



КАЗАНСКИЙ
ФИЗИКО-
ТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

ИМЕНИ
Е. К. ЗАВОЙСКОГО

2008

ЕЖЕГОДНИК

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

КАЗАНСКИЙ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

ИМЕНИ Е. К. ЗАВОЙСКОГО

2008



ЕЖЕГОДНИК

ФИЗТЕХПРЕСС

УДК 006.16(471.41)(09)+53(06)
ББК 22.3е(2)л+22.3я54(2 Рос.тат)
К14

К14 Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2008.
Ежегодник. – Казань: ФизтехПресс, 2009. 244 с.

ISBN 978-5-94469-020-3

Под общей редакцией
К. М. Салихова

Редактор-составитель В. К. Воронкова

Редакционная коллегия
В. Ф. Тарасов (председатель), В. К. Воронкова (зам. председателя), С. М. Ахмин, Р. М. Баязитов,
А. А. Бухараев, Х. Л. Гайнутдинов, Н. А. Карташёва, Л. В. Мосина, И. В. Овчинников, В. Ю. Петухов,
В. В. Самарцев, Г. Б. Тейтельбаум, Я. В. Фаттахов, С. К. Черников

Печатается по решению
Учёного совета Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

В ежегоднике представлены материалы, отражающие деятельность Казанского физико-технического
института имени Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук за 2008 год.
Сборник включает также некоторый справочный материал по институту.

УДК 006.16(471.41)(09)+53(06)
ББК 22.3е(2)л+22.3я54(2 Рос.тат)

ISBN 978-5-94469-020-3

© КФТИ КазНЦ РАН, 2009
© Обложка Аксёнов И.А., 2009
© Макет, оформление Ахмин С.М., 2009

Ответственный редактор С. М. Ахмин
Редакторы Н. А. Карташёва, Л. В. Мосина, О. Б. Яндуганова
Технический редактор Д. В. Ильматова

Издательство “ФизтехПресс” КФТИ КазНЦ РАН
420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7
Лицензия № 0325 от 7 декабря 2000 года

Подписано в печать 06.05.2009
Формат 60х90/8. Бумага мелованная
Гарнитура Times. Печать офсетная
Тираж 225 экз.

Предисловие редактора

Этот выпуск ежегодника представляет работу нашего института в 2008 году. В отчётном году мы полностью выполнили все намеченные программы научных исследований как по планам РАН, так и по различным грантам и договорам. Были получены важные научные результаты и выполнены ответственные работы для практического применения. В 2008 году в очередной раз мы подвергли тщательному анализу все выполняемые нами научные темы и выделили семь важнейших, на выполнение которых и будут направлены основные усилия. Именно вокруг этих важнейших тем и будут концентрироваться кадровые, финансовые и материальные ресурсы нашего института. В прошлом году наш институт выступил с предложением создать на базе КФТИ Центр совершенства (Center of excellence) ЭПР-спектроскопии. Предложение получило поддержку руководства РАН и руководства Республики Татарстан. Целью этого центра является проведение фундаментальных научных исследований на передовом мировом уровне и подготовка специалистов высшей квалификации в области современной ЭПР-спектроскопии и её применений. В связи с этим мне приятно отметить, что за прошедший год четыре сотрудника нашего института завершили свою работу над докторскими диссертациями и представили их к защите, хорошо обстоит дело и с кандидатскими диссертациями. Но особенно нас радует приток молодых людей в науку, только в 2008 году семь выпускников университетов Казани, очень перспективные исследователи, стали нашими аспирантами.

Говоря о 2008 годе, надо отметить, что это был завершающий год в реализации пилотного проекта РАН. В результате, средняя заработная плата, как и было запланировано, выросла для научных сотрудников до 30 тысяч рублей. Выросла заработная плата и сотрудников вспомогательных служб. Одновременно в ходе трёхлетней реализации пилотного проекта в институте было проведено сокращение бюджетных ставок на 21%.

В отчётном году благополучно завершилась многолетняя работа по закреплению земельных участков перед зданием института и территории гаража. Это позволило нам отгородить площадку перед институтом и тем самым освободить её от посторонних машин.

Итоги нашей работы в прошлом году дают нам основание смотреть в будущее с оптимизмом.

Очередной выпуск ежегодника продолжает летопись нашего института. Создать такое многоплановое издание как наш ежегодник – дело весьма хлопотливое. Но В. К. Воронкова, С. М. Ахмин, Н. А. Карташёва, Л. В. Мосина прекрасно справляются с этой работой. Большое им спасибо.

К. М. Салихов

Содержание

- 8 Структура института

Важнейшие события года

- 11 Медицинский магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ
для клиники КГМУ

Важнейшие результаты года

- 12 Избрание нового члена-корреспондента Академии наук
Республики Татарстан
13 Важнейшие результаты фундаментальных исследований,
рекомендованные Учёным советом КФТИ КазНЦ РАН в отчёт РАН
за 2008 год
16 Итоги конкурса научных работ сотрудников КФТИ 2008 года

Научные сообщения

- 17 Реализация алгоритма квантового компьютера с помощью метода ЯМР
М. Ю. Волков, К. М. Салихов
20 К методологии определения расстояния между парамагнитными центрами
с помощью импульсного двойного электрон-электронного резонанса
Р. Б. Зарипов, К. М. Салихов
24 Применение методов магнитного резонанса для исследования динамики
биополимеров
Т. А. Зинкевич, О. И. Гнездилов
28 Изучение самодиффузии в лантаноидсодержащих системах
на основе неионогенного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях
методом ЯМР
А. Б. Конов, О. И. Гнездилов, К. М. Салихов
33 Особенности рамановских спектров ионно-синтезированных
металлических наночастиц в кварцевом стекле, подвергнутых лазерному
отжигу
Н. В. Курбатова, М. Ф. Галяутдинов, Е. И. Штырков, А. Л. Степанов
37 Влияние длинных торцевых алкильных заместителей на процессы
переноса энергии в мезогенном аддукте европия (III)
*Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, Г. М. Сафиуллин, И. Г. Галявиев,
В. С. Лобков, Ю. Г. Галяметдинов*
44 Многомодовая квантовая память на фотонном эхе в среде с продольным
“неоднородным” уширением линии
С. А. Моисеев, Н. М. Арсланов

- 51 Низкочастотное неупругое рассеяние света на электронных возбуждениях в облучённом электронами NaCl
Е. И. Штырков, А. Е. Климовицкий, Н. В. Курбатова
- 57 АСМ-зонды для исследований упругих свойств биологических объектов
А. А. Бухараев, Д. В. Лебедев, А. П. Чукланов
- 62 Углеродные нанотрубные автоэммитеры с большой плотностью эмиссионного тока: синтез и эмиссионные характеристики
Е. Ф. Куковицкий, В. А. Шустов, С. Г. Львов, Н. А. Саинов
- 65 Модификация ионно-синтезированных наночастиц серебра в натриево-кальцевом силикатном стекле при отжиге эксимерным лазером
А. Л. Степанов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, И. А. Файзрахманов
- 68 Синтез наночастиц серебра при ионной имплантации вязко-текучей эпоксидной смолы
А. Л. Степанов, Р. И. Хайбуллин, В. Ф. Валеев, Ю. Н. Осин, В. И. Нуждин, И. А. Файзрахманов
- 73 Исследование микроструктуры, оптических и магнитных свойств тонких плёнок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами никеля
Р. Р. Хакимова, В. В. Базаров, Ю. И. Гатиятова, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, Ю. Н. Осин, Р. И. Хайбуллин, И. А. Файзрахманов
- 78 Импульсная обработка кремния, имплантированного ионами эрбия
Р. М. Баязитов, Р. И. Баталов, Г. А. Новиков
- 82 Возможности ЭПР-спектроскопии для экспресс-мониторинга крови доноров
М. И. Ибрагимова, А. И. Чушиников, В. Ю. Петухов, Е. П. Жеглов
- 85 Формирование дендритных структур при ионно-лучевом синтезе в магнитном поле
Г. Г. Гумаров, В. Ю. Петухов, А. А. Бухараев, Д. А. Бизяев
- 89 Оптическая спектроскопия кластеров Yb^{3+} в монокристаллах SrF_2
К. И. Герасимов, М. Л. Фалин
- 95 Исследование керамики $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методом ЭПР
Р. М. Ерёмина, И. И. Фазлижанов
- 99 Двух- и трёхвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии
А. А. Коновалов, В. Ф. Тарасов
- 103 Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в монокристаллах CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6
В. А. Латыпов, М. Л. Фалин
- 108 Высокочастотная ЭПР-спектроскопия ионов Cr^{2+} в кристаллах AgGaSe_2 и AgGaS_2
Г. С. Шакуров
- 113 ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров
Н. Е. Домрачева
- 118 Сравнительное влияние анионов SCN и PF_6 на спектры ЭПР металломезогена
И. В. Овчинников, Т. А. Иванова, А. Н. Туранов
- 123 Жидкокристаллические β -аминовинилкетонаты дифторида бора
О. А. Туранова, А. Н. Туранов, О. И. Гнездилов
- 126 Исследование комплексов гадолиния(III) в карбоксильных ионитах разных марок
Е. Н. Фролова
- 128 Обнаружение “обратного” эффекта спинового клапана в системе Ni/V/Ni
П. В. Лёксин, Р. И. Салихов, Н. Н. Гарифьянов, И. А. Гарифуллин
- 131 Исследование влияния облучения ионами аргона на сверхпроводящие свойства плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ с помощью МВП и поверхностных зондов
Н. Ю. Панарина, Д. А. Бизяев, В. Ю. Петухов, Ю. И. Таланов

