaabeele, D.M. Grimaldi, H.G.M. Edwards and L. Moens, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 2221–2229 (2003), doi: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00066-0)
- [12]. H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, S.E.J. Villar, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **68**, 1089–1095 (2007), doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.037>
- [13]. G. López-Morales, R. Espinosa-Luna and C. Frausto-Reyes, *Rev. Mex. Fis.* **60**, 217–221 (2014).
- [14]. L. Yan, G. Shi, S. Wang., *Gems Gemol.* **50**, 134 (2015), doi: 10.5741 / GEMS.50.2.134
- [15]. T.T. Sun, A. Kleismantas, T.T. Nyunt, Z. Minrui, M. Krishnaswamy and L.H. Ying, in: *34th International Gemmological Conference IGC*, (Vilnius, Lithuania, 2015), pp. 26–29.
- [16]. F. Czechowski, B.R.T. Simoneit, M. Sachanbinski, J. Chojcan and S. Wolowiec, *Appl. Geochem.* **11**, 811–834 (1996), doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00046-7)
- [17]. N.A. Koltovoi, B.M. Matsui, *48 Proc. Natl. Museum Nat. Hist.* **11**, 43–48 (2013).
- [18]. Z.F. Rao, R.F. Zhou, *Phys. B Condens.* **412**, 32–35 (2013), doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.022>
- [19]. E. Barletta, K. Wandelt, *Non Cryst. Solids*. **357**, 1473–1478 (2011), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.039>
- [20]. I. Mysiura, O. Kalantaryan, S. Kononenko, V. Zhurenko, D. Grigorenko, V. Chishkala, N. Azarenkov, S. Avotin, N. Rohmanov, *Funct. Mater.* **23**, 582–586 (2016), doi: <https://doi.org/10.15407/fm23.04.404>
- [21]. I. Mysiura, O. Kalantaryan, S. Kononenko, V. Zhurenko, V. Chishkala, M. Azarenkov, *Journal of Luminescence*. **188**, 319–322 (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.045>

PACS: 52.77.Dq, 66.30.-h

INFLUENCE OF IONIC BOMBARDMENT ON THE PROCESSES OF NITRIDING DURING COMPLEX MODIFICATION OF STEEL SURFACE

V.A. Belous¹,  Yu.A. Zadneprovskiy^{1*},  N.S. Lomino¹,  I.S. Domnich¹, T.I. Bevs²

¹National Science Center "Kharkov Institute of Physics & Technology" NSC KIPT
61108, Kharkov, Academy street., 1

²АТ «Турбоатом», 61037, Харьков, Московский проспект, 199

*E-mail: yaz@kipt.kharkov.ua

²JSC "Turboatom", 61037, Kharkov, Moscowkiy av, 199

Received 2 November 2018, accepted 23 November 2018

Ionic bombardment of the surfaces modified with the use of vacuum-arc technologies is a basic physical process for such modifications. Experiments were produced on plant of type "Bulat". In-process on nitriding of surfaces massive steel details (item of 25X1MΦ and 40X) was investigated features of using of bombardment particles with different energy content. As bombarding particles ions of titan and molybdenum was use. This stage of ionic bombardment is related to cleaning of surface and heating of it to the necessary temperature. On the step of nitriding bombardment was carried out by the ions of nitrogen, generated in a two-stage discharge. For diagnostics of changes on the surface of standards and in the distance from it deep into metal, used X-ray fluorescence mass-analysis and produced measuring of hardness by means of device of Nanoindenter G200. The comparative measuring of relative concentrations of elements is executed in composition a surface became after bombardments different ions (*Ti* or *Mo*), and also the profiles of bedding of the implanted nitrogen and modified hardness in a metal are got. Features are educed in the results of nitriding of steel surface by the use of different sorts of ions. The photos of the transversal microsections got by means of optical metallography microscope of MMO 1600 showed differences in structural characteristics of the nearsurface layers by using the bombardments ions of titan and molybdenum. These differences are related to the high temperature in layers during bombardment the ions of molybdenum. The purpose of this work is conduction comparative experiments on the treatment of steel surfaces with accelerated ions of various metals with the subsequent analysis of the influence of such effects on the nitriding processes on these surfaces.

KEYWORDS: ionic bombardment, steel, nitriding, ions of titan and molybdenum.

ВПЛИВ ІОННОГО БОМБАРДУВАННЯ НА ПРОЦЕСИ АЗОТУВАННЯ ПРИ КОМПЛЕКСНІЙ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ СТАЛІ

В.А. Білоус¹, Ю.О. Задніпровський¹, І.С. Домніч¹, М.С. Ломіно¹, Т.І. Бевз²

¹Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій ННЦ ХФТІ
61108, Харків, вул. Академічна, 1

²АТ «Турбоатом», 61037, Харків, Московський проспект, 199

Іонне бомбардування поверхонь, які модифікуються з використанням вакуумно-дугових технологій, є основним фізичним процесом для таких модифікацій. Експерименти проводилися на установці типу "Булат". У роботі по азотуванню поверхонь масивних сталевих деталей (ст. 25X1MΦ і 40X) досліджені особливості використання в якості бомбардуючих часток іонів титану і молібдену, що мають різний енерговміст. Цей етап іонного бомбардування пов'язаний з очищенням поверхні і нагрівом її до необхідної температури. На етапі азотування бомбардування здійснювали іонами азоту, що генеруються в двоступінчатому розряді. Для діагностики змін на поверхні зразків і на відстані від неї углиб металу, використали рентгенофлуоресцентний мас-аналіз і робили виміри твердості за допомогою приладу Nanoindenter G200. Виконані порівняльні виміри відносних концентрацій елементів у складі поверхні сталі після бомбардувань різними іонами (*Ti* або *Mo*), а також отримані профілі залягання заглибленого в метал азоту і модифікованої твердості. Виявлені особливості в результатах азотування сталевих поверхні при використанні різних сортів іонів. Фотографії поперечних шліфів, отриманих за допомогою оптичного металографічного мікроскопу MMO 1600, продемонстрували відмінності в структурних характеристиках приповерхневих шарів при бомбардуваннях іонами титану і молібдену. Ці відмінності пов'язані з підвищеною температурою в шарах при бомбардуванні іонами молібдену. Метою цієї роботи є проведення порівняльних експериментів по обробці сталевих поверхонь прискореними іонами різних металів з подальшим аналізом діяння таких впливів на процеси азотування цих поверхонь.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: іонне бомбардування, сталь, азотування, іони титану і молібдену.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ПРОЦЕССЫ АЗОТИРОВАНИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

В.А. Белоус¹, Ю.А. Заднепровский¹, И.С. Домнич¹, Н.С. Ломино¹, Т.И. Бевз²

¹Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
61108, Харьков, ул. Академическая, 1

²АТ «Турбоатом», 61037, Харьков, Московский проспект, 199

Ионная бомбардировка поверхностей, модифицируемых с использованием вакуумно-дуговых технологий, является основным физическим процессом для таких модификаций. Эксперименты производились на установке типа «Булат». В работе по азотированию поверхностей массивных стальных деталей (ст. 25X1MΦ и 40X) исследованы особенности использования в качестве бомбардирующих частиц ионов титана и молибдена, обладающих различным энергосодержанием. Этот этап ионной бомбардировки связан с очисткой поверхности и нагревом её до необходимой температуры. На этапе

азотирования бомбардировку осуществляли ионами азота, генерированными в двухступенчатом разряде. Для диагностики изменений, происходящих на поверхности образцов и на расстоянии от неё вглубь металла, использовали рентгено-флуоресцентный масс-анализ и производили измерения твёрдости с помощью прибора Nanoindenter G200. Выполнены сравнительные измерения относительных концентраций элементов в составе поверхности стали после бомбардировок различными ионами (*Ti* или *Mo*), а также получены профили залегания внедрённого в металл азота и модифицированной твёрдости. Выявлены особенности в результатах азотирования стальной поверхности при использовании разных сортов ионов. Фотографии поперечных шлифов, полученных с помощью оптического металлографического микроскопа ММО 1600, продемонстрировали отличия в структурных характеристиках приповерхностных слоёв при бомбардировках ионами титана и молибдена. Эти отличия связаны с повышенной температурой в слоях при бомбардировке ионами молибдена. Целью настоящей работы является проведение сравнительных экспериментов по обработке стальных поверхностей ускоренными ионами разных металлов с последующим анализом влияния таких воздействий на процессы азотирования этих поверхностей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ионная бомбардировка, сталь, азотирование, ионы титана и молибдена.

В вакуумно-дуговых технологиях модификации поверхности деталей машин и инструмента, применяемых для улучшения различных физических и служебных характеристик, традиционно используется стадия, связанная с использованием ионной бомбардировки обрабатываемых изделий. На этой стадии в условиях остаточного вакуума ($P \sim 10^{-5} \text{ Torr}$) и прикладывании к металлической поверхности отрицательного потенциала ($V \sim 1 \text{ кВ}$), её бомбардируют ускоренными ионами, являющимися продуктами эрозии расходуемых катодов. При этом, в качестве материала этих катодов могут быть использованы различные металлы. Обычно применяют те же материалы, которые участвуют и на последующих стадиях модификации, например, в осаждении защитных покрытий на основе соединений этих металлов с различными рабочими газами (нитридами, оксидами, карбидами и т.п.). Цель такой бомбардировки поверхности ионами металла состоит в очистке её от нежелательных загрязнений и в разогреве поверхности до необходимой температуры. В технологиях вакуумно-дуговой обработки оба эти эффекта обеспечивают высокую степень адгезии осаждаемых покрытий к защищаемой поверхности металла.

При осаждении износостойких покрытий на изделия, представляющие собой пары трения, с целью снижения эффекта прилипания поверхностей, обычно используют различные составы упрочняющих покрытий. Так, например, при упрочнении деталей такой пары, входящих в состав блока парораспределения турбины К-325 производства АТ «Турбоатом», были использованы покрытия из нитридов титана и молибдена [1]. Эти покрытия осаждались на предварительно упрочнённую основу металла (стали 25Х1МФ или 40Х) до глубин ~ 150 мкм, что достигалось на стадии ионного азотирования. Такая комбинированная обработка поверхности деталей (азотирование + осаждение покрытий) проводилась в условиях единого технологического процесса ионной модификации [2]. С помощью такой обработки существенно (в разы) повышена износостойкость деталей, входящих в состав пары трения.

Целью настоящей работы является проведение сравнительных экспериментов по обработке стальных поверхностей ускоренными ионами разных металлов с последующим анализом влияния таких воздействий на процессы азотирования этих поверхностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе разработки технологии вакуумно-дуговой комплексной обработки деталей нами использовались катоды из молибдена и титана. При этом ионная бомбардировка поверхности могла осуществляться как ионами этих металлов каждого в отдельности, так и при совместной работе *Ti*- и *Mo*-катодов. Температуру нагрева образцов контролировали с помощью инфракрасного пирометра типа МХ-4 с выводом излучения через окно из германия. Наблюдаемые на поверхности образцов отличия в результатах таких бомбардировок наглядно представлены на рис.1. Как видно из этого рисунка, поверхность исходного образца (его размеры 20x10x6мм) имеет следы некачественной полировки, которые после облучения ионами металлов, нивелируются, причем при бомбардировке ионами молибдена эрозия поверхности происходит гораздо интенсивнее, чем при бомбардировке ионами титана. Также эрозионные процессы зависят и от состава распыляемой стали. Это видно из сравнения результатов по распылению поверхности образцов двух марок сталей - 25Х1МФ и 40Х. Дозы облучения, используемые в этом эксперименте, одинаковы.

Распылительная способность ионов *Mo* выше, чем ионов *Ti* как за счёт их большей кинетической энергии ($E_0 = 58,9$ эВ против 149 эВ[3]), приобретаемой при вылете из катодного пятна, так и ввиду большей величины среднего заряда этих ионов ($z=3,1$ против 2,1[3]). Последнее обстоятельство согласно формуле $E_i = zeV$ приводит к повышению энергии ионов E_i в дебаевском слое вблизи распыляемой поверхности, к которой по технологии приложен отрицательный потенциал V . (В нашем случае $V = 1,2$ кВ). Бомбардировка ионами *Mo* приводит также к более быстрому набору образцом температуры по сравнению с бомбардировкой ионами титана. Заданный предел рабочей температуры во избежание возможного перегрева поверхности обеспечивался использованием ионной бомбардировки в импульсном режиме, когда во время паузы происходило выравнивание температуры между поверхностью и сердцевиной образца.

В распыляемом ионами поверхностном слое происходит явление, известное как ионное перемешивание, при котором часть бомбардирующих ионов оказывается замурованной в этом слое.

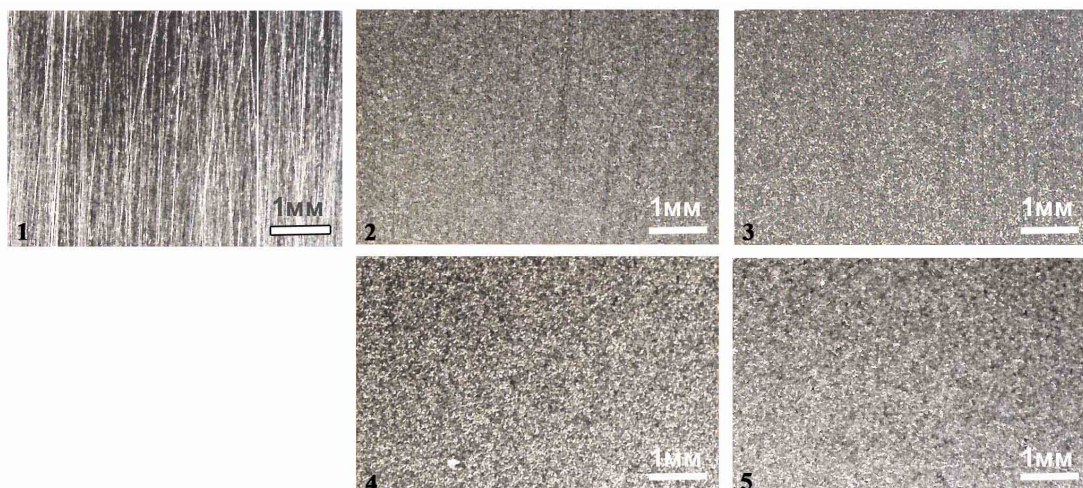


Рис.1 Поверхность образцов после бомбардировки ионами *Ti* (2 и 3) и ионами *Mo* (4 и 5) (материал: стали 25Х1МФ (2 и 4) и 40Х (3 и 5)). Исходная поверхность стали – 1.