- 137 Оптимальные условия наблюдения сигналов долгоживущего фотонного эха в примесных нанокристаллах
Д. Д. Власова, А. А. Калачёв
- 140 Эхо-спектроскопия алюмо-иттриевого граната с высоким содержанием ионов тулия
В. А. Зуйков, А. А. Калачёв, К. Р. Каримуллин, В. В. Самарцев
- 144 Запись и воспроизведение квантовых состояний света с помощью перестраиваемого резонатора
А. А. Калачёв
- 148 Фото-фононная спектроскопия YAG:Nd³⁺
В. Н. Лисин, А. М. Шегада
- 153 Особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристалла La_{0,825}Sr_{0,175}MnO₃
Х. Г. Богданова, А. Р. Булатов
- 156 Использование технологии MPI и ООП в рамках языка Object Pascal для моделирования ЭПР-спектроскопии реакционных центров фотосинтеза
С. К. Черников, И. В. Русских
- 161 Влияние изменения концентрации внутриклеточного кальция на электрические характеристики командных нейронов после выработки условного оборонительного рефлекса и долговременной сенситизации у виноградной улитки
Т. Х. Гайнутдинова, В. В. Андрианов, Д. И. Силантьева, Х. Л. Гайнутдинов
- 166 Роль оксида азота в процессе формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки
Л. Н. Муранова, В. В. Андрианов, Т. Х. Гайнутдинова, Х. Л. Гайнутдинов
- 169 Динамика содержания оксида азота в ткани сердца крыс в ходе онтогенеза (крыс разных возрастов)
Г. Г. Яфарова, В. В. Андрианов, С. В. Юртаева, В. С. Июдин, Л. Н. Муранова, Х. Л. Гайнутдинов
- 172 Разработка макета синтезатора радиочастот для сверхнизкополевого медицинского магнитно-резонансного томографа TMR-0.06-КФТИ
Д. Д. Габидуллин, Э. Ф. Биктимиров
- 176 Комбинационное рассеяние света в структурах “кремний на сапфире” после импульсных световых воздействий
М. В. Захаров, Н. В. Курбатова, М. Ф. Галяутдинов, Б. Ф. Фаррахов

Аспиранты и молодые учёные

- 178 Аспиранты и молодые учёные

Персоналии

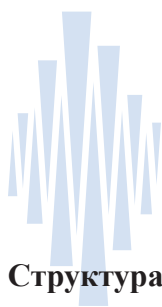
- 180 Рафиль Абдуллович Манапов. К 70-летию со дня рождения
В. В. Самарцев, В. С. Романов, Н. А. Карташёва
- 181 Ефим Пинхусович Хаймович. К 70-летию со дня рождения
В. Н. Лисин, Н. К. Соловаров, А. М. Шегада
- 182 Роза Мухаметовна Аминова. К 70-летию со дня рождения
А. В. Аганов, С. А. Моисеев, Л. И. Савостина, К. М. Салихов
- 184 Юрий Васильевич Яблоков. Нияз Рахметьянович Яфаев. К 75-летию со дня рождения
В. К. Воронкова, Т. А. Иванова, Л. В. Мосина

Научно-организационная деятельность

- 186 О работе Учёного совета КФТИ КазНЦ РАН
В. К. Воронкова
- 186 Международная конференция EUROMAR-2008 “Магнитный резонанс в интересах будущего”
В. Ю. Петухов
- 189 Вторая всероссийская конференция “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”
Р. М. Баязитов, Р. И. Баталов
- 193 Резонанс от Эльбы до Волги: о визите профессора Бернда Бюхнера
И. А. Гарифуллин, В. Е. Катаев
- 196 Медицинский магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ для клиники КГМУ. Состояние и перспективы развития
К. М. Салихов, Я. В. Фаттахов
- 198 Концепция создания Центра совершенства ЭПР-спектроскопии
К. М. Салихов
- 199 Семинар аспирантов и молодых учёных института
Е. Л. Вавилова
- 201 Сотрудничество КФТИ с вузами Казани в 2008 году с целью привлечения талантливой молодёжи к научной работе в системе РАН
К. М. Салихов
- 202 Журнал “Applied Magnetic Resonance”
Л. В. Мосина
- 203 “EPR newsletter” на пульсе Международного сообщества ЭПР
Л. В. Мосина
- 205 Международная премия им. Е. К. Завойского 2008
Л. В. Мосина
- 206 Премия им. М. Л. Блатта 2008
В. Н. Лисин
- 207 Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам старого и встрече Нового года
С. А. Зиганшина, Д. Д. Власова
- 208 Выступление К. М. Салихова на торжественном собрании, посвящённом проводам старого и встрече Нового года (30 декабря 2008 года)

Цифры и факты

- 212 2008 год в цифрах
- 213 Темы, финансируемые из госбюджета (Отделение физических наук РАН)
- 214 Проекты, финансируемые на конкурсной основе
- 217 Важнейшие результаты фундаментальных исследований, вошедшие в отчёт РАН в 2007 году
- 217 Публикации сотрудников института
- 225 Защиты и награды
- 225 Участие сотрудников института в преподавательской деятельности
- 226 Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ
- 233 Участие сотрудников института в конференциях
- 243 Гости института



Структура института

Дирекция

Директор

Салихов Кев Минуллинович
член-корр. РАН, академик АН РТ,
д.ф.-м.н.

Зам. директора по научной работе

Тарасов Валерий Фёдорович
д.ф.-м.н.

Зам. директора по общим вопросам

Аджалиев Юнус Амзанович

Учёный секретарь

Воронкова Виолета Константиновна
к.ф.-м.н.

Учёный совет

Салихов Кев Минуллинович, член-корр. РАН
председатель

Овчинников Игорь Васильевич, д.ф.-м.н.
заместитель председателя

Воронкова Виолета Константиновна, к.ф.-м.н.
учёный секретарь

Баязитов Рустэм Махмудович, д.ф.-м.н.

Бухараев Анастас Ахметович, д.ф.-м.н.

Богданова Халида Галимзяновна, д.ф.-м.н.

Гайнутдинов Халил Латыпович, д.б.н.

Гарифуллин Ильгиз Абдулсаматович, д.ф.-м.н.

Лисин Валерий Николаевич, к.ф.-м.н.

Моисеев Сергей Андреевич, д.ф.-м.н.

Петухов Владимир Юрьевич, д.ф.-м.н.

Самарцев Виталий Владимирович, д.ф.-м.н.

Соловаров Николай Константинович, к.ф.-м.н.

Таланов Юрий Иванович, д.ф.-м.н.

Тарасов Валерий Фёдорович, д.ф.-м.н.

Тейтельбаум Григорий Бенционович, д.ф.-м.н.

Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович, д.ф.-м.н.

Фаттахов Яхья Валиевич, к.ф.-м.н.

Хлебников Святослав Яковлевич, к.ф.-м.н.

Шакирзянов Масгут Мазитович, д.ф.-м.н.

Курбатова Надежда Васильевна

технический секретарь

Научные и научно-вспомогательные подразделения*Отдел химической физики*

Заведующий: член-корр. РАН, академик АН РТ, проф., д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ
Салихов Кев Минуллин

Лаборатория молекулярной фотохимии

Заведующий: член-корр. РАН, академик АН РТ, проф., д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ
Салихов Кев Минуллин

Лаборатория физики и химии поверхности

Заведующий: член-корр. АН РТ, д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ
Бухараев Анастас Ахметович

Отдел радиационных воздействий на материалы

Заведующий: д.ф.-м.н. Файзрахманов Ильдар
Абдулкабирович

Лаборатория радиационной физики

Заведующий: д.ф.-м.н. Файзрахманов Ильдар
Абдулкабирович

Лаборатория интенсивных радиационных воздействий

Заведующий: д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ Баязитов Рустэм Махмудович

Лаборатория радиационной химии и радиобиологии

Заведующий: д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ Петухов Владимир Юрьевич

Отдел медицинской физики

Заведующий: к.ф.-м.н. Фаттахов Яхъя Валиевич

Лаборатория методов медицинской физики

Заведующий: к.ф.-м.н. Фаттахов Яхъя Валиевич

Лаборатория биофизики

Заведующий: проф., д.б.н. Гайнутдинов Халил
Латыпович

Лаборатория магнитоакустики

Заведующий: д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ Шакирзянов Масгут Мазитович

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Заведующий: д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ
Тарасов Валерий Фёдорович

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Заведующий: проф., д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ и РТ Овчинников Игорь Васильевич

Лаборатория физики перспективных материалов

Заведующий: проф., д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РТ Тейтельбаум Григорий Бенционович

Лаборатория нелинейной оптики

Заведующий: академик РАЕН, проф., д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ и РТ Самарцев
Виталий Владимирович

Лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем

Заведующий: к.т.н. Черников Сергей Константинович

Группа роста кристаллов

Руководитель: Куковицкий Евгений Филиппович

Отдел криогенной техники

Заведующий: к.ф.-м.н. Хлебников Святослав Яковлевич

Отдел телекоммуникационных технологий

Заведующий: к.ф.-м.н. Мусин Виталий Мухбирович

Отдел контрольно-измерительных приборов и автоматизированных систем управления

Заведующий: Дюльдев Игорь Николаевич
(отдел, как структурная единица, упразднён с 01.09.2008)

Библиотека

Заведующая: Фалина Гульшат Эльгизовна
(с 20.10.2008)

И.о. заведующей: Гайнутдинова Светлана
Станиславовна (до 20.10.2008)

Редакция журнала "Applied Magnetic Resonance"

Главный редактор: член-корр. РАН, академик АН РТ, проф., д.ф.-м.н. Салихов Кев Минуллин
Зам. гл. редактора по научно-редакционным вопросам, ответственный секретарь: к.ф.-м.н. Мосина Ляйля Васильевна

Зам. гл. редактора по издательским вопросам:
к.ф.-м.н. Ахмин Сергей Михайлович

Службы*Приёмная*

Секретарь-референт: Губайдуллина Альфия Закировна

Бухгалтерия

Главный бухгалтер: Гусева Раиса Рафаиловна

Планово-экономическая группа

Главный экономист: Голенева Валентина Михайловна

Отдел кадров

Заведующая: Мухтасарова Халима Лутфулловна

Аспирантура

Заведующий: Петрушкин Сергей Валериевич

Канцелярия

Заведующая: Куркина Нина Георгиевна

Отдел охраны труда

Инженер по ТБ и ГО: Хлебникова Альбина Фердинандовна

Экспериментальная мастерская

Мастер-станочник: Гайнутдинов Наиль Валеевич

Группа научно-технической информации

Вед. инженер: Карташёва Нина Алексеевна

Архив

Главный специалист: Карташёва Нина Алексеевна

АХО

Заведующая: Куприянова Ольга Олеговна

Отдел главного энергетика

Главный энергетик: Аджалиева Зухра Тазиевна

Группа капитального ремонта

Мастер: Гнездилов Иван Дмитриевич

Отдел материально-технического снабжения

Заведующий: Садыков Нияз Рифгатович

Гараж

Механик: Лукин Иван Тимофеевич

ВАЖНЕЙШИЕ СОБЫТИЯ ГОДА

Медицинский магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ для клиники КГМУ

19 января 2008 года в клинике имени А. В. Вишневского Казанского государственного медицинского университета (КГМУ) состоялась торжественная сдача в эксплуатацию очередного, модернизированного медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ, разработанного сотрудниками лаборатории методов медицинской физики нашего института. В церемонии передачи принял участие первый заместитель министра здравоохранения Республики Татарстан А. Ю. Вафин. Ключевым моментом сдачи томографа КФТИ в эксплуатацию явилось исследование двух пациентов из больницы скорой медицинской помощи № 2. Всё прошло удачно. Оба пациента были обследованы с использованием датчика “Голова”. Результаты обследования позволили поставить диагноз: острое нарушение мозгового кровообращения.

Церемония сдачи магнитно-резонансного томографа (МРТ) завершилась очень полезным обсуждением вопросов, касающихся перспектив использования нового МРТ.

МРТ для КГМУ был изготовлен в рамках реализации Республиканской целевой программы “Обеспечение медицинских учреждений Республики Татарстан магнитно-резонансными томографами”. Средства были выделены из резервного фонда Кабинета Министров Республики Татарстан распоряжением Премьер-министра Р. Н. Минниханова. Наша деятельность по разработке и изготовлению отечественных МРТ всегда находила поддержку Президента



Участники церемонии передачи томографа КГМУ. Справа налево, первый ряд: ректор КГМУ, акад. РАМН Н. Х. Амиров; первый зам. министра здравоохранения РТ А. Ю. Вафин; директор КФТИ, член-корр. РАН К. М. Салихов; главный врач МУЗ “Клиника медицинского университета”, проф. Р. А. Хабиров; второй ряд: зав. кафедрой урологии, проф. М. Э. Ситдикова; зав. отделом медицинской физики КФТИ, к.ф.-м.н. Я. В. Фаттахов; проректор КГМУ по клинической работе, д.м.н. Э. З. Якупов; проректор КГМУ по научной работе, проф. В. А. Анохин.

Республики Татарстан М. Ш. Шаймиева, руководства Российской академии наук и руководства Республики Татарстан. Эта поддержка воодушевляет нас на разработки новых магнитно-резонансных томографов.

*К. М. Салихов,
Я. В. Фаттахов*

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ГОДА

Избрание нового члена-корреспондента Академии наук Республики Татарстан

В июне 2008 года заведующий лабораторией физики и химии поверхности, д.ф.-м.н. Анастас Ахметович Бухараев был избран членом-корреспондентом Академии наук Республики Татарстан по специальности “физика”. Его исследования, посвящённые изучению радиационных центров окраски, модификации твёрдых тел ионными и лазерными пучками получили признание широкого круга специалистов. В этих работах им впервые была реализована запись трёхмерных голограмм на радиационных центрах окраски в стекле, одним из первых получены принципиально новые данные о ферромагнитных наночастицах металлов, созданных в кварцевом стекле ионной бомбардировкой.

В последние годы А. А. Бухараев со своими сотрудниками успешно развивает новое направление – исследование свойств поверхности методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В этой новой области исследований А. А. Бухараевым разработаны оригинальные методы изучения химических и фотохимических процессов на границе между жидкостью и твёрдым телом и с помощью магнитно-силовой микроскопии исследовано перемагничивание микро- и наноструктур. В его лаборатории впервые в России получены наноконтакты с гигантским магнитосопротивлением. Под его руководством разработаны оригинальные программы по компьютерному моделированию изображений, получаемых с помощью атомно- и магнитно-силового микроскопов, что позволило глубже понять особенности формирования изображений в зондовых микроскопах, выяснить меха-



Анастас Ахметович Бухараев

низмы растворения диэлектриков и полупроводников, модифицированных ионным облучением, установить структуру намагничённости в микро- и наночастицах. Методы СЗМ были успешно использованы в лаборатории А. А. Бухараева для исследования нанокатализаторов и физических свойств биологических объектов.

Результаты исследований А. А. Бухараева неоднократно включались в Перечни важнейших достижений Российской Академии наук. А. А. Бухараев успешно сотрудничает с предприятиями, научными и учебными организациями Республики Татарстан, Российской Федерации и зарубежными учёными.

С 1992 года А. А. Бухараев преподаёт на кафедре химической физики Казанского государственного университета. С 2006 года – профессор (по совместительству) кафедры оптики и нанофотоники КГУ.