На рис. 2 представлены результаты исследования массового состава поверхности образцов ст. 25Х1МФ. Эти измерения выполнены с помощью рентгено-флуоресцентного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (SEM) *JSM 7001F* и относятся только к сортам ионов, участвующих в ионной бомбардировке. Необходимо отметить, что исходная сталь не содержит титана, но содержит *Mo* в пределах 0,25 ат.%. Как видно из этого рисунка, содержание молибдена в стали после её бомбардировки ионами *Mo* практически не изменилось, но при бомбардировке ионами *Ti* на поверхности образца отмечено заметное количество титана (до 0,8 ат.%). В работе [4] показано, что бомбардировка поверхности стального образца ионами *Ti* приводит также к залечиванию существующих на этой поверхности микродефектов путём образования тонкой (~1мкм) плёнки титана и к улучшению некоторых механических характеристик образца, в частности, конструкционной прочности.

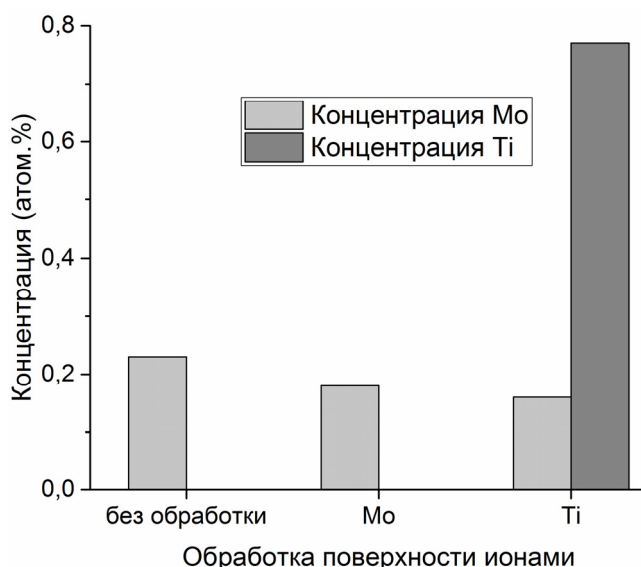


Рис.2. Результаты измерения относительного содержания титана и молибдена в поверхностном слое стали, подвергнутой бомбардировке ионами *Ti* и *Mo*

Как уже указывалось выше, при бомбардировке ионами металла, после достижения на образцах температуры, необходимой для проведения стадии ионного азотирования данной марки стали, в вакуумной камере зажигался двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд в атмосфере рабочего газа азота [5-6]. Параметры азотирования следующие: напряжение – 600 В, плотность ионного тока на образцы – до 10 мА/см², время азотирования – до 40 мин.

После проведения стадии азотирования с помощью микрозондовой диагностики исследовалось содержание азота в проазотированных образцах со стороны их поверхности, и по сечению приготовленных поперечных шлифов. Такие результаты получены как при бомбардировке поверхности образцов ионами *Ti*, так и *Mo*. Результаты этих измерений представлены на рис.3 и рис.4.

На рис.4 также приведены результаты пошагового измерения твёрдости, выполненные с помощью прибора Nanoindenter *G200* при нагрузках 50 мН и глубине индентирования 500 нм.

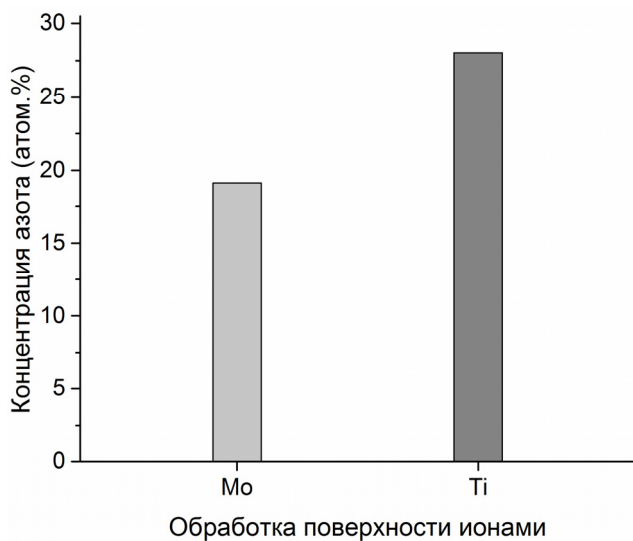


Рис. 3. Относительное содержание азота, измеренное с поверхности образцов при бомбардировке различными ионами

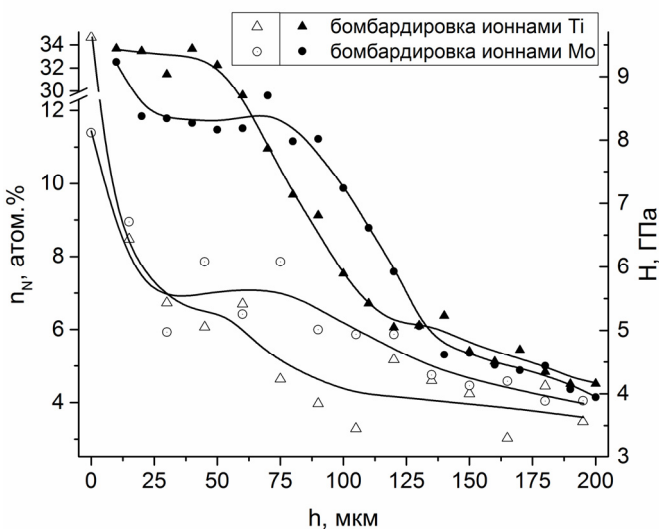


Рис. 4. Распределение относительного содержания азота и твердости по глубине от поверхности образца

Как следует из рис. 4, от сорта ионов (*Ti* или *Mo*), бомбардирующей поверхность на стадии её разогрева, зависят как распределения содержания внедрённого в образец азота, так и твердости слоя, модифицированного в результате этого внедрения. Некоторые различия в абсолютных значениях концентраций азота, полученных с поверхности (рис.3) и на шлифе вблизи поверхности (рис.4), связаны с особенностью методик, применяемых в этих измерениях. Результаты, представленные на рис. 3, получены при сканировании поверхности рентгеновским пучком по площади 100×100 мкм, а исследования по сечению шлифа (рис. 4) проведены пучком, диаметр которого порядка нескольких мкм. Поэтому упомянутые различия в концентрациях могут быть объяснены присутствием капельной составляющей бомбардирующего потока, попадающей в поле зрения пучка. При измерениях по площади присутствие на поверхности образца капля металла приводит к снижению значений относительного содержания азота. Такой эффект более выражен в случае бомбардировки поверхности образца ионами *Ti*, нежели *Mo*, поскольку капельная составляющая эрозии титанового катода превышает соответствующую величину для катода из молибдена [6].

Ход кривых на рис. 4, демонстрирующих поведение относительного содержания внедрённого азота $n_N(h)$, характеризуется наличием участков резкого спада до значений $\sim 8\%$ к глубине $h = 25$ мкм, причём такой их спад от поверхности образца не зависит от сорта бомбардирующих ионов. Для случая бомбардировки ионами титана в диапазоне глубин $25 \text{ мкм} < h < 200$ мкм имеет место плавный выход зависимости $n_N(h)$ к нулевым значениям концентрации. При этом поведение кривой твердости $H(h)$ модифицированного слоя в целом повторяет ход кривой $n_N(h)$. В случае бомбардировки ионами *Mo* в указанном диапазоне глубин наблюдается немонотонность спада зависимостей $n_N(h)$ и $H(h)$ с хорошо выраженным участком плато в диапазоне $25 \text{ мкм} < h < 100$ мкм.

Для объяснения наблюдаемых на рис. 4 различий в характере поведения зависимостей концентраций азота по глубине от поверхности образца использованы фотографии поперечных шлифов образцов в исходном состоянии и прошедших стадию нагрева с помощью ионной бомбардировки разными сортами ионов с последующим азотированием в течение 40 мин (рис. 5).

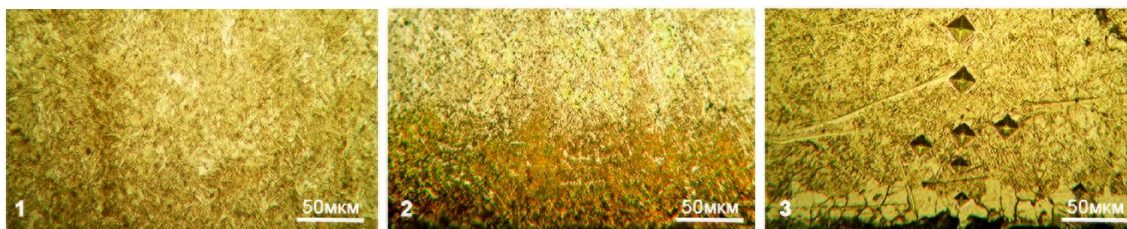


Рис.5 Фотографии шлифов образцов стали 25X1MФ в исходном состоянии (1) и после проведенной ионной бомбардировки ионами *Ti* (2) и *Mo* (3) и стадии азотирования.

На фотографии поперечного шлифа стали, находящейся в исходном состоянии (1), видна однородная мелкозернистая структура с размытыми границами зерен. Она представляет собой феррито-перлитную смесь, что соответствует отожженному состоянию стали. Вследствие того, что бомбардировка образца осуществляется ионами *Ti* или *Mo*, имеющими различное энергосодержание, формирование структурных характеристик в поверхностных слоях происходит под воздействием различных температур. В результате проведения процесса азотирования на глубинах до $h < 120$ мкм микроструктура слоёв (на шлифах (2) и (3)) становится достаточно

неоднородной. При этом в случае бомбардирующих ионов *Mo* на поверхности азотированного слоя (3) выявлены крупные (до 30 мкм) зёрна феррита, что связано с нагревом поверхности образца до более высокой температуры по сравнению с бомбардировкой ионами *Ti*. На глубинах $h > 120$ мкм исходная структура стали не претерпевает изменений.




Различие в модифицированных структурах поверхности образцов, прошедших стадию азотирования, может объяснить и наблюдаемые на рис. 4 отличия в профилях распространения азота вглубь металла для обоих вариантов бомбардировки – экспоненциальная зависимость для *Ti* и более сложная, немонотонная, для *Mo*. В самом деле, структура азотируемой стали с крупноразмерными зёрнами, распространённая на большую глубину от поверхности, и с развитыми границами зёрен предполагает наличие дополнительного канала, кроме канала объёмной термодиффузии, для продвижения азота вдоль этих границ.

Использование ионов молибдена для очистки и нагрева модифицируемой поверхности позволяет сократить время этих процессов по сравнению с бомбардировкой ионами титана. Однако при этом возможен нежелательный перегрев поверхности массивной детали на большую глубину. При работе с такими деталями рекомендовано применение бомбардировки в импульсном режиме, когда во время паузы происходит выравнивание температуры между поверхностью и сердцевиной образца.

ВЫВОДЫ

Технология комбинированного упрочнения (покрытие + азотирование основы) рабочих поверхностей деталей устройств отработана для случая полномасштабных узлов паровой турбины. Показано, что на стадии азотирования профили распространения азота вглубь металла и, соответственно, модифицированной твёрдости зависят от условий при бомбардировке ионами с различным энергосодержанием.

ORCID IDs

Yu.A. Zadneprovskiy  <https://orcid.org/0000-0003-2754-4051>, N.S. Lomino  <https://orcid.org/0000-0002-5333-3867>,
I.S. Domnich  <https://orcid.org/0000-0002-3276-2435>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. V.A. Belous, I.G. Yermolenko, Yu.A. Zadneprovsky, N.S. Lomino, Problems of Atomic Science and Technology. **4**(104), 93-99 (2016). (in Russian)
- [2]. V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovsky, M.G. Ischenko, G.I. Ischenko, N.S. Lomino, in: *ВИТТ-2017: Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твёрдым телом» [IRS-2017: Materials of the 12th International Conference on the Interaction of Radiation with Solids]* (Belarusian State University, Minsk, 2017), pp. 367-370. (in Russian)
- [3]. A. Anders, *Cathodic Arcs* (Springer Science + Business Media, LLC, 2008), p. 514, doi: 10.1007/978-0-387-79108-1_8
- [4]. I.A. Ponomarenko, I.S. Tatarikina and I.V. Doshchekina, Bulletin of Kharkov National Automobile and Highway University. **51**, 126-129 (2010). (in Ukrainian)
- [5]. L.P. Sablev, N.S. Lomino, R.I. Stupak, A.A. Andreev, A.M. Chikryzhov, in: *ОТТОМ-6, Материалы 6-ой междунар. конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» [Materials of the 6th International Conference on the Equipment and Technologies for Heat Treatment of Metals and Alloys]* (NSC KIPT, Kharkov, 2005), **2**, pp.159-169. (in Russian)
- [6]. V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovsky, I.G. Yermolenko, N.S. Lomino, in: *Ресурс-2015: Збірник наукових статей, Цільова комплексна програма НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин» [Resource-2015: Collection of scientific articles, Target complex program of NAS of Ukraine "Problems of the Resource and Safety of the Exploitation of Constructions, Structures and Machines]*, (IES them. Paton NAS of Ukraine, Kiev, 2015, pp. 247-255. (in Ukrainian)
- [7]. I.I. Aksenov, I.I. Kononov, E.E. Kudryavtseva and V.M. Khoroshich, JTF. **54**(8), 1530-1533 (1984). (in Russian)

PACS: 71.20, 71.55 Gs II-VI, 42.62.Cf

NONLINEAR DYNAMICAL ANALYSIS ON THE FORMATION OF CADMIUM OXIDE BY LASER DEPOSITION

 **M.A. Grado-Caffaro***, M. Grado-Caffaro

C/Julio Palacios 11, 9-B, 28029- Madrid (Spain)

**E-mail: ma.grado-caffaro@sapienzastudies.com*

Received 3 October 2018, revised 30 October 2018

It is well-known that II-VI compounds occupy a very relevant place in the whole context of semiconductors. In particular, II-VI semiconductor and isolating or quasi-isolating oxides play an important role. Among these materials, we can mention zinc oxide and cadmium oxide. These oxides, which are transparent (at least in the visible range), are suitable for a number of optoelectronics applications. In this respect, let us consider solar cells; indeed, the above oxides serve as antireflection coatings for these cells. Cadmium oxide, doped or undoped, despite it is hazardous to manipulate, is certainly very interesting for the aforementioned optoelectronics applications. On the other hand, many aspects of this oxide may be regarded from the experimental and theoretical standpoints. In relation to the experimental side, several techniques are currently used to produce cadmium oxide. Among these experimental methods, one can mention metal evaporation, sputtering over a glass substrate, and laser deposition. Perhaps, laser deposition is more advanced and promising than the other techniques. In addition, the fact that laser is involved in this type of deposition gives rise to that the main aspects of the physics and chemistry of cadmium oxide are, say, enhanced. Really, the physics and chemistry of cadmium oxide constitute a significant issue. In order to examine accurately the principal physical mechanisms underlying the formation of cadmium oxide by laser deposition, an in-depth theoretical nonlinear study upon the above formation is presented in this article. As a matter of fact, taking into account that the molecules (Cd_2 , O_2 , CdO) in the chemical reaction which gives CdO are diatomic, the Morse potential is assumed to act upon the inter-nuclear axis of the molecules which, consequently, behave as quantum anharmonic (nonlinear) oscillators. In fact, associated with the corresponding chemical reaction, inelastic collision between a cadmium molecule and an oxygen one is considered to give rise to two molecules of cadmium oxide. We analyze carefully this collision from the quantum-mechanical point of view (we recall that the molecules in question behave as quantum anharmonic oscillators). From this molecular collision, energy loss is produced due to the laser action. The energy loss is calculated and, from this result, we deduce a mathematical condition to be obeyed for the size of anharmonicity by using a suitable parameter.

KEYWORDS: cadmium oxide, laser deposition, Morse potential, nonlinear study, energy loss

НЕЛІНІЙНИЙ ДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ФОРМУВАННЯ ОКСИДУ КАДМІЮ ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ОСАДЖЕННІ

M.A. GRADO-CAFFARO, M. GRADO-CAFFARO

C/Julio Palacios 11, 9-B, 28029- Madrid (Spain)

Добре відомо, що сполуки II-VI займають дуже важливе місце в контексті напівпровідників. Зокрема, важливу роль відіграють II-VI напівпровідникові та ізоляційні або квазіізолюючі оксиди. Серед цих матеріалів можна згадати оксид цинку та оксид кадмію. Ці оксиди, які є прозорими (принаймні в видимому діапазоні), підходять для ряду додатків для оптоелектроніки. У цьому відношенні давайте розглянемо сонячні батареї; дійсно, описані вище оксиди служать антивідбиваючим покриттям для цих батарей. Оксид кадмію, легований або нелегований, незважаючи на небезпечність використання, безумовно, дуже цікавий для вищезгаданих застосувань у оптоелектроніці. З іншого боку, багато аспектів використання цього оксиду можна розглядати з експериментальних та теоретичних точок зору. Що стосується експериментальної сторони, в даний час використовується декілька методів отримання оксиду кадмію. Серед цих експериментальних методів можна згадати випаровування металів, розпилення по скляній підкладці та лазерне осадження. Можливо, лазерне осадження є найбільш просунутим і перспективним, ніж інші методи. Крім того, той факт, що лазер бере участь у даному виді осадження, породжує, скажімо, посилення основних аспектів фізики та хімії оксиду кадмію. Дійсно, фізика та хімія оксиду кадмію становлять значну проблему. Для точного вивчення основних фізичних механізмів, що лежать в основі утворення оксиду кадмію лазерним осадженням, в даній статті наведено поглиблене теоретичне нелінійне дослідження на вищезгадане формування. По суті, беручи до уваги те, що молекули (Cd_2 , O_2 , CdO) в хімічній реакції, що дає CdO , є двоатомними, передбачається, що потенціал Морзе діє на міжядерну вісь молекул, які, як наслідок, ведуть себе як квантові ангармонічні (нелінійні) осцилятори. Фактично непружні зіткнення молекули кадмію з киснем у відповідній хімічній реакції, утворюють дві молекули оксиду кадмію. Ми аналізуємо це зіткнення з квантово-механічної точки зору (нагадаємо, що розглянуті молекули ведуть себе як квантові ангармонічні осцилятори). У цьому молекулярному зіткненні втрата енергії виникає завдяки дії лазера. Розраховуючи енергетичні втрати з використанням відповідного параметру ми виводимо математичні умови, які відповідають ступеню нелінійності.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: оксид кадмію, лазерне осадження, потенціал Морзе, нелінійне дослідження, енергетичні втрати

НЕЛИНЕЙНЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА КАДМИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОСАЖДЕНИИ

***M.A. GRADO-CAFFARO, M. GRADO-CAFFARO**

C/Julio Palacios 11, 9-B, 28029- Madrid (Spain)

Хорошо известно, что соединения II-VI занимают очень важное место во всем контексте полупроводников. В частности, важную роль играют полупроводниковые и изолирующие или квазиизолирующие оксиды II-VI. Среди этих материалов можно упомянуть оксид цинка и оксид кадмия. Эти оксиды, которые являются прозрачными (по крайней мере, в видимом

диапазоне), подходят для ряда применений оптоэлектроники. В этом отношении рассмотрим солнечные элементы; Действительно, вышеуказанные оксиды служат в качестве антиотражающих покрытий для этих клеток. Оксид кадмия, легированный или нелегированный, несмотря на то, что он опасен для манипулирования, безусловно, очень интересен для вышеупомянутых применений оптоэлектроники. С другой стороны, многие аспекты этого оксида можно рассматривать с экспериментальной и теоретической точек зрения. В отношении экспериментальной стороны в настоящее время используется несколько методов получения оксида кадмия. Среди этих экспериментальных методов можно упомянуть испарение металлов, распыление на стеклянный субстрат и лазерное осаждение. Возможно, лазерное осаждение является более совершенным и перспективным, чем другие методы. Кроме того, тот факт, что лазер участвует в этом типе осаждения, приводит к тому, что основные аспекты физики и химии оксида кадмия, скажем, усиливаются. Действительно, физика и химия оксида кадмия составляют значительную проблему. Для точного изучения основных физических механизмов, лежащих в основе образования оксида кадмия путем лазерного осаждения, в этой статье представлено углубленное теоретическое нелинейное исследование вышеуказанного образования. На самом деле, принимая во внимание, что молекулы (Cd_2 , O_2 , CdO) в химической реакции, которая дает CdO , являются двухатомными, предполагается, что потенциал Морса действует на межъядерную ось молекул, которые, следовательно, ведут себя как квантовые ангармонические (нелинейных) осцилляторов. На самом деле, связанный с соответствующей химической реакцией, неупругое столкновение между молекулой кадмия и кислородным, как полагают, приводит к образованию двух молекул оксида кадмия. Мы тщательно анализируем это столкновение с квантовомеханической точки зрения (напомним, что рассматриваемые молекулы ведут себя как квантовые ангармонические осцилляторы). Из этого молекулярного столкновения потери энергии возникают из-за действия лазера. Рассчитывая энергетические потери с использованием соответствующего параметра, мы выводим математические условия, которые соответствуют степени нелинейности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: оксид кадмия, лазерное осаждение, Морзе потенциал, нелинейные исследования, потери энергии

It is well-known that the Morse-potential model is certainly significant. As a matter of fact, anharmonic (nonlinear) vibrational behaviour of diatomic molecules can be modelled by the Morse-potential model. Nevertheless, to be diatomic is not a necessary condition to satisfy the Morse approach. Indeed, by the so-called united-atom model approximation (see, for example, ref.[1], the vibrational motion of some polyatomic molecules can be also modelled by the Morse approach. In the present article, diatomic molecules will be treated. In fact, under laser action (which produces anharmonicity represented here by the Morse model), we will regard a cadmium molecule colliding with an oxygen one so, by the involved chemical reaction, two molecules of cadmium oxide appear. In this context, we will consider the formation of CdO by laser deposition. In particular, we refer to pulsed-laser deposition [2,3]. By means of this experimental technique, crystalline thin films of high quality can be obtained [2,3]. However, these films can be also obtained by using other methods [4-8]. In the following, we will develop a theoretical-analytical formulation to study the formation of cadmium oxide by laser deposition. In this study, as we have said before, we will tackle the corresponding chemical reaction as a collision process between a cadmium molecule and an oxygen one to produce two molecules of cadmium oxide. These four molecules will be treated as quantum anharmonic oscillators after the Morse model. The energy lost from the above collision process will be examined as due to the laser action. This examination will be done by taking into account that the laser frequency is much larger than the fundamental frequency of the anharmonic Morse oscillator.

The aim of the present study is elucidating theoretically, for the first time, the main physical mechanisms underlying the formation of cadmium oxide by laser deposition. As we have said before, the chemical reaction relative to produce CdO will be treated as a molecular inelastic collision process involving quantum anharmonic (nonlinear) oscillators from the Morse-potential model. Due to that the spacing between adjacent levels of the quantized molecular energy is non-uniform, then there is energy lost due to the involved laser field as we will see later. This fact will be studied carefully. On the other hand, we wish to emphasize that the above non-uniformity arises from the anharmonicity of the lasing molecules in question.

THEORETICAL FORMULATION

First, let us assume a diatomic molecule under a one-dimensional Morse potential so that the potential energy is:

$$V(x) = D\{1 - \exp[-\alpha(x - x_0)]\}^2 \quad (1)$$

where x is cartesian coordinate in the direction of the inter-nuclear axis of the molecule, D denotes potential-energy depth, x_0 is the equilibrium position of the molecule, and α stands for a parameter related to the width of the potential.

The energy of the molecule is quantized. This energy consists of the energy eigenvalues of the corresponding non-relativistic, time-independent, Schrödinger equation with formula (1) as follows:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left[1 - \frac{\hbar\omega}{4D}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right], \quad (2)$$

where ω designates the fundamental angular frequency of the associated anharmonic oscillator (the above molecule) and $n = 0, 1, 2, \dots$ is the corresponding vibrational quantum number.

On the other side, the formation of cadmium oxide occurs as:



The molecules of reaction (3) are diatomic. We wish to consider the vibrational behaviour of these (lasing) molecules under the potential energy of eq.(1), which represents the laser action. The molecules in question behave as quantum anharmonic oscillators, that is, quantum nonlinear oscillators. By virtue of reaction (3), the Cd_2 and O_2 molecules collide inelastically. Before the collision, we suppose that the two molecules are in state $|n\rangle$. After they collide, two CdO molecules appear so that one of them goes to state $|n+1\rangle$ and the other molecule goes to state $|n-1\rangle$ (notice that, of course, $n \geq 1$). Consequently, under all the above conditions, we have:

$$2E_n - E_{n+1} - E_{n-1} = W , \quad (4)$$

where W is lost kinetic energy arising from the laser action. Notice that $W = 0$ in the absence of laser (harmonic case; elastic collision).

By combining formulas (2) and (4), it follows:

$$W = \frac{\hbar^2 \omega^2}{2D} . \quad (5)$$

The laser energy is the corresponding photon energy $\hbar\Omega$, which equals W . On the other hand, one has that $\Omega \gg \omega$. Then, under these conditions and taking into account eq.(5), one gets:

$$\hbar\omega \gg 2D . \quad (6)$$

By defining the well-known anharmonic coefficient, namely, $\varepsilon = \hbar\omega/(4D)$, from relation (6) we have that $\varepsilon \gg 1/2$ which involves very strong laser fields.

RESULTS AND DISCUSSION

For the first time, we have found formulae (4), (5) and (6) as main results of our formulation, which is really unprecedented and consistent with experimental observations [2,3]. The fact that pulsed-laser deposition of cadmium oxide implies that the laser action originates anharmonicity is, certainly, a relevant issue. In effect, in the absence of a given laser field, harmonic (that is, linear) behaviour takes place. By contrast, in the presence of a laser field, anharmonic (that is, nonlinear) behaviour occurs. This is our case, in which the laser in question is strong enough (see expression (6)). On the other hand, we have shown clearly the relationship between the laser field and the Morse-potential model. In addition, we may claim that our methodology may be extrapolated to a wide enough variety of situations related to molecular collisions, which are primarily included in the context of quantum interactions (let us consider eq.(4)).

CONCLUSION

Significant transparent (at least in the visible range) II-VI semiconductors as, for instance, cadmium oxide and zinc oxide, exhibit attractive electronic and optical properties that should be investigated theoretically by means of mathematically powerful methods instead of computer simulations. In particular, cadmium oxide (undoped and heavily doped) presents very interesting features which can be modelled by employing accurate theoretical-analytical techniques. The present article is an example of this. Other examples related indirectly to our formulation at least from a strict mathematical-physics standpoint should be refs. [9-11].

ORCID IDs

M.A. Grado-Caffaro  <https://orcid.org/0000-0002-9118-1649>

REFERENCES

- [1]. S.Y. Bhide and S. Yashonath, J. Phys. Chem. A. **106**, 7130-7137 (2002), DOI: 10.1021/jp020101e
- [2]. M. Yan, M. Lane, C.R. Kannewurf and R.P.H. Chang, Appl. Phys. Lett. **78**, 2342 (2001), DOI: 10.1063/1.1365410
- [3]. R.A. Ismail, B.G. Rasheed, E.T. Salm and M. Al-Hadethy, J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics. **18**, (2007) 1027, DOI 10.1007/s10854-007-9129-4
- [4]. C. Sravani, K.T.R. Reddy and P.J. Reddy, Mater. Lett. **15**, 356-358 (1993).
- [5]. A.A. Dakhel, Curr. Appl. Phys. **11**, 11-15 (2011), DOI: 10.1016/j.cap.2010.06.003
- [6]. D.J. Seo, J. Korean Phys. Soc. **45**, 1575-1579 (2004).
- [7]. F.C. Eze, Mater. Chem. Phys. **89**, 205-209 (2005).
- [8]. T.K. Subramanyan, G. Venkata Rao, K.T.R. Reddy and S. Uthanna, Indian J. Eng. Mater. Sci. **10**, 151-154 (2003).
- [9]. V.E. Rodionov, I.N. Shnidko, A. Zolotovskiy and S.P. Kruchinin, Mater. Sci. **31**, 232-239 (2013).
- [10]. M. Sugahara and S.P. Kruchinin, Mod. Phys. Lett. B. **15**, 473-477 (2001).
- [11]. A.V. Soldatov, N.N. Bogolyubov (Jr.) and S.P. Kruchinin, Condens. Matter Phys. **9**, 1-9 (2006).

PACS: 02.70.Bf, 41.20.Jb, 41.20.-q

COMPUTATIONAL MODELING OF SAR AND HEAT DISTRIBUTION IN LOSSY MEDIUM AT GSM FREQUENCIES

 **Khitam Y. Elwasife**

Department of Physics, College of Science, Islamic University, Gaza, Palestinian Territory

E-mail: kelwasife@iugaza.edu.ps

Received 1 November 2018, accepted 12 December 2018

In recent years, institution has increased imposition of electromagnetic radiation in many applications. This radiation react with the human tissue and may lead to harmful and injurious effects on human health. However a finite difference thermal model of lossy medium as (spinal cord of human body) has been developed to calculate temperature rises generated in the spinal cord by radiation from cellular telephones with different frequencies. The natural metabolic heat production and the power density absorbed from the electromagnetic field have been evaluated. The specific absorption rate (SAR) was derived from a finite difference time domain model (FDTD) of the spinal cord. This is a numerical analysis is technique used for modeling computational electrodynamics. Aside from the specific absorption rate, through the exposure of radiation is an extremely important parameter while assessing the effects on spinal cord tissue. The heat distribution was calculated using the bioheat equation coupled with Maxwell's equation. A one dimensional finite difference time domain method has been used, some simulations for electromagnetic wave through the spinal cord tissue is made using software program. Also for the simulation, the dielectric properties supposed medium are directly taken by numerical program. Results show that electromagnetic fields penetrate the life tissues and attenuate fast to reach zero at large time steps. Specific absorption rate show maximum at the first boundary of tissue and becomes less value by using high frequency. The absorbent power and specific absorption rate show maximum at the interface of tissue, and the technique developed may be used to estimate temperature rises associated with specific absorption rate (SARs) for different types of radiation. Also, the results note that low-frequency waves have significantly affected the biological tissue.