Физтеховцы искренне поздравляют А. А. Бухараева с избранием в Академию наук Республики Татарстан.

Важнейшие результаты фундаментальных исследований, рекомендованные Учёным советом КФТИ КазНЦ РАН в отчёт РАН за 2008 год

1.

Установлено, что в сверхпроводнике как с s-, так и с-, d-симметрией параметра порядка в структуре ферромагнетик/изолятор/сверхпроводник образуются поверхностные спин-зависящие андреевские уровни энергии, расположенные внутри сверхпроводящей щели и обусловленные интерференцией электронов и дырок, отражённых парным потенциалом и интерфейсом.

Аннотация. На основе последовательной квазиклассической теории сверхпроводимости для металлов с расщеплённой по спину зоной проводимости изучалось влияние спин-зависящих фаз электронных волн, прошедших через немагнитный потенциальный барьер и отражённых от него, на процесс андреевского отражения в структуре ферромагнетик/изолятор/сверхпроводник (ФИС). В качестве сверхпроводника рассматривались синглетные сверхпроводники как с s-, так и с-, d-симметрией параметра порядка. Найдено, что в результате интерференции электроноподобных и дырочноподобных квазичастиц, отражённых парным потенциалом и интерфейсом, в сверхпроводнике на расстоянии порядка длины когерентности от изолятора образуются спин-зависящие уровни энергии, расположенные внутри сверхпроводящей щели. Энергия этих уровней определяется спин-зависящими фазовыми сдвигами амплитуд электронных волн, прошедших через потенциальный барьер и отражённых от него.

Вычислена амплитуда вероятности андреевского отражения. Вероятность андреевского отражения имеет максимумы при энергиях, соответствующих энергетическим уровням. Найдена зависимость баллистического контактанса точечного ФИС-контакта от приложенного напряжения для различных значений поляризации ферромагнетика. Пики в зависимости контактанса ФИС-контакта от приложенного потенциала соответствуют максимумам вероятности андреевского отражения. Это обстоятельство может использоваться для определения поляризации ферромагнетиков при сравнении полученных аналитических выражений для контактанса ФИС-контакта с экспериментальными данными.

Лаборатория физики перспективных материалов КФТИ КазНЦ РАН.

Руководитель: Водопьянов Б.П.

Публикации:

1. Vodopyanov B.P.: The influence of spin-dependent phases of tunneling electrons on the conductance of a point ferromagnet/isolator/super-conductor contact. Письма в ЖЭТФ **87**, вып. 6, 379–384 (2008)

2. Водопьянов Б.П.: Влияние спин-зависящих фаз туннелирующих электронов на контактанс точечного контакта ферромагнетик/изолятор/d-волновой сверхпроводник. Сб. тр. Третьей междунар. конф. “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости” (ФПС’ 08). Звенигород, 13–17 октября 2008, с. 307–308. Звенигород 2008.

2.

Впервые в антиферромагнитном кристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ экспериментально обнаружен и исследован новый механизм акустооптической дифракции, обусловленный модуляцией поперечным звуком поляризаций нормальных световых мод.

Аннотация. В результате целенаправленных экспериментов по поиску новых механизмов рассеяния света на звуке, связанных с антиферромагнитными вкладами в тензор диэлектрической проницаемости, в лёгкоплоскостном антиферромагнетике $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была обнаружена акустооптическая дифракция в режиме Рамана-Ната, обусловленная магнитоупругой модуляцией поляризаций нормальных оптических мод, распространяющихся вдоль тригональной оси кристалла. Показано, что зависимость интенсивности дифрагированного луча от величины поля в малых полях определяется процессами монодоменизации образцов гематита, а в полях, больших полей монодоменизации, полевой зависимостью коэффициента обменного усиления магнитоупругого взаимодействия. Показано, что наблюдаемая интенсивность сравнима с интенсивностью акустооптической дифракции в немагнитных кристаллах. Полученные результаты хорошо описываются теорией акустооптической дифракции в антиферромагнетиках, развитой Е. А. Туровым, и подтверждают её основные выводы.

Лаборатория магнитоакустики КФТИ КазНЦ РАН.

Руководитель: Шакирзянов М.М.

Отв. исполнители: Мигачёв С.А., Шакирзянов М.М.

Публикации:

1. Мигачёв С.А., Садыков М.Ф., Шакирзянов М.М.: Акустооптическая дифракция в гематите, обусловленная магнитоупругой модуляцией поляризаций оптических мод. Письма в ЖЭТФ **88**, вып. 1, 54–58 (2008)
2. Мигачёв С.А., Садыков М.Ф., Шакирзянов М.М.: Дифракция света на звуке в антиферромагнетике $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в режиме Рамана-Ната, обусловленная модуляцией поляризаций нормальных оптических мод. ФТТ **50**, вып. 10, 1853–1856 (2008)

3.

Впервые поставлены низкотемпературные оптические эхо-эксперименты на образцах Tm^{3+} :YAG с очень высокой (10 ат.%) концентрацией ионов тулия и на образцах корунда, легированных только ионами изотопа ^{53}Cr . Измерены времена фазовой памяти. Впервые метод бифотонной спектроскопии использован для исследования спектра поглощения света в рубине с высокой (9%) концентрацией ионов хрома.

Аннотация. Впервые поставлены низкотемпературные оптические эхо-эксперименты на образцах Tm^{3+} :YAG с очень высокой концентрацией ионов тулия (10 ат.%), перспективных для использования в качестве носителя информации в оптических эхо-процессорах [1]. Измерено время фазовой памяти в этих образцах (1.4 мкс). Проведены принципиально новые оптические эхо-эксперименты на кристалле корунда, обогащённом только ионами изотопа ^{53}Cr , в котором впервые в режиме модуляционной эхо-спектроскопии изучена сверхтонкая структура энергетического перехода и получены значения времён релаксации [2]. Новым перспективным режимом оптической когерентной спектроскопии является также режим бифотонной спектроскопии, реализованный авторами работ [3, 4] на примере кристалла Er^{3+} :YAG и высококонцентрированного рубина. Созданная аппаратура и новые методики характеризуются высокой помехоустойчивостью и спектральным разрешением (порядка 0.01 нм) в режиме счёта фотонов.

Лаборатория нелинейной оптики КФТИ КазНЦ РАН.
Руководитель: Самарцев В.В.

Исполнители: Зуйков В.А., Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Каримуллин К.Р., Митрофанова Т.Г., Шегеда А.М., Шкаликков А.В.

Публикации:

1. Kalachev A.A., Karimullin K.R., Samartsev V.V., Zuykov V.A.: Optical echo-spectroscopy of highly doped Tm :YAG. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 12, 882–886 (2008)
2. Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V., Mitrofanova T.G.: Photon echo in ruby doped only by ^{53}Cr isotope ions. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 8, 603–607 (2008)
3. Kalachev A.A., Kalashnikov D.A., Kalinkin A.A., Mitrofanova T.G., Shkalikov A.V., Samartsev V.V.: Biphoton spectroscopy in a strongly nondegenerate regime of SPDC. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 8, 600–602 (2008)
4. Kalachev A.A., Kalashnikov D.A., Kalinkin A.A., Mitrofanova T.G., Shkalikov A.V., Samartsev V.V.: Biphoton spectroscopy of YAG: Er^{3+} crystal. *Laser Phys. Lett.* **4**, no. 10, 722–725 (2008)

4.

Обнаружен эффект нелинейно-оптического ограничения в силикатных стёклах с ионно-синтезированными наночастицами меди при пикосекундных лазерных воздействиях в ближнем ИК спектральном диапазоне.

Аннотация. Методом имплантации ионов Cu^+ с энергией 50 и 160 кэВ, дозами в интервале 10^{16} – 10^{17} ион/см² в кварцевое и натриево-кальциевое стёкла синтезированы новые нелинейно-оптические композиционные материалы. При помощи методики Z-сканирования с использованием пикосекундного Nd:YAG лазера с длительностью импульсов 55 пс исследованы нелинейно-оптические свойства на длине волны 1064 нм. Впервые обнаружен эффект нелинейно-оптического ограничения (при интенсивности лазера $\sim 5 \cdot 10^8$ – $5 \cdot 10^{10}$ Вт/см²) в твёрдотельных композиционных материалах с ионно-синтезированными металлическими наночастицами в ИК-диапазоне в спектральной области передачи сигнала в телекоммуникации. Установлено, что оптическое ограничение обусловлено особенностями нелинейного двухфотонного поглощения наночастиц меди. Наблюдаемый нелинейно-оптический эффект представляет практический интерес и может быть использован при создании устройств с ультракороткими временами отклика для защиты глаз, оптических детекторов и сенсоров различного назначения от интенсивного лазерного воздействия.