KEY WORDS: global system mobile radiation, FDTD, spinal human body tissue, SAR

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ SAR ТА ТЕПЛООВОГО РОЗПОДІЛУ В СЕРЕДОВИЩАХ З ВТРАТАМИ НА GSM ЧАСТОТАХ

Khitam Y. Elwasife

Фізичний факультет, Науковий коледж, Ісламський університет, Газа, Палестинська територія

В останні роки установи посилили використання електромагнітного випромінювання у багатьох областях застосування. Це випромінювання реагує з людською тканиною і може призвести до шкідливого та згубного впливу на здоров'я людини. Так було розроблено теплову модель середовища з втратами (спинного мозку людського тіла) для розрахунку підвищення температури, що виникає у спинному мозку, через випромінювання від стільникових телефонів різної частоти. Оцінено природне виникнення тепла від метаболізму та щільність електроенергії, при поглинанні енергії електромагнітного поля. Було отримано питомий коефіцієнт поглинання електромагнітної енергії (SAR) методом кінцевої різниці у часовій області (FDTD) спинного мозку. Це техніка чисельного аналізу, що використовується для комп'ютерного моделювання електродинаміки. Питома швидкість поглинання, при опроміненні є надзвичайно важливим параметром при оцінці впливу на тканини спинного мозку. Розподіл тепла розраховувався за допомогою біоенергетичного рівняння, поєднаного з рівнянням Максвелла. Було використано одномірний метод кінцевих різниць у часовому домені, моделювання проходження електромагнітної хвилі через тканину спинного мозку яке виконано за допомогою комп'ютерної програми. Також для моделювання діелектричні властивості ймовірного середовища безпосередньо вводилися у програму. Результати показують, що електромагнітні поля проникають в живі тканини і швидко ослаблюються, і досягають нуля для великих інтервалах. Питома величина поглинання показує максимум на першій межі тканини і досягає меншого значення з підвищенням частоти. Величина поглинання та питома частота поглинання показують максимум на межі тканини, тож розроблена методика може бути використана для оцінки підвищення температури, пов'язаної з питомою швидкістю поглинання (SAR) для різних типів випромінювання. Крім того, відзначимо, що низькочастотні хвилі істотно впливають на біологічну тканину.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: глобальна система мобільного випромінювання, FDTD, спинний мозок людини, SAR

The increasing use of mobile communication devices and base station, especially mobile phones by people, has been discussed in many research that is on whether there is a larger radio frequency energy absorption in the human heads. the temperature rises induced in the eye and lens by near-field exposure to radiation from communication handsets, using the finite difference time domain method and classical bioheat equation have been studied [1]. A mathematical simulation model of the head has been constructed [2]. Finite-difference time-domain method of the specific absorption rate have been calculated on this model. Using antenna which mounted either at the center or corner of the top face of the box. Choosing the frequencies as 900 MHz and 1800 MHz. Three irradiation geometries were considered, a vertical handset in front of the eye and vertical and horizontal orientations at the side of the ear. Also the effect of a hand handset was considered. The results of the simulation model was also presented for a half-wavelength dipole. The specific absorption rate (SAR) in scaled human head models is also evaluated by study a differences between SAR in the heads of adults and children and for assessment of compliance with the international safety guidelines, while using a mobile phone. The finite-difference time-domain calculated has been used for calculating SAR values for models of both children and adults,

at 900 and 1800 MHz [3]. Another study was found that the analyses suggest of the SAR difference between adults and children is more likely caused by the general differences in the head anatomy and geometry of the individuals rather than age [4]. It clears that the external shape of the head and the distribution of different tissues within the head play a significant role in the radio frequency energy absorption.

The aim of paper is to evaluate the thermal effect of electromagnetic mobile phone radiations on spinal cord and specific absorption rate in life tissue.

THEORY AND MODEL

The spatial domain of the boundary value problem may be complicated in general, and the direct analytical solution of the problem is usually impossible. As a result, spatial and temporal discretization is employed for the approximate numerical solution of the problem. To this end, several approximate solution techniques have been developed so far, the most important ones being the Finite difference time domain Method (FDTD). At first to find the effects of a certain exposure to radiation in the human spinal cord, we determine the dielectric properties of human spinal cord at global system mobile frequency as 900 MHz and 1.8 GHz as in Table below, The dielectric properties of a life tissue are different according changing frequency [5,6].

Table

Dielectric properties of spinal cord tissue at 900MHz and 1.8 GHz

| Frequency [Hz] | P (blood) | P (spinal cord) | Specific heat capacity C_p | Blood Specific heat capacity C_b | Electrical Conductivity [S/m] | Relative permittivity | Thermal conductivity $k [W/m/k]$ | Wavelength [m] | ω_b |
|----------------|-----------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------|-----------------------|
| 900MHz | 1050 | 1075 | 3630 | 3770 | 0.57369 | 32.531 | 0.513 | 0.057543 | 4.36×10^{-4} |
| 1800MHz | 1050 | 1075 | 3630 | 3770 | 0.8429 | 30.867 | 0.513 | 0.029708 | 4.36×10^{-4} |

A one dimensional finite difference time domain method is used to solve bioheat transient and Maxwell's equations, the partial differential equations to yield the following difference equations [5]

$$E_x^{n+1/2}(k) = \frac{1 - \frac{\varphi_2 \Delta t}{2\varphi_1}}{1 + \frac{\varphi_2 \Delta t}{2\varphi_1}} E_x^{n-1/2}(k) - \frac{\Delta t}{1 + \frac{\varphi_2 \Delta t}{2\varphi_1}} [\Delta z \cdot \varphi_1] [H_y^n(k + \frac{1}{2}) - H_y^n(k - \frac{1}{2})] \tag{1}$$

Similarly the magnetic field becomes

$$(H_y^{n+1/2}(k) - H_y^{n-1/2}(k)) = \frac{\Delta t}{\Delta z \cdot \varphi_3} [E_x^n(k - \frac{1}{2}) - E_x^n(k + \frac{1}{2})] \tag{2}$$

And the bioheat equation solved as

$$T^{n+1/2}(k) = \frac{-\Delta t}{p_r \Delta z^2} [T^n(k + \frac{1}{2}) - 2T^n(k) + T^n(k - \frac{1}{2})] - \frac{M}{2} + \frac{\lambda}{8} [(E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)) T^{n-1/2}(k)]$$

$$T^{n+1/2}(k) = \frac{-\Delta t}{p_r \Delta z^2} [T^n(k + \frac{1}{2}) - 2T^n(k) + T^n(k - \frac{1}{2})] - \frac{M}{2} + \frac{\lambda}{8} [(E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)) T^{n-1/2}(k)]$$

where $M = \omega_1 \rho_1 c$, ω_1 is the mass flow rate of blood flow per unit volume (blood perfusion), thermal conductivity ρ_1 , and heat capacity c are assumed to be constants. E and H are electric and magnetic field respectively.

The parameters which we used in the software program to find the heat diffusion in spinal tissue by simulation FDTD method are illustrated in the equations below:

$$\varphi = \frac{L^2 T_b^{m-1} \|E_0^2\|}{\nu \rho c}$$

$$\varphi_1 = \frac{E_0 \nu \epsilon_0}{L H_0}, \quad \varphi_2 = \frac{E_0 L \sigma}{H_0}, \quad \varphi_3 = \frac{H_0 \nu \mu_0}{L E_0}, \quad \rho_1 = \frac{\rho b}{\rho}, \quad c = \frac{c_b}{c_p}$$

and $\omega_1 = \frac{\omega_b L^2}{\nu}$

RESULTS AND DISCUSSION

FDTD method has been used for many applications including calculating SARs and induced currents in the human body etc. The electrical properties of various biological tissues, permittivity and conductivity are very important by SAR calculating. Permittivity and conductivity depend on frequency. Various parameters by SAR calculating with EMF from mobile phone are operational frequency and antenna power, mutual positions of the device and head design of the device and size of human head. In this work the comparison between heat distribution with different frequencies in human spinal cord and specific absorption rate also, have been evaluated. In Figure 1 it appear that at electric field in free space, the heat is very high compare with low electric field. Figure 2, heat distribution plotted against space coordinates for different magnetic field, but in this case the high value of heat distribution was obvious at low magnetic field.

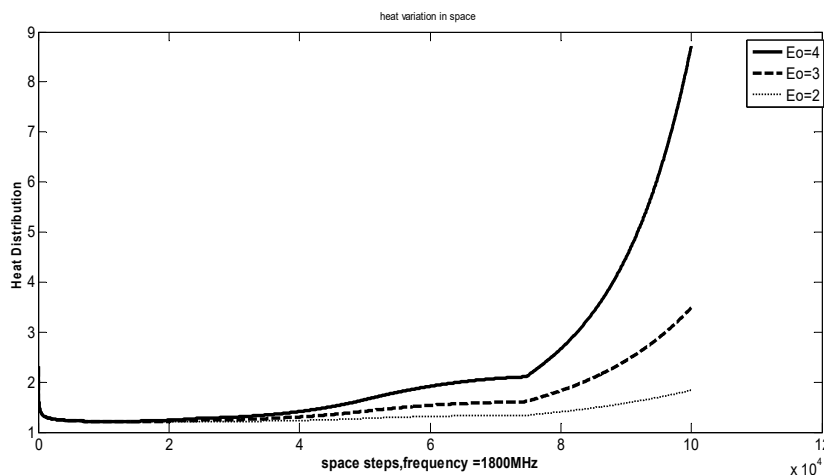


Fig. 1. Heat distribution plotted against space coordinates for different electric field where $c_b = 3770$, $c_p = 3630$, $\omega_b = 0.00436$, $k = 0.513$, $\rho(\text{spinal cord}) = 1030$, $E_0 = 2,3$, $\rho_p = 1050$, $L = 0.002$, density of spinal cord is 1075 kg/m, frequency = 1.8GHz

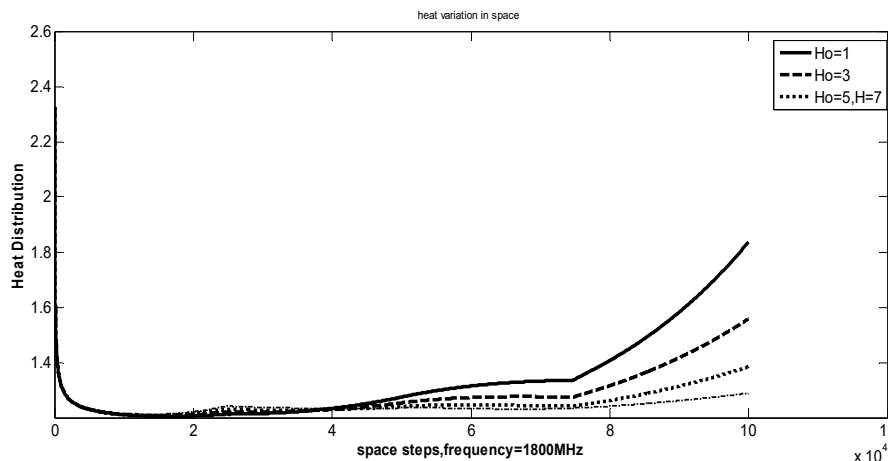


Fig. 2. Heat distribution plotted against space coordinates for different magnetic field where $c_b = 3770$, $c_p = 3630$, $\omega_b = 0.00436$, $k = 0.513$, $\rho(\text{spinal cord}) = 1030$, $E_0 = 2(\text{v/m})$, $\rho_p = 1050$, $L = 0.002$, density of spinal cord is 1075kg/m

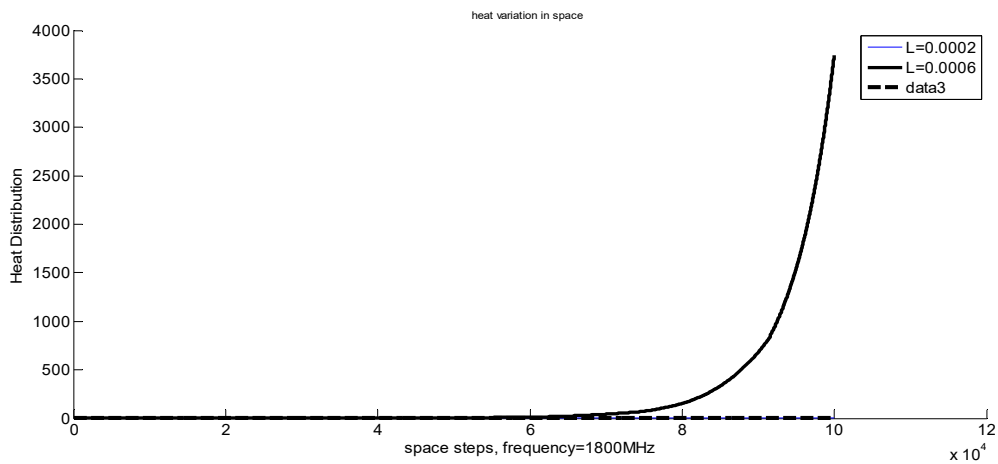


Fig. 3. The heat distribution plotted against space coordinates for different thickness where $c_b = 3770$, $c_p = 3630$, $\omega_b = 0.00436$, $k = 0.513$, $\rho(\text{spinal cord}) = 1030$, $E_0 = 2(\text{v/m})$, $\rho_p = 1050$, $H_0 = 1$, density of spinal cord is 1075 kg/m

In Figure 3, the heat distribution plotted against space coordinates for different thickness and frequency is 100 MHz , its note that at high thickness the heat is high but at low thickness there is no effect.

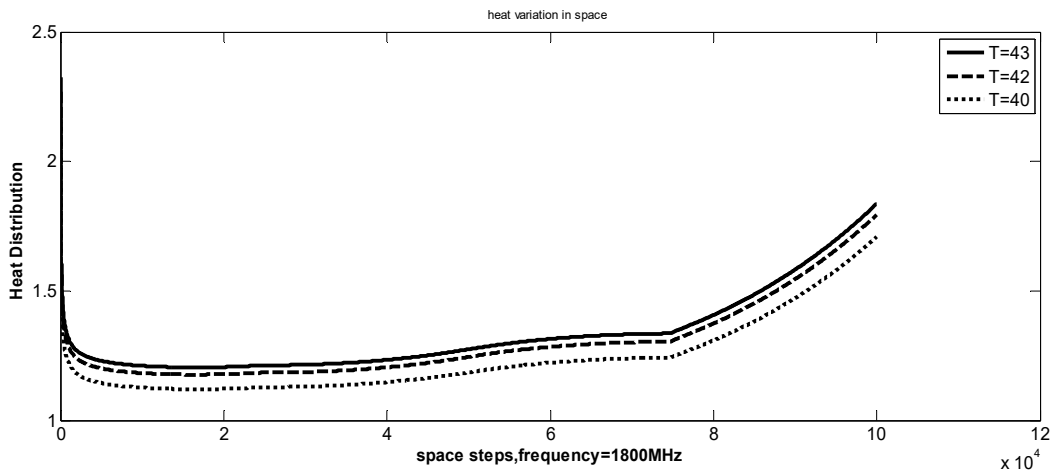


Fig. 4. The heat distribution plotted against space coordinates for different temperature where $c_b = 3770$, $c_p = 3630$, $\omega_b = 0.00436$, $k = 0.513$, $\rho(\text{spinal cord}) = 1030$, $E_0 = 2(\text{v/m})$, $L = 0.002$, $\rho_p = 1050$, $H_0 = 1$, density of spinal cord is 1075 kg/m

Figure 4 illustrates the effect of three different values of transient temperature. It is shown that the heat distribution increases with increasing of temperature.

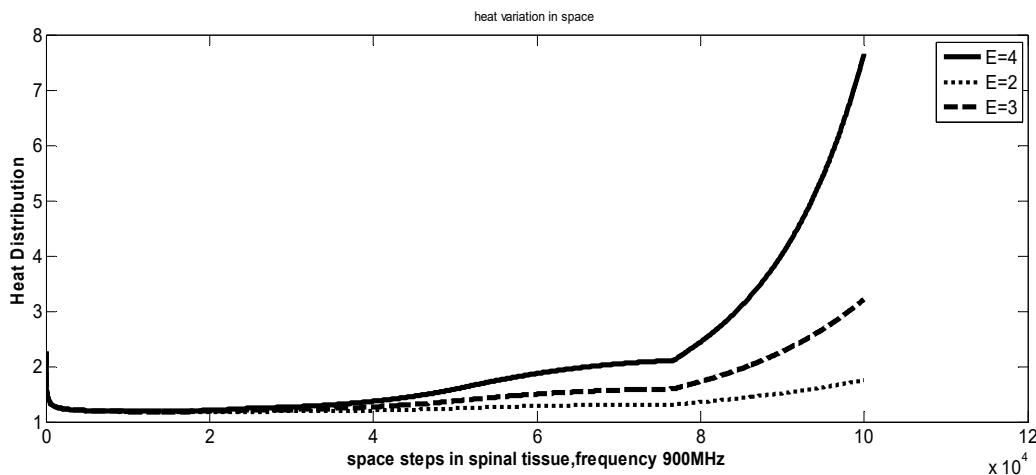


Fig. 5. Heat distribution plotted against space coordinates for different electric field where $c_b = 3770$, $c_p = 3630$, $\omega_b = 0.00436$, $k = 0.513$, $\rho(\text{spinal cord}) = 1030$, $E_0 = 2,3,4$, $\rho_p = 1050$, $L = 0.002$, density of spinal cord is 1075 kg/m , permittivity = 32.531 , frequency = 900 MHz

Also the heat is increasing for increasing the electric field in a high space step as shown in Figure 5. Furthermore, it is shown that the heat distribution decreases with increasing the magnetic field as in Figure 6 which shows the heat distribution plotted against space coordinates for different magnetic fields. The specific absorption rate changes according to the time steps as we noticed in Figure 7, the maximum first peak is at point 100 W/kg after 300 time steps and frequency 900 MHz, it is obvious that the amplitude of specific absorption rate is different according to the wave time travel through the spinal cord human tissue.

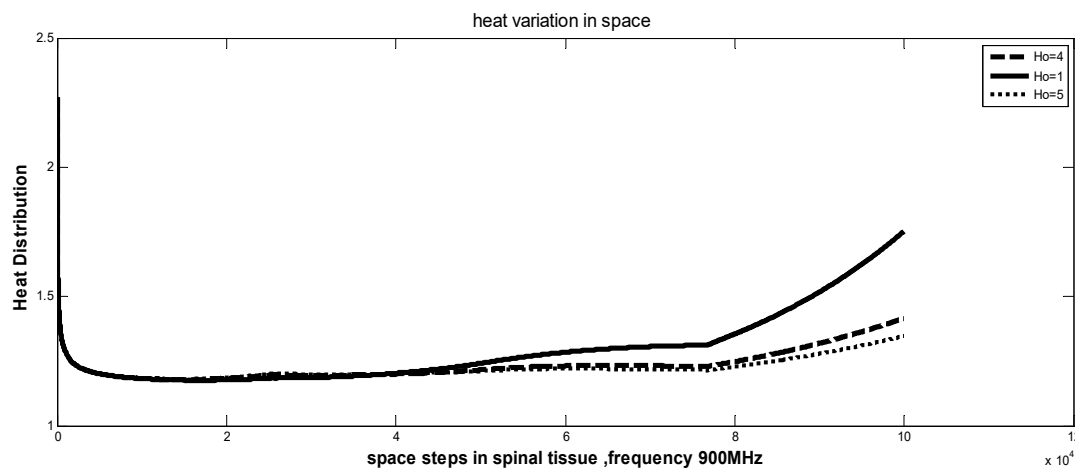


Fig. 6. Heat distribution plotted against space coordinates for different magnetic field $H=1$, $H=4$, $H=5$ where $c_b=3770$, $c_p=3630$, $\omega_b=0.00436$, $k=0.513$, $\rho(\text{spinal cord})=1030$, $E_0=2(\text{v/m})$, $\rho_p=1050$, $L=0.002$ density of spinal cord is 1075 kg/m, frequency=900 MHz

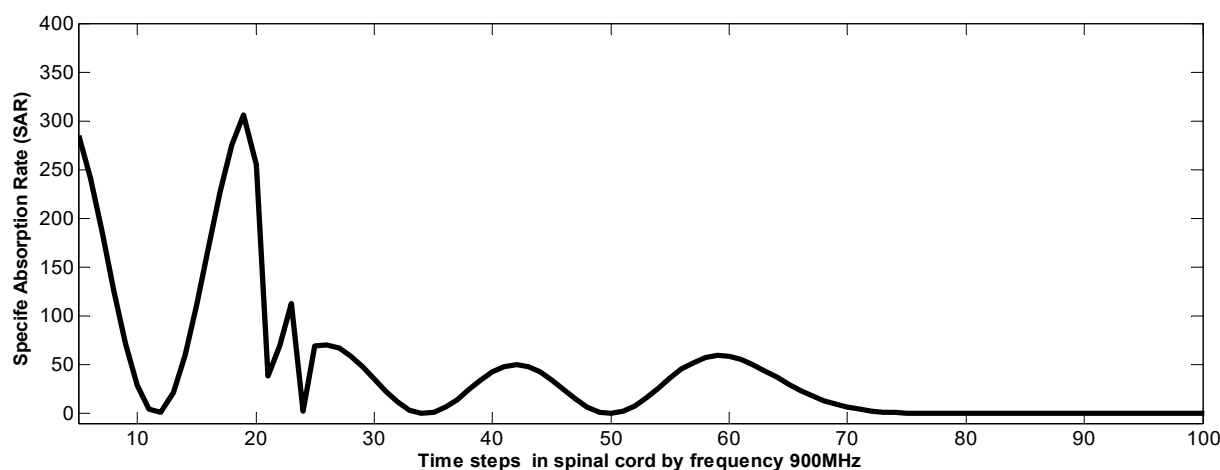


Fig. 7. Specific absorption rate distribution in spinal cord plotted vs time steps, frequency=900MHz

CONCLUSION

The temperature distributions for different thermal properties of tissue have been illustrated using numerical method as finite time domain method. Heat distribution plotted against space coordinates for different magnetic and electric fields, The applications of this work have necessary in many parts of science as cancer and therapy using microwave devices such as the thermocouple.

ORCID IDs

Khitam Y. Elwasife  <https://orcid.org/0000-0002-5386-0114>

REFERENCES

- [1]. M.J.M. Agustiño, J.M. Leiro, M.T.J. Mora, J.A. Rodriguez-Gonzalez, F.J.J. Barreiro, F.J. Ares-Pena and E. López-Martín, *Biology open*, **9**, 831-838 (2012).
- [2]. P.J. Dimbylow and S.M. Mann, *Phys. in Medicine & Biology*, **10**, 1537 (1994).
- [3]. M. Martinez-Burdalo, A. Martín, M. Anguiano and R. Villar, *Phys. in Medicine & Biology*, **45**, 345 (2004).
- [4]. R. Huber, J. Schuderer, T. Graf, K. Jütz, A.A. Borbély, N. Kuster and P. Achermann, *Bioelectromagnetics*, **24**, 262 (2003).
- [5]. Kh. Elwasife, *Int. J. of Pure & Applied Sciences & Technology*, **10**, 44 (2012).
- [6]. Kh. Elwasife, *Rom. J. Biophys.*, **28**, 1 (2018).

Алла Таньшинаⁱ

К 100-летию юбилею НАН Украины & 90-годовщине основания ННЦ «ХФТИ»

...В Харькове была создана мощная школа современной теоретической физики...

Академик Б. Е. Патон, президент НАН Украины

ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ А. И. АХИЕЗЕРА**Истоки.****Первая в СССР попытка**

В канун 90-годовщины основания Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины уместно вспомнить беспрецедентные истоки Института теоретической физики имени А. И. Ахиезера в контексте уникального долголетия его научных школ и широкого международного признания.

Учтиво также напомнить и объективные подробности первой в СССР попытки по организации Института теоретической физики Академии наук СССР.

«Уже в начале 30-х годов ставился вопрос о переезде Академии наук из Ленинграда в Москву, где практически не было физических институтов, то можно утверждать, что судьба ФМИ [Физико-математический институт Академии наук СССР. – Прим. А. Т.] была предрешена.

Вероятно, в связи с этой ситуацией Бронштейн, Гамов и Ландау решили попробовать организовать на базе Физического отдела ФМИ *Институт теоретической физики*...

Гамов играл весьма активную роль в задуманном преобразовании, подготавливая положение об институте, разрабатывая и обосновывая тематику его будущих исследований...

Конкретные предложения по реорганизации ФМИ начались с докладной записки о необходимости разделения математической и физической его частей.

При этом исследования в физической части предполагалось вести преимущественно теоретические. Основу их должна была составить физика атомного ядра, т. е. то, чем так интенсивно занимался на протяжении более 3 лет Георгий Антонович.

К рассмотрению этого предложения было привлечено руководство Академии, её так называемые Группы – математическая, астрономическая, физическая и техническая. Были организованы и соответствующие комиссии...

Особенно резко против этих планов выступили А. Ф. Иоффе и Д. С. Рождественский. Не был одобрен и «План Института теоретической физики АН СССР», составленный одним Гамовым. Укажем приведенные в этом плане темы:

1). Теория строения атомного ядра (радиоактивность, ядерная энергия); 2). Теория строения атомов и молекул (молекулярные пучки, химические реакции); 3). Теория твёрдого тела (магнетизм, электропроводность, фотоэффект); 4). Теоретическая астрофизика (строение внутренности звёзд, вопросы космологии) ...

От этого плана не очень существенно отличался и более детальный план Физического института Академии наук, тоже составленный Гамовым и представленный в середине апреля 1932 г. на отзыв академиком А. Ф. Иоффе и Н. Н. Семёнову.

Их мнение было резко отрицательным; они назвали план абсолютно неприемлемым, а идею обособления теоретической физики от мощных центров экспериментальных исследований (т. е. от ФТИ и ГОИ) – вредной...

Как и следовало ожидать, из соображений деловых, далёких от амбиций со стороны старшего поколения физиков, структура ФМИ к осени 1932 г. была пересмотрена с прицелом на создание в недалёком будущем двух самостоятельных институтов – Математического, за которым сохранилось имя В. А. Стеклова, и Физического, ставшего вскоре московским Физическим институтом имени П. Н. Лебедева АН СССР. Его первым директором, как известно, был С. И. Вавилов – представитель школы П. Н. Лебедева. Оба института существуют и ныне» [1, с.861-862].

Других документальных первоисточников, к сожалению, обнаружить не удалось.

Некоторую ясность вносят воспоминания Дмитрия Дмитриевича Иваненко, непосредственного свидетеля тех событий. Далее с его слов:

«Вспоминая 1930-1931 годы, напомним коротко о практически только косвенно известном в истории научной литературы эпизоде, связанном с проектом реорганизации советской физики (сперва теоретической), выдвинутым Гамовым и Ландау.

ⁱ Юбилейный очерк подготовлен по материалам докторской диссертации (научный куратор – академик Виктор Григорьевич Барьяхтар)

В виде редкого для нашей ленинградской группы теоретиков случая, Джонни [Гамова. – Прим. А. Т.] и Дау [Ландау. – Прим. А. Т.] оказались одновременно в заграничной командировке в Великобритании в 1930 г. ...

Гамов уже вошел в Большую науку своей теорией альфа-распада, ранние работы Ландау также были оценены, и они решили, что всего этого достаточно, чтобы посчитать себя самыми главными советскими теоретиками, ссылаясь на некоторое будто бы уже установленное в этом смысле мировое мнение.

Соответствующие их высказывания по возвращении в Ленинград (типа: Фок вообще не теоретик, а математическая машина; у Френкеля много сырых работ; Тамм, Иваненко выполнили какие-то мелочи – за рубежом де известны только достижения Гамова-Ландау, Мандельштам – только радиофизик и т. д.; это были, напомним, еще доядерные годы); все это, конечно, вызывало смех, но к последующим шагам пришлось отнестись серьезно.

Настойчивая агитация, проводившаяся Ландау, о скорейшем выборе Гамова в Академию Наук, конечно, имела вполне разумное основание, и Гамов был в марте 1932 г. избран членом-корреспондентомⁱⁱ (одновременно с В. А. Фоком, став коллегой Я. И. Френкеля, но ещё до вхождения в Академию И. Е. Тамма и Ю. А. Круткова).