Лаборатория радиационной физики КФТИ КазНЦ РАН.

Руководители: Степанов А.Л., Файзрахманов И.А.

Исполнители: Нуждин В.И., Валеев В.Ф.

Публикации:

1. Степанов А.Л., Файзрахманов И.А.: Нелинейные оптические материалы с металлическими наночастицами. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки” (2009), принята в печать.

5.

Экспериментально установлено сильное влияние кислородных вакансий на проявление ферромагнетизма в магнито-разбавленных оксидных полупроводниках (на примере TiO_2 , содержащего имплантированную примесь кобальта).

Аннотация. С использованием оригинальной методики по перемещению или инъекции кислородных вакансий в магнито-разбавленном оксидном полупроводнике $Co_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$, полученном путём ионной имплантации [1], удалось создать в его объёме пространственно разделён-

ные области как с повышенным, так и с пониженным содержанием вакансий. Магнитные измерения показали, что величины спонтанного и остаточного магнитного момента, регистрируемые при комнатной температуре, в среднем в 3–4 раза больше для области материала с повышенным содержанием вакансий, чем это имеет место для области с пониженным содержанием последних. Это указывает на существенную роль кислородных вакансий в установлении дальнедействующего ферромагнитного порядка в диоксиде титана (TiO_2) и других оксидных полупроводниках, легированных примесью магнитных элементов группы железа [1, 2]. Методика контроля величины ферромагнитного отклика в магнитноразбавленных оксидных полупроводниках путём контролируемого процесса перемещения или инъекции кислородных вакансий может найти применение при конструировании новых приборов спинтроники.

Лаборатория радиационной физики КФТИ КазНЦ РАН.

Руководители: Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р.

Исполнители: Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Файзрахманов И.А.

Публикации:

1. Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Базаров В.В., Ибрагимов Ш.З., Файзрахманов И.А.: Способ получения ферромагнитного полупроводникового материала. Заявка № 2007141337 на выдачу патента РФ, приоритет от 29 октября 2007 года.
2. Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Тагиров Л.Р.: Исследование роли кислородных вакансий в ферромагнетизме имплантированного кобальтом диоксида титана (TiO_2). Тез. докл. II Всерос. конф. “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”. Казань, 28–31 октября 2008, с. 50–51. Казань 2008.

6.

Впервые с использованием ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии созданы заглублённые в монокристаллическом кремнии нанокристаллические слои полупроводникового дисилицида железа, обладающие фотолюминесцентными свойствами в области 1.5 мкм.

Аннотация. В целях создания полупроводниковых гетероструктур кремний/дисилицид железа/кремний, излучающих в области коммуникационной длины волны 1.5 мкм, проведена имплантация монокристаллического кремния низкоэнергетичными ионами железа ($E < 50$ кэВ) с концентрацией до 5 ат.% с последующим ростом эпитак-

сиальных слоёв кремния с толщиной вплоть до 1.7 мкм методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для эффективного устранения имплантационных дефектов и синтеза ориентированных нанокристаллов дисилицида железа (размером 10–50 нм) перед эпитаксиальным ростом проводилась импульсная термическая обработка. Созданные гетероструктуры обладают низкой шероховатостью поверхности (около 1 нм), приемлемой для планарной технологии микроэлектроники.

Лаборатория интенсивных радиационных воздействий КФТИ КазНЦ РАН; Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток.

Руководители: Баязитов Р.М., Галкин Н.Г.

Отв. исполнители: Баталов Р.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О. (ИАПУ ДВО РАН).

Публикации:

1. Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Bayazitov R.M., Batalov R.I., Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S.: Morphological, structural and luminescence properties of Si/ β -FeSi₂/Si heterostructures fabricated by Fe ion implantation and Si MBE. J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 5319–5326 (2007)
2. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Эпитаксиальный рост кремния на кремнии, имплантированном ионами железа, и оптические свойства полученных структур. ЖТФ **78**, вып. 2, 84–90 (2008)

Важнейшие законченные исследования и разработки, готовые к практическому применению

Разработан, изготовлен и введён в эксплуатацию медицинский магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ в клинике КГМУ.

Лаборатория методов медицинской физики КФТИ КазНЦ РАН.

Руководитель: Фаттахов Я.В.

Итоги конкурса научных работ сотрудников КФТИ 2008 года

В рамках ежегодной итоговой научной конференции КазНЦ РАН был проведён конкурс научных работ КФТИ за 2008 год.

Члены Учёного совета отобрали из 78 докладов, представленных на стендовой сессии, 23 доклада для участия в устной сессии.

По итогам конкурса 2008 года присуждены одна первая, одна вторая и две третьих премии:

1-е место

Салихов Р.И., Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ), Тейз-Брель К., Вестерхолт К., Цабель Х. (Институт экспериментальной физики твёрдого тела Рурского университета, г. Бохум, Германия): Экспериментальное наблюдение эффекта спинового экранирования в тонкоплёночных гетероструктурах сверхпроводник/ферромагнетик

2-е место

Коновалов А.А., Тарасов В.Ф. (КФТИ КазНЦ РАН), Дудникова В.Б. (ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва), Жариков Е.В. (ИОФ им. А. М. Прохорова РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва): Двух- и трёхвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии

3-е место

- Шахмуратов Р.Н.: Хранение информации в протяжённых средах с дублетной структурой
- Лисин В.Н., Шегеда А.М.: Времяразрешённая фотофононная спектроскопия $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$

В рамках традиционной ежегодной конференции молодых учёных КФТИ КазНЦ РАН был проведён конкурс научных работ за 2008 год.

Конкурсная комиссия в составе: Таланов Ю.И., Богданова Х.Г., Шахмуратов Р.Н. по итогам устной сессии присудила следующие призовые места:

1-е место

Габидуллин Д.Д.: Разработка опытного образца синтезатора радиочастот для сверхнизкопольного медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ

2-е место

Шарипов К.Р.: Исследование фазового разделения в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) методом ЭПР

3-е место

Клековкина В.В.: Компьютерные расчёты свойств неорганических кристаллических материалов

Реализация алгоритма квантового компьютера с помощью метода ЯМР

М. Ю. Волков, К. М. Салихов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Представлены теоретический расчёт работы квантовой логической операции CNOT, а также экспериментальная реализация операции CNOT на двух ядерных спинах.

Поиск физических систем, которые могут стать элементарной базой квантовых компьютеров, остаётся чрезвычайно актуальной задачей. Основная цель нашей работы состоит в том, чтобы доказать перспективность применения парамагнитных центров со спином электронов S в качестве кубитов [1].

Спин S является естественным претендентом на роль кубита в квантовых алгоритмах. Мы отработываем подходы для реализации квантовых вычислений в системе электронных спинов, используя в качестве полигона ядерные спины. Мы реализовали квантовый логический элемент “управляемое НЕ” (CNOT) с использованием спинов ядер в качестве кубитов. Любая логическая операция может быть представлена комбинацией операций NOT и CNOT. Реализация NOT на спинах не представляет проблемы, так как она может быть достигнута с помощью так называемого π -импульса переменного магнитного поля.

Логическая операция CNOT в базисе состояний двух кубитов A и B $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$, $|11\rangle$ задается матрицей

$$\text{CNOT} = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{Bmatrix}.$$

Эту матрицу можно единственным образом представить в виде унитарного преобразования U : $U = 1 + 2S_{Az} + (1 - 2S_{Az})2S_{Bx}$. С точностью до фазовых множителей такую матрицу даёт преобразование $U = U3 \cdot U2 \cdot U1$, где

$U1 = 1 - i2S_{By}$, $U2 = 1 - i4S_{Az}S_{Bz}$, $U3 = 1 - i2S_{Bx}$, где S_{Az} – z -компонента оператора орбитального момента спина A , S_{Bx} – x -компонента оператора орбитального момента спина B .