С другой стороны, проект создания в Ленинграде центрального академического Института теоретической физики во главе с Гамовым и Ландау без привлечения других руководящих теоретиков был, конечно, правильно оценён как реальный шаг к “захвату власти” и вызывал резкие возражения (тем более, что у Френкеля со мной и другими коллегами были уже проекты, направленные на содействие большому “рывку” теоретической физики). Многочисленные обсуждения с А. Ф. Иоффе, повторно с неперменным секретарём АН СССР Волгиным, в руководящих органах (ЦК партии, ВСНХ и других инстанциях), в частности при моих специальных поездках в Москву; уговоры В. А. Фока согласиться на директорство в новом институте, с представлением руководства отделами Гамову, Ландау, Иваненко с Амбарцумяном и т. д. – все эти попытки не привели к согласию, и в конце концов Я. И. Френкель со мною уговорили А. Ф. Иоффе выступить на решающем заседании Академии Наук с предложением считать в настоящее время организацию отдельного большого теоретического Института нецелесообразным. Это предложение было принято Академией Наук и довольно мучительная эпопея наконец закончилась. Для советской физики, конечно, излишне большая концентрация теоретиков в Ленинграде была ненормальной.

Так или иначе, указанные обстоятельства, очевидно, укрепили тенденции Гамова уехать за рубежⁱⁱⁱ, несмотря на его избрание в состав Академии Наук.

ⁱⁱ Из «Личного дела Гамова Георгия Антоновича, кандидата в члены-корреспонденты АН СССР»: «...Поступил в 1922 г. на физическое отделение физмата ЛГУ. Окончил в 1925 г. Аспирант по кафедре теоретической физики... Начал заниматься теорией строения атома и новой квантовой механики.

Летом 1928 г. был командирован для научной работы в Германию, где работал в Институте теоретической физики Гёттингенского университета, построил теорию радиоактивного распада атомного ядра.

Зимой 1928/29 гг. работал согласно приглашению профессора Н. Бора в Институте теоретической физики Копенгагенского университета. Весной 1929 г. приехал в СССР, где пробыл лишь до осени, так как согласно полученной мною Рокфеллеровской стипендии я должен был в сентябре 1929 г. прибыть в Кембридж для работы в лучшей в мире лаборатории по исследованию радиоактивности, Кавендишской лаборатории у профессора Резерфорда.

За время пребывания в Кембридже я занимался вопросами о характере кривой массовых дефектов ядер и вопросами энергетического баланса при искусственном расщеплении ядра. Последний год работы за границей я провел опять в Институте профессора Бора в Копенгагене, занимаясь теорией гамма-излучения в связи с так называемыми длиннопробежными и короткопробежными α -частицами некоторых радио-активных веществ. Вернувшись в СССР осенью с. г., я намерен вести свои дальнейшие исследования по теории строения атомного ядра в Государственном Радиовом институте в Ленинграде.

Г. Гамов, Ленинград, 28 сентября 1931 г.» [2, с.200-201].

ⁱⁱⁱ Из воспоминаний Г. Гамова: «...Если раньше в годы послереволюционной реконструкции правительство стремилось восстановить связь с наукой “за границей” и гордилось теми русскими учёными, которых приглашали на научные форумы в Западную Европу и Америку, то теперь русская наука стала одним из орудий борьбы с капиталистическим миром...

Я всегда чувствовал нежелание покидать родину, и пока мне разрешали выезжать за советские границы и поддерживать контакты с мировой наукой, я всегда возвращался домой. Вероятно, я не смог принять теорию насаждавшейся враждебности между “пролетарской” и “капиталистической” наукой; ...и я не хотел быть сосланным в концентрационный лагерь в Сибирь из-за моих взглядов...» [2, с.81, 101-102].

Из материалов мемориальной статьи А. Д. Чернин. *Гамов в Америке: 1934-1968 (К 90-летию со дня рождения Г.А. Гамова)* // *Успехи физических наук. – 1994. – Т.164. - №8. – С. 867-878:*

«...В столичный Университет Джорджа Вашингтона, где Гамов профессорствовал более двадцати лет, с осени 1934 года до 1956 года, он попал в конечном счёте по той прозаической причине, что теоретическая физика дешевле экспериментальной.

Тогдашний президент этого университета Марвин хотел, чтобы в университете развивалась новейшая физика; но как объяснил ему авторитетный физик-экспериментатор Мерл Тьюв из Института Карнеги в Вашингтоне, оборудование хорошей физической лаборатории потребует уже на первых порах никак не меньше 100 тысяч долларов. И это только начало, за которым должны последовать куда более серьёзные расходы, если подходить к делу основательно. А вот

После провала попытки своеобразного “захвата власти” Ландау переехал в Харьков, заняв после моего возвращения в Ленинград место заведующего теоретическим отделом ФТИ и заведующего кафедрой теоретической физики в Механико-машиностроительном институте. В Харькове, в период 1933 – начало 1937 г. Ландау начал успешно создавать целую школу физиков-теоретиков» [2, с.272-274].

Безусловно, описываемые выше усилия оказались не напрасны, ибо впоследствии предопределили замысел Ивана Васильевича Обреимова – создать уже в Харькове, на базе вновь организуемого Украинского физико-технического института, Центр теоретической физики СССР.

«...Всё это превращало Харьков в столицу теоретической физики...»

Если у меня есть серьезная заслуга перед страной, которая приносила и будет приносить плоды – то эта заслуга одна: это то, что я культивировал теоретическую физику в Харькове и тем самым в СССР...

*Академик И. В. Обреимов,
директор-организатор УФТИ*

«Одна из самых важных вещей в организации физики – это организация теоретической физики», – именно так была определена Иваном Васильевичем Обреимовым стратегия развития Украинского физико-технического института [3, с.282].

В этом же ёмком высказывании отражена и уникальная особенность становления одного из старейших научно-исследовательских гигантов Украины – Украинского физико-технического института (УФТИ, ныне – Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»).

Нужно признать, что именно этот факт во многом предопределил и дальнейший научный успех, и долголетие института.

Уже в начале 30-х годов прошлого столетия имя Физико-технического первенца Украины стало широко известно мировой научной общественности. Уфтинцы смогли за невероятно короткий период выйти на передовые научные позиции в немалой степени благодаря тому, что была серьезная ориентация на фундаментальные исследования.

Первый директор УФТИ не преувеличивал, когда много лет спустя – на торжественном заседании Ученого совета, посвящённом 40-летию создания института, – с особой гордостью подчеркнул:

«Если у меня есть серьезная заслуга перед страной, которая приносила и будет приносить плоды – то эта заслуга одна: это то, что я культивировал теоретическую физику в Харькове и тем самым в СССР, как только получил такую возможность, и это оставило след в стране...»

Было сделано так, что в Харькове у нас все время гостили приезжие ученые, так что получался центр теоретической мысли...

Начиная с весны 1930 года, когда мы уже въехали в своё здание, к нам приезжали: 3 раза (3 года) П. А. М. Дирак из Кембриджа, год работал теоретик Подольский из Принстона (США). Дважды приезжал П. С. Эренфест из Лейдена (на зимние каникулы)... Дважды приезжал Плачек...

Два раза приезжал Вайскопф. Один раз приезжал Пайерлс.

Всё это превращало Харьков в столицу теоретической физики...

Важно было то, что теоретики приезжали не как, гости, на несколько дней, а длительно работали в течение нескольких недель...

В 1934 году на три недели приезжал Нильс Бор и каждый день до обеда работал с теоретиками.

Этого нигде в СССР не было» [4, с.23-24].

И это не бравада. Стоит напомнить, что посещение именитыми зарубежными учёными УФТИ по тем временам было отнюдь нетривиальным событием. Иностранные средства массовой информации сообщали, что в первом в мире социалистическом государстве царит безысходный хаос и разруха. Да и многие из западных

развивать физическую теорию можно с гораздо более скромными средствами: теоретику требуется карандаш, бумага, ну и ещё, конечно, расходы на участие в конференциях, что неизбежно в любом случае. Марвин спросил, **кто мог бы поднять физику в Вашингтоне, до мирового уровня. И Тьюв сказал: “Гамов”...**

Два своих собственных условия поставил и Гамов. Во-первых, он должен иметь возможность проводить в Вашингтоне ежегодные конференции по теоретической физике с участием ведущих физиков мира – по примеру Копенгагенских конференций, устраивавшихся Бором. Во-вторых, **он настоял на том, чтобы пригласить в Вашингтон по своему выбору ещё одного теоретика, “чтобы было с кем поговорить о теорфизике”...**

Теоретиком, которого взял на свою кафедру Гамов (и притом тоже профессором с тем же, что и у него, окладом в 6 тысяч долларов в год) был Эдвард Теллер, тогда двадцатипятилетний лектор по химии на временной должности в Университете Лондона... Они познакомились у Бора в Копенгагене...

“Теллер высоко ценил Джорджа Гамова, своего коллегу по Университету Джорджа Вашингтона, который дал начало теоретическим работам в Соединённых Штатах, приведшим в конечном итоге к самому большому взрыву, осуществлённому когда-либо по воле человека”...

дипломатических корпусов в ответ на просьбу выдать визу для въезда в СССР отвечали, что такая страна им неизвестна.

Не следует также забывать и тот исторический факт, что до революции значительная часть населения была безграмотна. К тому же после революционной смены старого общественного строя новым прошел лишь первый десяток лет. Поэтому-то острую нужду в квалифицированных кадрах существенно ощущали почти все вновь организуемые научные учреждения.

Вот почему создание института в тот переломный исторический период было весьма нелегким делом. И явно не зря первый директор УФТИ также правдиво описал реалии теоретической физики тех лет:

«Все... полагали, что физики-теоретики – это вычислители, а не мыслители. Для А. Ф. Иоффе^{iv} было характерно выражение: “надо посчитать”. Этим, собственно говоря, и ограничивался теоретический анализ проблем. К физикам-теоретикам даже крупнейшим, Абрам Федорович относился снисходительно.

Конечно, Иоффе сам был мыслителем в физике и понимал, что настоящий натуралист должен быть мыслителем, но он как-то не признавал, что физики-теоретики – это профессия, и профессия очень нужная» [5, с.45].

Немаловажен и следующий нюанс: Иван Васильевич Обреимов, будучи еще до Харькова заместителем директора Ленинградского физико-технического института, уже успел повидать ведущие физические центры мира и многое узнать из первых уст. Оттого и бросается в глаза его явно принципиальная позиция по серьезному «культивированию теоретической физики в Харькове и тем самым в СССР».

Далее со слов И. В. Обреимова: *«После моего окончательного переезда в Харьков, 2 апреля 1930 г., мои контакты с А. Ф. Иоффе значительно сократились. Сократились они частично и из-за того, что Абрам Федорович не во всё одобрял направление работ Харьковского института. С одной стороны, в Харькове имела место “гипертрофия теоретической физики”.*

Началось с того, что в июне 1929 г. при УФТИ была организована 1-я и единственная в нашей стране конференция по теоретической физике», на которую съехались все без исключения физики-теоретики Советского Союза: от Громмера и Гамова до Френкеля и Тамма.

Позднее на довольно долгие сроки приезжали многие физики-теоретики. Три раза институт посещал П. А. М. Дирак, целый год работал у нас Подольский, приехавший из США, Плачек был два раза, Вайскопф – два раза, Г. А. Гамов в 1932 г. жил в Харькове, в 1934 г. на три недели приезжал Н. Бор.

В 1932 г. в Харьков окончательно переехал Л. Д. Ландау» [5, с.53].

**«Работы Ландау и его учеников
сделали в те годы
Харьков центром теоретической физики в СССР»**

Ландау был большим патриотом и считал одной из важнейших своих задач всячески содействовать подъему физического образования в стране.
Академик А. И. Ахиезер

^{iv} А. Ф. Иоффе (1880-1960) – физик-экспериментатор, академик (1920). С 1918 по 1950 г. – директор Ленинградского физико-технического института. В 1927-1929 и 1942-1945 г. – вице-президент Всесоюзной Академии наук.

^v Исторические параллели.

По информации журнала *«Успехи физических наук»* (Т.14. – Вып.4. – 1934 г.), «1-22 мая с. г. в Харькове состоялась Всесоюзная конференция по теоретической физике, созванная Украинским физико-техническим институтом. На конференции присутствовали теоретики Москвы, Ленинграда, Харькова и других городов; кроме того, было множество иностранных ученых, из которых на первом месте необходимо упомянуть профессора Нильса Бора (Дания)...».

Из воспоминаний академика А. И. Ахиезера: «В мае 1934 года в Харькове состоялась Всесоюзная конференция по теоретической физике. На конференцию приехали крупнейшие физики-теоретики, в том числе и Нильс Бор. На ней присутствовали В. А. Фок, Я. И. Френкель, И. Е. Тамм и другие ученые.

Конференция была организована в Харькове, чтобы подчеркнуть значение недавно организованного Физико-технического института и признанную во всем мире роль Ландау в теоретической физике.

Л. Д. Ландау тогда много общался с Н. Бором, своим учителем, проявлявшим большой интерес к его работам в течение всей своей жизни.

На конференции присутствовал молодой физик-теоретик из Венгрии Л. Тисса, которому так понравилась обстановка в УФТИ, что он решил остаться в Харькове. Он был принят в теоретический отдел Ландау, и нас стало уже восемь – Е. М. Лифшиц, А. С. Компанец, А. И. Ахиезер, И. Я. Померанчук, Л. М. Пятигорский, М. А. Корец, Л. Тисса и аспирант Б. Подольского В. М. Коновалов...

В УФТИ сравнительно долго работал известный физик-теоретик Г. Плачек, приехавший из Копенгагена. Им вместе с Ландау была выполнена важная работа о рассеянии света молекулами жидкости или газа. Она была опубликована в журнале *“Physikalische Zeitschrift der Sowjet Union”*...

Что касается Плачека, то он впоследствии, работая в США, опубликовал очень важную работу о рассеянии нейтронов, в которой довольно лестно отозвался о наших с Померанчуком работах по рассеянию нейтронов в кристаллах. Тисса также выехал из СССР в 1937 году и в дальнейшем работал в США» [6, с.75-76].

В 1932 г. по предложению Ивана Васильевича Обреимова на пост руководителя отдела теоретической физики УФТИ был приглашен молодой талантливый ученый Лев Давидович Ландау.

Всего лишь несколько лет – с 1932 по 1937 гг. – Лев Давидович руководил отделом теоретической физики УФТИ. Но именно в этот период и был заложен краеугольный камень в основание харьковской научной школы теоретической физики, ставшей впоследствии широко известной как в нашей стране, так и за рубежом.

Представляется уместным процитировать воспоминания Александра Ильича Ахиезера, одного из первых харьковских учеников Ландау: «В августе 1932 г. в УФТИ переехал Л. Д. Ландау. Ему было в это время 24 года, но он был уже известен во всем мире как выдающийся физик-теоретик. Этому содействовало то, что в 1929-1931 гг. он находился в заграничной научной командировке и участвовал в работе семинаров знаменитых физиков М. Борна, В. Гейзенберга, В. Паули, П. Дирака и, наконец, самого Нильса Бора. Общение его с этими крупнейшими учеными было очень активным, и им пришлось скоро убедиться в силе его необычайного таланта. Он беседовал даже с великим Эйнштейном и пытался перевести его в «квантово-механическую веру», что, впрочем, ему не удалось. Особенно высоко оценил Ландау Нильс Бор, который, начиная с этого времени и до последних дней Ландау, относил его к числу своих лучших учеников, а Ландау считал Бора своим учителем. Много позже Иван Васильевич Обреимов в беседе со мной говорил, что в ЛФТИ Ландау недооценивали, и только он, Обреимов, зная, насколько талантлив Ландау, предложил ему должность заведующего теоретическим отделом УФТИ и полную свободу действий в смысле подготовки кадров молодых теоретиков и научной тематики.

После переезда Ландау в Харьков УФТИ стал одним из лучших мировых центров физической науки» [7, с.46].

Стоит принять во внимание тот факт, что одна из самых серьёзных проблем тех лет – катастрофическая нехватка квалифицированных научных кадров. В дореволюционной Украине не было ни одного научно-исследовательского учреждения физического профиля и, как образно заметил академик Лев Андреевич Арцимович, *«всех известных физиков того времени можно было усадить на одном диване, а сумма средств, расходованных в нашей стране на физические исследования, была во много раз меньше, чем расходы на содержание конюшен дворцового ведомства».*

Не следует сбрасывать со счетов и следующий исторический нюанс: первое в мире социалистическое государство, взяв курс на индустриализацию, поставило перед собой грандиознейшую по тем временам задачу – догнать и перегнать ведущие капиталистические страны. Весьма серьёзно была развёрнута пропагандистская кампания по подготовке национальных высококвалифицированных кадров.

И надо отдать должное незаурядному энтузиазму руководителя теоретического отдела УФТИ. Именно он, добровольно взяв на себя инициативу, впервые разрабатывает *«программы “теоретического минимума” – основных знаний по теоретической физике, необходимых для физиков-экспериментаторов и отдельно для тех, кто хотел посвятить себя профессиональной исследовательской работе по теоретической физике».*

И отнюдь не напрасно именно этот факт будет специально подчеркнут академиком П. Л. Капицей в его мемориальной статье о Л. Д. Ландау [*Biographical memoirs of fellows of Royal society. – Vol. 15. – November 1969*]:

«Работы Ландау и его учеников сделали в те годы Харьков центром теоретической физики в СССР. Желание передать свои знания другим, в особенности своим ученикам, ещё в Харькове зародило у Ландау идею создания курса теоретической физики, который теперь стал широко известным многотомным трудом Ландау и Лифшица. Написан такой курс один Ландау не мог; несмотря на то, что Ландау был прекрасным докладчиком, ему плохо удавалось излагать научные работы в письменном виде. Среди молодых физиков в Харькове в те годы были два брата – Евгений Михайлович^{vi} и Илья Михайлович Лифшицы. Оба весьма одарённые начинающие учёные с широким охватом теоретической физики. Старший, Евгений Михайлович, ещё и обладает исключительной способностью литературного изложения научной математики. Жизнь показала, что Лифшиц и Ландау исключительно хорошо дополняли друг друга в работе по созданию курса теоретической физики...»

Курс теоретической физики начал создаваться в Харькове в 1935 году и служил пособием для сдачи экзаменов по теоретической физике, которые сперва сдавались по конспектам лекций, прочитанных Ландау научным сотрудникам Харьковского физтеха».

В числе первых, кто сдал теоретический минимум, был А. И. Ахиезер. Много лет спустя, вспоминая те годы, Александр Ильич с присущей ему скрупулезностью рассказал следующее:

^{vi} По воспоминаниям академика Е. М. Лифшица, «именно здесь, в Харькове, он впервые стал разрабатывать программы «теоретического минимума» – основных знаний по теоретической физике, необходимых для физиков-экспериментаторов и отдельно для тех, кто хотел посвятить себя профессиональной исследовательской работе по теоретической физике. Не ограничиваясь разработкой одних лишь программ, он читал лекции по теоретической физике для сотрудников УФТИ, а на физмехе – для студентов. Увлеченный идеями перестройки преподавания физики в целом, он принял заведование кафедрой общей физики в ХГУ...»

Здесь же, в Харькове, появилась идея и началось осуществление программы составления полного курса теоретической физики и курса общей физики» [7, с.12].

«Теорминимум включал в себя классическую механику, основы статистической физики и термодинамики, механику сплошных сред, специальную теорию относительности и классическую электродинамику, электродинамику сплошных сред, общую теорию относительности и гравитацию, нерелятивистскую квантовую механику, релятивистскую квантовую механику, квантовую статистику и кинетику. Кроме этого, необходимо было знать математический анализ, дифференциальные уравнения и теорию функций комплексного переменного.

Программы теорминимума очень тщательно разрабатывались самим Ландау с тем, чтобы ни в коем случае не перегружать их лишними деталями и не затруднять сдачу экзаменов. Отбиралось, действительно, самое важное. Так же обстояло дело и с математикой. Ландау не требовал знаний доказательств различных тонких теорем. Нужно было быстро вычислять интегралы, решать основные дифференциальные уравнения, пользоваться теорией функций комплексного переменного.

По физическим разделам надо было сдать Ландау восемь экзаменов и, отдельно, экзамен по математике. Только после сдачи теорминимума молодой человек включался в группу Ландау и мог даже обращаться к нему на «ты».

Сдавшему теорминимум Ландау предоставлял тему научной работы, которую нужно было выполнить самостоятельно, без помощи Ландау. Законченная работа обычно являлась впоследствии диссертационной.

В Харькове первыми сдавшими теорминимум и ставшими поэтому его учениками, были А. С. Компанеец и Е. М. Лифшиц. Третьим был автор этих строк, четвертым – И. Я. Померанчук и пятым – Ласло Тисса. Всего с 1934 по 1961 год прошли через эти испытания 43 человека» [8, с.89-90].

О многом говорит и другая примета уфтинской эпохи Ландау – его статья-отчёт из стенгазеты УФТИ «Импульс»:

«Теоргруппа (итоги за 2 квартал 35 г.)

...Усиленными темпами ведётся писание книжек (норма –12000 печатных знаков на пишущее рыло).

Пишутся:

1. Статистика – Лифшиц – срок окончания 1 ноября.

2. Механика – Пятигорский – 1 декабря.

3. Ядро – Ахиезер – 1 января.

...Организован конвейер практикантов, автоматически отбирающий годный материал, пропустивший за истекший период 12 душ, с 1 сентября должны проходить 20 человек, а с февраля 36 года – 40 человек» [8, с.63].

И ещё один принципиальный факт, который был специально подчеркнут В. Я. Френкелем:

«Уже в 1935 г., т. е. за 4 с лишним года до выхода в свет “Механики” Ландау и Пятигорского, в Харькове Государственным научно-техническим издательством Украины были выпущены “Задачи по теоретической физике. Ч. 1. Механика” проф. Л. Ландау, доц. Е. Лифшица и проф. Л. Розенкевича – так представлены эти три автора на обложке книги и её титульном листе.

В предисловии к сборнику (помеченном: “Украинский физико-технический институт, Харьков, декабрь 1934 г.”) авторы излагают кредо, которое, как мы теперь знаем, было позднее положено в основу построения курса теоретической физики.

Говоря о подборе задач, авторы указывают, что он проведен “вразрез с установившимися традициями изложения теоретической физики. Обычно положения последней излагаются в том виде и последовательности, в каком они появились на свет.

В результате этого теряется связь между различными отделами, отсутствует система в изложении, что чрезвычайно затрудняет овладение аппаратом теоретической физики.

При этом изучающему сообщаются всевозможные архаические, давно вышедшие из употребления методы, которые оказываются впоследствии ненужными, а в то же время целый ряд простых и удобных методов остается достоянием теоретиков-профессионалов.

В задачах по механике за исходную точку взяты уравнения Лагранжа, причём большинство задач рассматривается с точки зрения применения этих уравнений и их свойств к различным частным случаям”» [6, с.83-84].

Несмотря на огромную занятость, Лев Давидович Ландау также руководил научным семинаром, в работе которого участвовали не только теоретики, но и экспериментаторы.

Лев Давидович считал научные семинары необходимым и важным элементом научного воспитания сотрудников УФТИ. Как правило, на этих семинарах делали обзорные доклады по текущей научной периодике, а также докладывали об оригинальных результатах своих исследований. Вот несколько фактов, почерпнутых из воспоминаний участников семинаров тех лет.

Ласло Тисса: “В момент моего приезда группа Ландау состояла из Компанейца, Е. М. Лифшица (Жени), Пятигорского и Александра Ильича Ахиезера (Шуры). Компанеец был первым в списке студентов Ландау, он уехал вскоре после моего приезда, но позже в Москве вновь присоединился к Ландау. Исаак Померанчук (Чук) – новое пополнение группы, прибыл вскоре после меня, а Пятигорский покинул группу из-за личных и

политических разногласий с Ландау. Группа была настроена очень дружелюбно... Мы все восхищались Ландау...

Через призму более чем 60 лет мне кажется, я смог бы выразить в более объективной форме, что же делало его таким особенным. Прежде всего это, конечно, было связано с журнальным семинаром по четвергам. Ландау регулярно просматривал новые поступления в библиотеке, уютной комнате с заполненными стеллажами, где Дау отмечал 3-4 статьи, чтобы распределить их между членами группы, дабы каждую неделю представить на всеобщее обозрение и высказать свое авторитетное суждение. Его молниеносное понимание сути каждой статьи было феноменальным. Я помню, что моим первым заданием была статья Ларса Онсагера по электролитам. Выбор автора заслуживает внимания. До своей статьи по модели Изинга в 1944 г., которая сделала его всемирно известным математическим физиком, Онсагер считался химиком и был мало известен среди физиков Запада. Его статьи по необратимой термодинамике привлекли всеобщее внимание только в 1940-х. В то же время эти статьи были включены в теорминимум уже в начале 1930-х. Дау подчеркивал свое восхищение Онсагером тогда, когда тот еще не получил всеобщего признания. Для нас это его мнение было окончательным.

Следующей более важной являлась его способность мгновенно отвечать на любой вопрос, который вы перед ним поставили; начиная обычно проводить выкладки на обратной стороне конверта, он продолжал их, пока не получал ответ. И он испытывал величайшее наслаждение всякий раз, когда ему приходилось прибегать к этой своей уникальной способности» [8, с.313].

Александр Ахиезер: «Раз в неделю происходило общеинститутское собрание. Одну неделю – совет, а следующую – реферативное собрание. На совете докладывались оригинальные работы, выполненные сотрудниками института, а на реферативном собрании – журнальные статьи. Ландау блистал и на советах, и на рефератных собраниях. Его выступления и замечания всегда были критическими и касались самой сущности предмета. Удивительно было, как он прекрасно все понимал. Удивительно тем более, что сам он почти ничего не читал, но только каждое утро приходил в библиотеку с большой тетрадью и вписывал в нее названия работ, которые надо было прочитать и рассказать ему.

Эти работы докладывались его учениками, а также и приезжими теоретиками на его семинаре. Понимал Ландау мгновенно все и отличал правильные работы от так называемых паталогических. Работа семинара помогала ему иметь множество тем для самостоятельных исследований. И хотя мне впоследствии посчастливилось узнать многих теоретиков, я не встречал равных ему по универсальности, силе интеллекта и критицизму» [8, с.44].

В 1937 г. Ландау был вынужден переехать на постоянное место жительства в Москву, где продолжил свою научную деятельность в Институте физических проблем, руководителем которого был Пётр Леонидович Капица.

Причины, подтолкнувшие Л. Д. Ландау к переезду, ныне представляется возможным осветить по официальному первоисточнику – докладной записке тогдашнего директора УФТИ академика А. И. Лейпунского, датированной 1937 годом [9, с.51]:

Зам. Председателя Совнаркома СССР т. Межлаук

Глубокоуважаемый Валерий Иванович!

Насколько мне известно, Вы еще продолжаете интересоваться Капицей и его Институтом. Поэтому я позволяю себе обратиться к Вам со следующим делом. У нас в Институте работает молодой и очень талантливый физик-теоретик Л. Д. Ландау, который сейчас ведет переговоры о переходе в Институт Капицы. Он является, несомненно, одним из ведущих ученых в этой области. По своему масштабу этот человек крупнее Капицы. К сожалению, его политическую физиономию нельзя назвать вполне советской. Он относится к советской общественности с внутренним (а иногда и наружным) пренебрежением. Мы его стараемся воспитывать, так как это человек не безнадёжный. Процесс воспитания иногда является довольно болезненным для воспитуемого. Недавно мы его подвергли некоторым воспитательным ударам. Это принесло несомненную пользу, что он сам должен был признать, однако он, конечно, не прочь освободиться от постоянного давления, под которым он находится, и перейти в положение, где он с Капицей станут признанными вождями определенной группы ученых...

При явных антиобщественных настроениях Ландау, при его большом уме, энергии и интересе к организационной работе, он в комбинации с Капицей станет, несомненно, центром реакционной группы наших ученых, которых, к сожалению, еще очень много.

Поэтому я решил обратиться к Вам с этим письмом в надежде, что Вы примете меры к тому, чтобы не случилось соединение этих двух людей...

Также весьма откровенны и информативны мемуарные воспоминания А. И. Ахиезера: «Однажды первого апреля (не помню какого года, но в первые годы работы института) на доске объявлений появился приказ по институту, заверенный печатью, в котором классифицировались научные работники института, включая и научных руководителей, и указывалась устанавливаемая им зарплата в зависимости от их талантов. Утром, когда все прочли приказ, возник скандал, и обиженные побежали к директору. Но оказалось, что он ничего не

знал об этом приказе, хотя приказ был скреплен его подписью. Скоро выяснилось, что приказ этот «липовый», и придумал его Ландау, а машинистки канцелярии, которые очень хорошо относились к Ландау, помогли ему отпечатать приказ и обнародовать. Нельзя сказать, чтобы это прибавило любви к Ландау у всех научных руководителей...» [8, с.46-47]. И далее: «В Харькове в Механико-машиностроительном институте был открыт физико-механический факультет, подобный ленинградскому физико-техническому факультету Политехнического института. Деканом нового факультета стал И. В. Обреимов. На этом факультете Ландау руководил кафедрой теоретической физики, а с 1935 года он стал заведующим кафедрой экспериментальной физики в Харьковском университете...