Эти преобразования можно представить как результат эволюции двух спинов под действием гамильтонианов $H1 = \hbar\omega_1 S_{By}$, $H2 = JS_{Az}S_{Bz}$, $H3 = \hbar\omega_1 S_{Bx}$, соответственно. Отсюда следует, что CNOT можно получить последовательностью двух радиочастотных $\pi/2$ -импульсов, которые последовательно вращают спин B вокруг осей y и x , а интервал времени между этими двумя импульсами должен быть таким, чтобы выполнялось условие $Jt = \pi$ (рис. 1).

Реализация логической операции CNOT в ансамбле спинов требует решения ещё одной задачи. Для нормального функционирования квантовой логической операции CNOT в качестве входных состояний нужно использовать чистые состояния. В эксперименте мы имеем дело с ансамблем спинов, которые находятся в равновесии и не находятся в чистом квантовом состоянии. Однако можно приготовить псевдоочищенные состояния для системы, находящейся в тепловом равновесии, посредством радиочастотных (РЧ) импульсов и импульсных градиентов магнитного поля.

В качестве двухспиновой системы, на основе которой был сконструирован квантовый компьютер, нами был использован диметиловый эфир фосфорной кислоты (рис. 2). Пара спинов ^1H и ^{31}P этой молекулы образует изолированную двухспиновую систему, в которой диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля быстрым вращательным движением молекулы, поэтому присутствует только скалярное J -взаимодействие. Во внешнем

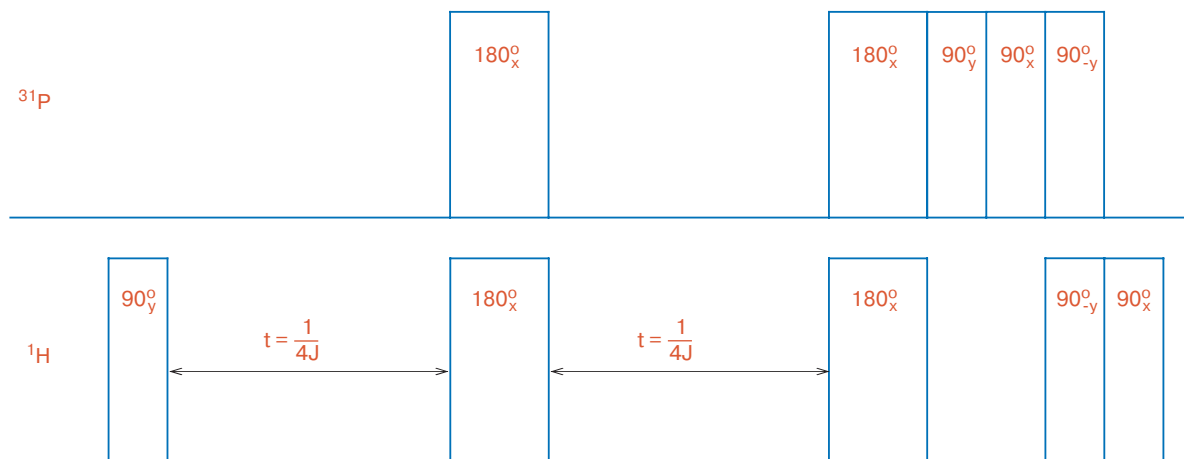


Рис. 1. Импульсная последовательность, соответствующая логической операции CNOT.

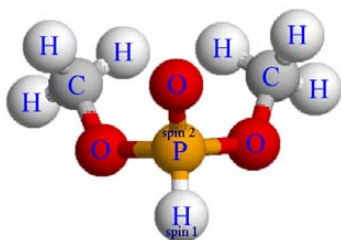


Рис. 2. Молекула диметилового эфира фосфорной кислоты $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{-(PO)-H}$.

магнитном поле 9.4 Т частоты прецессии спинов ^{31}P и ^1H равны 161 и 400 МГц, соответственно. Константа скалярного J -взаимодействия P-H спинов равна 700 Гц. Нами были использованы известные в литературе протоколы приготовления псевдоочистых квантовых состояний и CNOT [2]. Нами были проведены также и компьютерные расчёты работы всех импульсных последовательностей для последующего сравнения с экспериментальными данными (рис. 3).

Как и должно быть для CNOT, в ситуации, когда управляющий спин находится в состоянии $|0\rangle$, спектры

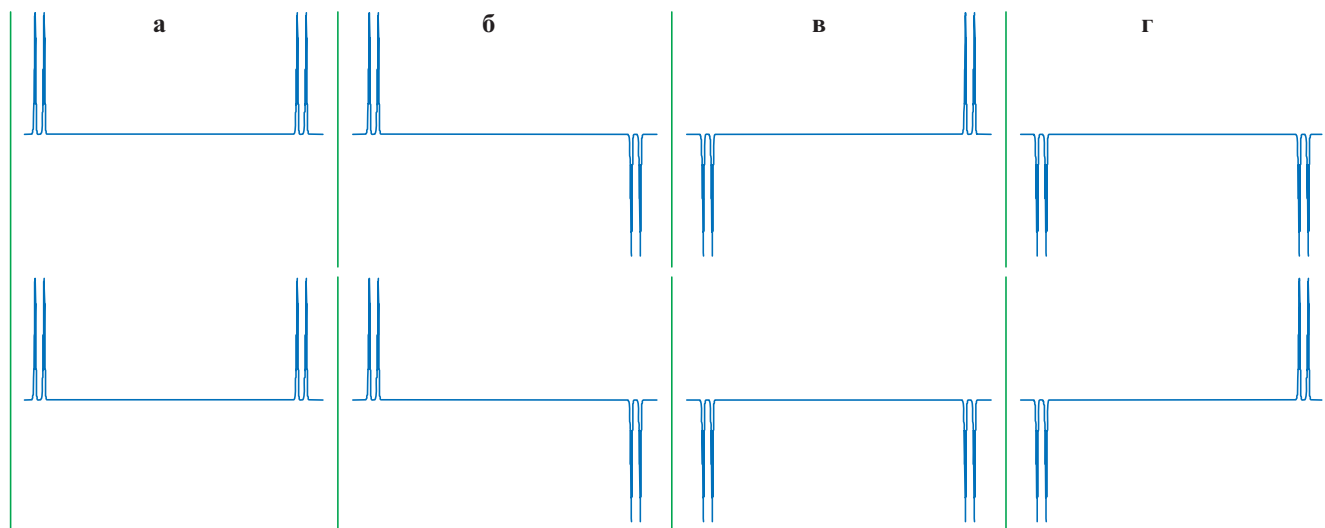


Рис. 3. Компьютерный расчёт спектров псевдоочистых состояний $|00\rangle$ (а), $|01\rangle$ (б), $|10\rangle$ (в), $|11\rangle$ (г) до (вверху) и после (внизу) применения импульсной последовательности CNOT. Сигнал от каждого спина расщепляется на две линии из-за наличия скалярного J -взаимодействия между спинами. Левые две линии каждого спектра соответствуют первому спину, две правые линии – второму спину. Направление линий показывает, в каком состоянии находится соответствующий спин: если линии смотрят вверх, то спин находится в состоянии $|0\rangle$, если линии смотрят вниз, то спин находится в состоянии $|1\rangle$. Как и должно быть для CNOT, в ситуации, когда управляющий спин находится в состоянии $|0\rangle$, спектры ЯМР пары до и после применения логической операции CNOT совпадают. В ситуации, когда управляющий спин находится в состоянии $|1\rangle$, спектры ЯМР пары до и после применения логической операции CNOT становятся различными.

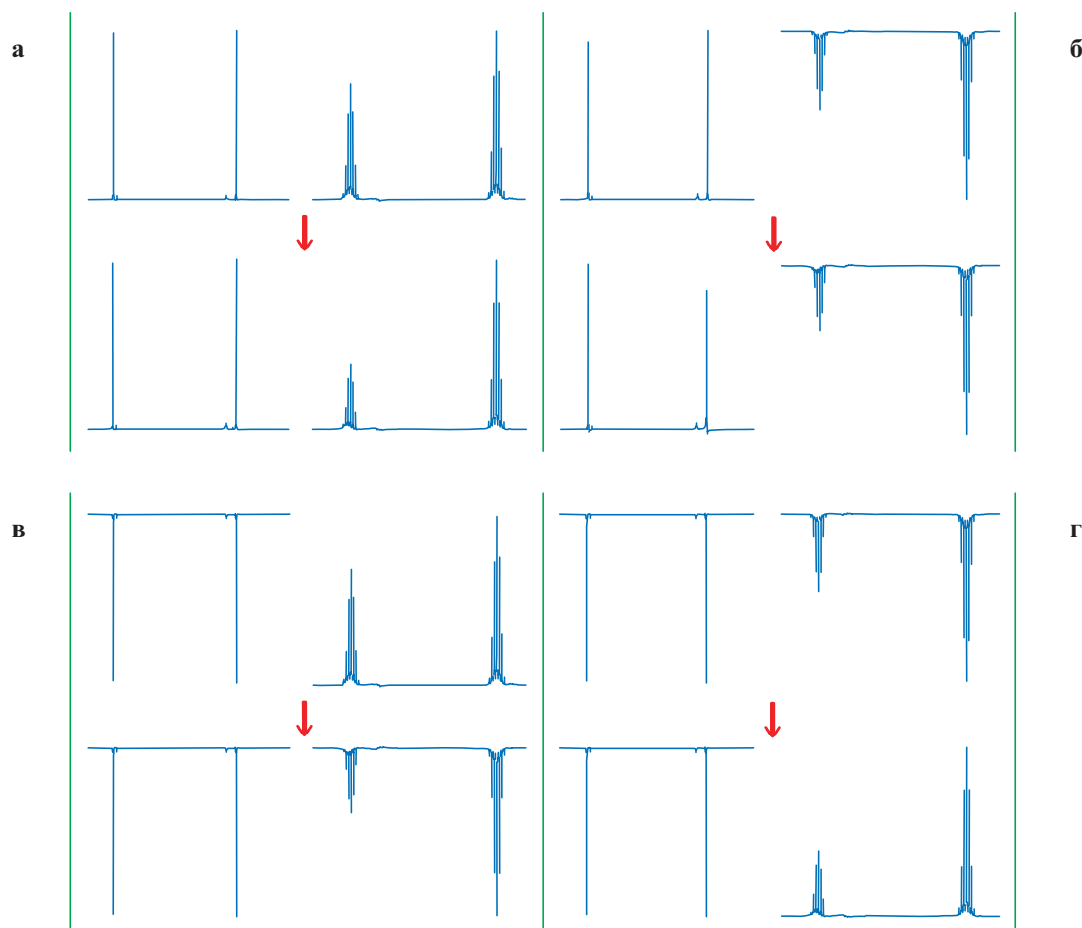


Рис. 4. Спектры ЯМР, полученные до (вверху) и после (внизу) применения импульсной последовательности CNOT к состояниям $|00\rangle$ (а), $|01\rangle$ (б), $|10\rangle$ (в), $|11\rangle$ (г) пары атомов водорода ^1H и фосфора ^{31}P молекулы диметилового эфира фосфорной кислоты. В этих спектрах две левые одинарные линии соответствуют сигналам от ядер ^1H , а две правые мультиплетно расщепленные линии – сигналам от ядер ^{31}P .

ЯМР пары до и после применения логической операции CNOT совпадают. В ситуации, когда управляющий спин находится в состоянии $|1\rangle$, спектры ЯМР пары до и после применения логической операции CNOT не совпадают, а меняются: состояние $|10\rangle$ даёт такой же спектр ЯМР, как и состояние $\text{CNOT}|11\rangle$, и, наоборот, состояние $|11\rangle$ даёт такой же спектр ЯМР, как и состояние $\text{CNOT}|10\rangle$.

Эксперименты были проведены на ЯМР-спектрометре фирмы Брукер Avance 400. Последовательность работы импульсной ЯМР-программы этого спектрометра заключалась в приготовлении из теплового равновесия псевдочистых состояний, к которым затем была применена последовательность CNOT (рис. 4). Экспериментальные результаты согласуются с расчётами действия операции CNOT. Отметим, что соотношение интенсивностей линий ЯМР не совпадают с расчётом, мы изучаем физическую причину этого расхождения. Однако характер спектра, “знак” линий – поглощение или излучение – в экс-

перименте и в расчёте полностью совпадают. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что в данной спиновой системе нами реализован логический элемент CNOT.

В настоящее время проводится анализ применимости алгоритма CNOT, проверенного на ядерных спинах, к системе электронных спинов.

Мы выражаем благодарность О. И. Гнездилову за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32175), гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-6213.2006.2).

Литература

1. Salikhov K., Golbeck J.H., Stehlik D.: Appl. Magn. Reson. **31**, 237–252 (2007)
2. Jones J.A., Moska M.: J. Chem. Phys. **109**, 1648 (1998)

К методологии определения расстояния между парамагнитными центрами с помощью импульсного двойного электрон-электронного резонанса

Р. Б. Зарипов, К. М. Салихов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

В работе получено выражение временной зависимости сигнала рефокусированного первичного эха в четырёхимпульсном эксперименте по двойному электрон-электронному резонансу. Рассмотрен случай, когда диполь-дипольное взаимодействие между двумя парамагнитными центрами может изменяться случайным образом вследствие молекулярной подвижности и/или конформационных переходов. Конкретные расчёты проведены для случая, когда изменения частоты диполь-дипольного взаимодействия можно моделировать как нормальный случайный процесс.

Введение

Свойства веществ в немалой степени определяются его структурой, молекулярной организацией. Особый интерес представляют вещества, которые принято относить к мягкой материи (soft matter): полимеры, биологические среды, жидкокристаллическое состояние и т.д. К сожалению, зачастую эти системы нельзя получить в кристаллической форме и поэтому нельзя применить хорошо известные методы рентгеновской спектроскопии для установления молекулярной структуры.

В этой ситуации большие надежды возлагают на методы ЭПР и возможность измерять методами ЭПР диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными центрами с неспаренными электронами [1]. Оценки показывают, что ЭПР позволяет измерить расстояния между парамагнитными центрами до 13 нм [2]. Биологические молекулярные системы не всегда содержат в себе парамагнитные центры и поэтому могло бы показаться, что это обстоятельство сильно ограничивает применимость ЭПР для исследования таких систем. Но к настоящему времени разработаны методы адресного внедрения спиновых меток (стабильных свободных радикалов) в структуру нуклеиновых кислот, белков и т.д. [3, 4]. Сочетание адресного внедрения спиновых меток и со-

временных методов ЭПР открывает широкий простор для исследования молекулярных структур.

Для измерения расстояний между парамагнитными центрами особенно перспективными являются импульсные методы двойного электрон-электронного резонанса (ДЭЭР). Впервые это было показано в работе [5]. В настоящее время наибольшее распространение получил четырёхимпульсный вариант ДЭЭР. Протокол этого эксперимента приведён на рис. 1.

В этом эксперименте наблюдается модуляция огибающей сигналов электронного спинового эха (ЭСЭ). Наблюдаемый сигнал ЭСЭ от спинов А даётся формулой вида [6]

$$V(t) = V(0)\{1 - p_B + p_B \cos(\omega_{dd}t)\}, \quad (1)$$

где p_B – вероятность того, что импульс на частоте спинов В переворачивает спины В на 180° , t характеризует момент приложения импульса накачки на резонансной частоте спинов В, $V(0)$ – амплитуда сигнала эха в отсутствии накачки, $\omega_{dd} = (g_A g_B \beta^2 / \hbar r^3)(1 - 3\cos^2\theta)$, и θ – угол между вектором, соединяющим два радикальных центра, и направлением внешнего магнитного поля.

Форма сигнала ДЭЭР в присутствии молекулярного движения

Выражение (1) для эффекта модуляции огибающей сигналов ЭСЭ (ESEEM – в английской транскрипции) в четырёхимпульсном ДЭЭР-эксперименте получено при предположении, что в ходе эксперимента расстояние между двумя парамагнитными центрами и ориентация вектора, соединяющего эти центры, не успевают измениться [6, 7]. Полимерные и биополимерные молекулы, супрамолекулы могут быть достаточно гибкими, а значит, могут испытывать конформационные переходы. При этом диполь-дипольное взаимодействие спинов случай-

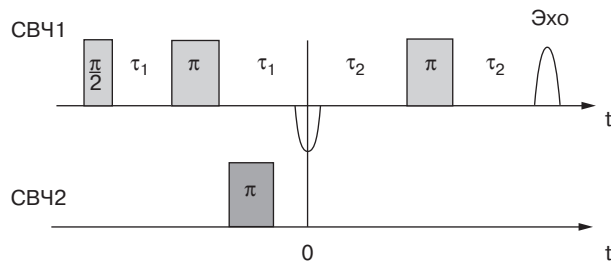


Рис. 1. Схематическое представление четырёхимпульсного ДЭЭР-эксперимента.