Ландау был большим патриотом и считал одной из важнейших своих задач всячески содействовать подъему физического образования в стране. Для этого он хотел заручиться поддержкой в верхах и попросил аудиенции у Н. И. Бухарина, бывшего в то время членом Политбюро ЦК ВКП(б). Бухарин принял Ландау. Ландау был очарован Бухариным и даже опубликовал в «Известиях» от 23 ноября 1935 года статью «Буржуазия и современная физика». Само название показывало, что Ландау был предан идеалам социализма, высоко оценивал научные заслуги Маркса и испытывал, подобно Эйнштейну, большое уважение к Ленину. Недаром в Копенгагене Ландау считался если не полностью «красным», то, во всяком случае, «розовым». Трижды он посещал Копенгаген и каждый раз возвращался на родину...

Реформирование преподавания физики затрагивало интересы ряда представителей старой профессуры... Против Ландау накапливались обиды и амбиции, которые ждали своего выхода. Это время наступило после злодейского убийства С. М. Кирова, секретаря ленинградского обкома, когда началась эпоха сталинского террора.

В марте 1937 года Ландау был уволен из университета. Мотивы увольнения в приказе не указаны, но, как впоследствии было выяснено, причиной увольнения была якобы имевшая место пропаганда идеализма со стороны Ландау.

Ясно, что в его адрес были доносы и наветы. В знак протеста Шубников и сотрудники теоретдела Ландау, работавшие в университете, подали заявление об увольнении. Это было квалифицировано как забастовка, и вся группа была вызвана в Киев к наркому высшего образования В. П. Затонскому. Из беседы с Затонским легко можно было понять содержание доносов на Ландау. Беседа закончилась предложением наркома «забастовщикам» вернуться на свои рабочие места и продолжать работу. Тем не менее, самого Ландау на работе не восстановили.

Между тем, в УФТИ для Ландау тоже начала создаваться неблагоприятная обстановка. Руководство института стало предпочитать выдающимся работам Ландау второсортные работы, имеющие будто бы важное прикладное и даже оборонное значение.

Ландау решил уехать в Москву на работу к П. Л. Капице, для которого правительство СССР создало новый первоклассный институт... Останься Ландау в Харькове, он наверняка разделил бы участь Шубникова и других своих товарищей и был бы расстрелян. В Москве волна террора докатилась до Ландау лишь через год, и остался он жив только благодаря Капице» [8, с.90-92].

Продолжение следует

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. V.Ya. Frenkel, Георгий Гамов: линия жизни 1904-1933 [George Gamow: the line of life]. UFN, **164**(8) 845-866 (1994). (in Russian)
- [2]. G. Gamow, in: *My World Line: An Inform al Autobiography* (New York: Viking Press, 1970); G. Gamow, *Моя мировая линия: неформальная автобиография*. [*My World Line: An Inform al Autobiography*], (Nauka, Moscow, 1994), p. 304. (in Russian)
- [3]. *Эренфест – Иоффе. Научная переписка (1907-1933)*. [*Ehrenfest – Ioffe. Scientific Correspondence (1907-1933)*], (Nauka, Leningrad, 1973), p. 309. (in Russian)
- [4]. I.V. Obreimov, in: *Развитие естествознания за пятьдесят лет. Доклад первого директора Харьковского физико-технического института Академии наук УССР на торжественном заседании Ученого совета, посвящённом 40-летию создания института* [*The development of science for fifty years. Report of the first director of the Kharkov Physical-Technical Institute of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR at the ceremonial meeting of the Academic Council dedicated to the 40th anniversary of the Institute.*]. (Kharkov, FTI AN USSR, 1977). p.39. (in Russian)
- [5]. *Воспоминания об А.Ф. Иоффе*. [*Memories of A.F. Ioffe*], (Nauka, Leningrad, 1972), p. 252. (in Russian)
- [6]. *Чтения памяти А.Ф. Иоффе, 1990*. [*Readings in memory of A.F. Ioffe, 1990*], (Nauka, Sankt-Peterburg, 1993), p. 192. (in Russian)
- [7]. I.M. Khalatnikov, editor, *Воспоминания о Л.Д. Ландау: Сборник* [*Memories of L.D. Landau: Collection*] (Nauka, Moscow, 1988), p. 352. (in Russian)
- [8]. A.I. Akhiezer, *Очерки и воспоминания* [*Essays and Memories*], (Fakt, Kharkiv, 2003), p. 430. (in Russian)
- [9]. B.S. Gorobets, *Трое из атомного проекта: Секретные физики Лейпунские* [*Three from the atomic project: the Leipunsky Secret Physicist*], edited by I. O. Leipunskiy. (LKI Publisher, Moscow, 2008), p. 312. (in Russian)

Професору Кукліну Володимирі Михайловичу – 70 років



Народився в м. Чернівці 25 вересня 1948 р. Шкільні роки провів у Західній Україні та в Польщі, закінчував навчання в м. Харків у всесвітньовідомій 27-й фізико-математичній школі. Закінчив з відзнакою фізико-технічний факультет Харківського державного університету. З 1972 року по 1988 р. – науковий співробітник цього факультету. Працював у якості викладача на кафедрах загальної та прикладної фізики, теоретичної ядерної фізики, фізики плазми. Був відповідальним виконавцем науково-дослідних робіт, що виконувались спільно з ІРЕ та ІКІ (Москва), ХФТІ (Харків) та іншими науковими центрами. Брав участь у підготовці спеціалістів з Алжиру, Німеччини та Болгарії. За цей час захистив кандидатську (1977 р.) та докторську (1987 р.) дисертації з теорії нелінійних хвильових процесів у плазмовоподібних середовищах та з електроніки. Опублікував з науковим керівником проф. Кіндратенком А.М. відому монографію «Основи плазмової електроніки». З 1988 року працював професором на кафедрі матеріалів реакторобудування, де був керівником низки бюджетних науково-дослідних тем з питань структуроутворення та радіаційних пошкоджень. З цього часу тематика наукових досліджень В. М. Кукліна та створених ним наукових груп поширилась також на фізику твердого тіла, гідродинаміку та фізику процесів у активних середовищах. Важливим методом досліджень стає фізичне моделювання з використанням ІТ систем та технологій. Зокрема, впровадження нового ІТ інструментарію дозволило дослідити цілу низку фізичних явищ і виявити дієві механізми цих явищ за допомогою ефективних діагностичних методів аналізу здобутих числових розв'язків. Цей напрямок наукових досліджень – комп'ютерну фізику – активно підтримують академічні інститути, МОН України та багато відомих учених. Тому не дивно, що В. М. Куклін став одним із ініціаторів організації факультету комп'ютерних наук.

Зокрема, він із колегами представив механізм нагрівання іонів при параметричній нестійкості ленгмюрівської хвилі в плазмі. Ним виявлено природу значних осциляцій коефіцієнта відбиття електромагнітної хвилі від поверхні плазми, показано подібність процесів надвипромінювання та дисипативної нестійкості короткого пучка заряджених частинок. Сформульовано механізм утворення самоподібних просторових структур та механізм виникнення хвиль з аномальною амплітудою в модуляційно нестійких середовищах, структурно-фазові переходи та ефект гідродинамічного динамо в просторових структурах конвекції. Сформульовано зв'язок між спонтанними та вимушеними процесами, знайдено новий поріг виникнення вимушеного випромінювання та умови періодичних пульсацій випромінювання квантового джерела. Представлено універсальну систему нелінійних рівнянь, що описує турбулентно-хвильову взаємодію, суттєво уточнено механізм ефекту Месбауера. Експериментально виявлено появу розподілених самоподібних наноструктур на поверхні графіту, вказано на явище самопрофілювання та аномальне надвипромінювання електронних згустків, що рухаються в плазмі, узагальнено теорію потужного генератора СВЧ діапазону – гіротрона. Основні результати досліджень В. М. Кукліна представлені в монографії «Вибрані глави (теоретична фізика)», яку нещодавно було опубліковано видавництвом Каразінського університету. Він є першим завідувачем створеної ним кафедри штучного інтелекту та програмного забезпечення, завданнями якої є активне використання інформаційних технологій у процедурах фізичного моделювання та числових експериментах. Під керівництвом В. М. Кукліна на кафедрі розроблено систему курсів із вивчення штучного інтелекту.

Співробітництво в різних регіональних проектах та двадцятирічна викладацька діяльність на економічних факультетах університетів дала змогу зібрати матеріал для публікації низки книг з макроекономіки, менеджменту та з проблем комерціалізації технологій. Найбільш відомими є монографії «Парадокси українських реформ» у співавторстві з братом С. М. Кукліним, де розглянуто перехід народного господарства України від соціалістичної до капіталістичної форми економічних відносин, та «Інформаційна економіка»

спільно з проф. Л. М. Івіним. З ініціативи проф. Тарапова І. Є. Володимиру Михайловичу в 1999 році було запропоновано публікувати матеріали соціально-економічного та філософського напрямків у видавництві Харківського університету. З того часу він надрукував в університетському журналі *Universitates* біля двох десятків статей та оглядів. 2008 року побачив світ збірник есе з соціально-економічної тематики «О пользе размышлений», та 2013 року – збірник есе «Разбуженный мир» з аналізу сучасного інформаційного етапу розвитку планетарної цивілізації. 2017 року вийшла збірка есе соціально- політичної спрямованості «Камни преткновения» російською та українською мовами.

Брав участь у роботі двох науково-методичних комісій Міністерства освіти та науки (рада за фаховим напрямком «дослідження з проблем природничих наук») та НАН України (наукова рада з проблем «фізика плазми та плазмова електроніка»), був у складі Бюро координаційної ради Українського фізичного товариства перших декількох скликань. Неодноразово був членом оргкомітетів міжнародних наукових конференцій, отримав декілька міжнародних грантів, зокрема, працював в університетах Хайфи та Гамбурга. Він є редактором двох випусків збірників наукових праць Харківського університету та Академії наук «Проблемы теоретической физики. Научные труды». Учні та послідовники В. М. Кукліна з успіхом захистили докторські та кандидатські дисертації.

За багаторічну наукову діяльність та роботу з підготовки висококваліфікованих спеціалістів професора В. М. Кукліна нагороджено Почесними грамотами МОН та Національної академії наук України, Відзнакою НАН України та медаллю імені В. Н. Каразіна.

Численні колеги, шанувальники різнопланових талантів Володимира Михайловича, а також учні та послідовники в університеті та поза його межами очікують від нього нових оригінальних творчих звершень у різноманітному яскравому світі його наукових інтересів, зичуть йому міцного здоров'я, обґрунтованого раціонального оптимізму, здійснення численних неймовірних наполенових планів і проектів і здібних аспірантів і докторантів.

*В. С. Бакіров, М. О. Азаренков, М. Ф. Шульга, І. О. Гірка, І. Є. Гаркуша, В. О. Катрич, В. Ю. Дмитрієнко,
З. Ф. Назиров, А. В. Пантелеймонов, В. С. Пахаренко, А. М. Удод, В. Т. Лазурик, С. В. Литовченко,
В. І. Ткаченко, В. Д. Ходусов, М. Г. Стервоєдов, С. Г. Рассомахін,
С. І. Шматков, В. О. Буц, В. І. Карась, В. В. Яновський.*

PACS: Here you must specify PACS codes

INSTRUCTIONS FOR PREPARING MANUSCRIPT (TITLE)

(blank line)

¹N.N. Author, ²N.N. Co-author(s)

¹Affiliation of first author

²Affiliation of second author (if different from first Authors)

¹E-mail: corresponding_authors@mail.com, ¹ORCID ID

²E-mail: next_authors@mail.com, ²ORCID ID

Received 14 January 2018

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 1800 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 5 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

This is introduction section. This paper contains instructions for preparing the manuscripts. The text should be prepared in .doc format (using MS Word).

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.

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.

REFERENCES

Cite references in AIP style (<https://guides.lib.monash.edu/citing-referencing/aip>). Numbering in the order of referring in the text, e.g. [1], [2-5], etc. 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.

Journal Articles

- [1]. T. Mikolajick, C. Dehm, W. Hartner, I. Kasko, M. J. Kastner, N. Nagel, M. Moert, and C. Mazure, *Microelectron. Reliab.* **41**, 947 (2001).
- [2]. S. Bushkova, B.K. Ostafiychuk and O.V. Copaiev, *Physics and Chemistry of Solid State.* **15**(1), 182-185 (2014). (in Ukrainian)
- [3]. M. Yoshimura, E. Nakai, K. Tomioka, and T. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 243111 (2013), doi:10.7567/APEX.6.052301.

Books

- [4]. S. Inoue and K.R. Spring, *Video Microscopy: The fundamentals*, 2nd ed. (Plenum, New York, 1997), pp. 19-24.
- [5]. I. Gonsky, T.P. Maksymchuk and M.I. Kalinsky, *Біохімія Людини [Biochemistry of Man]*, (Ukrmedknyga, Ternopil, 2002), p. 16. (in Ukrainian)
- [6]. V.V. Mal'tsev, *Металлографія промислових кольорових металів і сплавів [Metallography of industrial nonferrous metals and alloys]*, (Moscow, Metallurgiya, 1970), p. 364. (in Russian)
- [7]. Zh.M. Garkusha, *Основи Фізики Нанівпровідників [Fundamentals of Semiconductor Physics]* (Vysshaja shkola, Moscow, 1982). In: <http://gagago.ru/g20-osnovi-fiziki-napivprovodnikov-pidruchnik-dlya-tehniku.html>.

Book Chapters

- [8]. M. Gonzalez-Leal, P. Krecmer, J. Prokop and S.R. Elliot, in: *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, edited by A.V. Kolobov (Wiley-VCH, Weinheim, 2003), pp. 338-340.
- [9]. A. Kochelap and S.I. Pekar, in: *Теорія Спонтанної і Стимульованої Хемілюмінесценції Газів [Theory of Spontaneous and Stimulated Gas Chemiluminescence]* (Naukova dumka, Kyiv, 1986), pp. 16-29. (in Russian)

Conference or symposium proceedings

- [10]. C. Yaakov and R.Huque, in: *Second International Telecommunications Energy Symposium Proceedings*, edited by E. Yow (IEEE, New York, 1996), pp. 17-27.
- [11]. V. Nikolsky, A.K. Sandler and M.S. Stetsenko, in: *Автоматика-2004: Матеріали 11 Міжнародної Конференції по Автоматичному Управлінню [Automation-2004: Materials of the 11th International Conference on Automated Management]* (NUHT, Kyiv, 2004), pp. 46-48. (in Ukrainian)

Patent

- [12]. I.M. Vikulin, V.I. Irha and M.I. Panfilov, Patent Ukraine No. 26020 (27 August, 2007). (in Ukrainian)

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 ¹⁴C, ³H, ⁶⁰Co, etc.

Наукове видання

СХІДНО-ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ФІЗИЧНИЙ ЖУРНАЛ

Том 5 Номер 4

EAST EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICS

Vol.5 No 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 26.11.2018. Формат 60×84/8. Папір офсетний.

Друк ризографічний.

Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10,2
Тираж 70 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