ным образом будет изменяться со временем, т.е. ω_{dd} является случайным процессом. Поэтому есть необходимость проанализировать влияние случайных изменений диполь-дипольного взаимодействия между двумя парамагнитными центрами на эффект модуляции огибающей сигналов ЭСЭ в ДЭЭР-экспериментах. Отметим, что подробное изложение влияния случайной модуляции диполь-дипольного взаимодействия на спад сигналов первичного электронного спинового эха дано в [7].

Рассмотрим четырёхимпульсный протокол ДЭЭР, представленный на рис. 1.

Мы рассчитали отклик системы спинов на эту последовательность импульсов при условии, что $\omega_{dd}(t)$ является случайным процессом. Предположим, что $\omega_{dd}(t)$ случайным образом изменяется около некоторого среднего значения $\langle \omega_{dd} \rangle$, т.е.

$$\omega_{dd}(t) = \langle \omega_{dd} \rangle + \Delta\omega(t).$$

Мы показали, что при наличии случайных изменений параметра диполь-дипольного взаимодействия амплитуда наблюдаемого сигнала эха описывается выражением

$$V = V(0) \{ (1 - p_B) \langle \cos(f/2) \rangle + p_B \langle \cos(F/2) \rangle \cos((t_e - \tau_2)\omega_A), \quad (3)$$

где t_e – это время регистрации сигнала, отсчитанное от четвёртого импульса (см. рис. 1),

$$f = \int s(t) \Delta\omega(t) dt, \\ s(t) = 1 \quad \text{в интервале } (0, \tau_1), \\ = -1 \quad \text{в интервале } (\tau_1, 2\tau_1 + x), \\ = -1 \quad \text{в интервале } (2\tau_1 + x, \tau_2 + 2\tau_1), \\ = 1 \quad \text{в интервале } (\tau_2 + 2\tau_1, \tau_2 + 2\tau_1 + t_e), \quad (4)$$

$$F = 2 \langle \omega_{dd} \rangle x + ff,$$

$$ff = \int s(t) \Delta\omega(t) dt,$$

$$s(t) = 1 \quad \text{в интервале } (0, \tau_1), \\ = -1 \quad \text{в интервале } (\tau_1, 2\tau_1 + x), \\ = -1 \quad \text{в интервале } (2\tau_1 + x, \tau_2 + 2\tau_1), \\ = 1 \quad \text{в интервале } (\tau_2 + 2\tau_1, \tau_2 + 2\tau_1 + t_e). \quad (5)$$

Таким образом, задача сводится к тому, чтобы найти средние значения $\langle \cos(ff/2) \rangle$ и

$$\langle \cos(F/2) \rangle = \langle \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x + ff/2) \rangle \\ = \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x) \langle \cos(ff/2) \rangle \\ - \sin(\langle \omega_{dd} \rangle x) \langle \sin(ff/2) \rangle$$

(см. (3)). Видно, что для этого надо найти $\text{Re}\{\langle \exp(if/2) \rangle\}$, $\text{Re}\{\langle \exp(iff/2) \rangle\}$ и $\text{Im}\{\langle \exp(iff/2) \rangle\}$. Дальнейшие вычисления требуют знания случайного процесса изменений параметра диполь-дипольного взаимодействия. Рассмотрим модель нормального случайного процесса $\Delta\omega(t)$. Для нормального процесса $\Delta\omega(t)$ любая линейная суперпозиция является также нормальным процессом, т.е.

$$X(t) = (1/2) \int s(t) \Delta\omega(t) dt$$

является нормальным процессом. Поэтому $X(t)$ имеет гауссово распределение

$$\varphi(X(t)) dX(t) = \left[dX(t) / \left(2\pi \langle X^2(t) \rangle \right) \right] \times \exp \left[-X^2(t) / 2 \langle X^2(t) \rangle \right], \quad (6)$$

где дисперсия распределения даётся выражением

$$\langle X^2(t) \rangle = (1/4) \left\langle \iint dt_1 dt_2 s(t_1) s(t_2) \Delta\omega(t_1) \Delta\omega(t_2) \right\rangle. \quad (7)$$

Корреляционная функция реализации случайной величины в моменты времени t_1 и t_2 имеет вид

$$\langle \Delta\omega(t_1) \Delta\omega(t_2) \rangle = \langle \Delta\omega^2 \rangle \exp(-|t_2 - t_1| / \tau_c),$$

где τ_c – время корреляции. В результате были получены выражения для $\langle \cos(f/2) \rangle$, $\langle \cos(ff/2) \rangle$ и $\langle \sin(ff/2) \rangle = 0$, но ввиду громоздкости выражений, мы их не приводим. Однако, отметим, что значение $\langle \cos(f/2) \rangle$ зависит от параметров τ_c , τ_1 , τ_2 и не зависит от момента приложения импульса накачки на частоте спинов В. Последний результат является ожидаемым, так как слагаемое $(1 - p_B) \times \langle \cos(f/2) \rangle$ в наблюдаемом сигнале (см. (3)) описывает вклад подансамбля спинов, в котором спины В остаются невозбуждёнными. Поэтому не имеет значения, был ли или не был приложен импульс накачки на частоте спинов В. Другое дело – вклад подансамбля спинов, в котором импульс накачки на частоте спинов В переворачивает спины В, то есть $\langle \cos(ff/2) \rangle = f(x, \tau_c, \tau_1, \tau_2)$.

Таким образом, наблюдаемый сигнал принимает вид:

$$V = V(0) \left\{ (1 - p_B) \langle \cos(f/2) \rangle + p_B \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x) \langle \cos(ff/2) \rangle \right\}. \quad (9)$$

Реально наблюдаемый сигнал зависит также от других механизмов расфазировки спинов, например, за счёт диполь-дипольного взаимодействия между парами парамагнитных центров [6], модуляции сигнала эха за счёт сверхтонкого взаимодействия. Уравнение (9) описывает только вклад диполь-дипольного взаимодействия в паре.

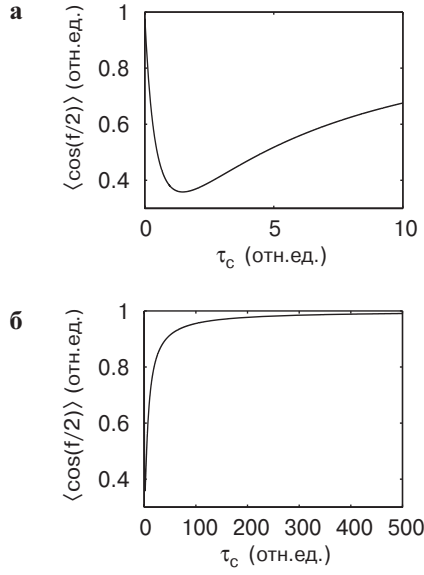


Рис. 2. Зависимость $\langle \cos(f/2) \rangle$ от времени корреляции τ_c . Расчёты проведены при предположении, что τ_1, τ_2 в единицах $1/\{\langle \Delta\omega^2 \rangle\}^{1/2}$ равна 1 и 3, соответственно. Для этого расчёта $p_B = 0.5$.

На рис. 2 показана зависимость $\langle \cos(f/2) \rangle$ от τ_c . Из этих рисунков видно, что $\langle \cos(f/2) \rangle = 1$ в пределе больших τ_c (рис. 2б) и при малых τ_c (рис. 2а), а при промежуточных временах корреляции $\langle \cos(f/2) \rangle$ проходит через минимум. В точке минимума $(1 - p_B)\langle \cos(f/2) \rangle$ меньше 0.2, в то время как эта величина равнялась бы 0.5 для выбранных параметров, если бы мы не учитывали случайную модуляцию диполь-дипольного взаимодействия спинов А и В в парах.

На рис. 3 показана зависимость $\langle \cos(ff/2) \rangle$ от x для нескольких значений параметров τ_c . Там же приведены рассчитанные значения наблюдаемого сигнала. Для сравнения приведены также сигналы эха, рассчитанные по формуле $(1 - p_B) + p_B \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x)$.

Из рис. 3б видно, что при достаточно быстрой модуляции диполь-дипольного взаимодействия, как и следовало ожидать, наблюдаемый сигнал хорошо описывается формулой

$$V(x) = V(0) \left((1 - p_B) + p_B \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x) \right). \quad (10)$$

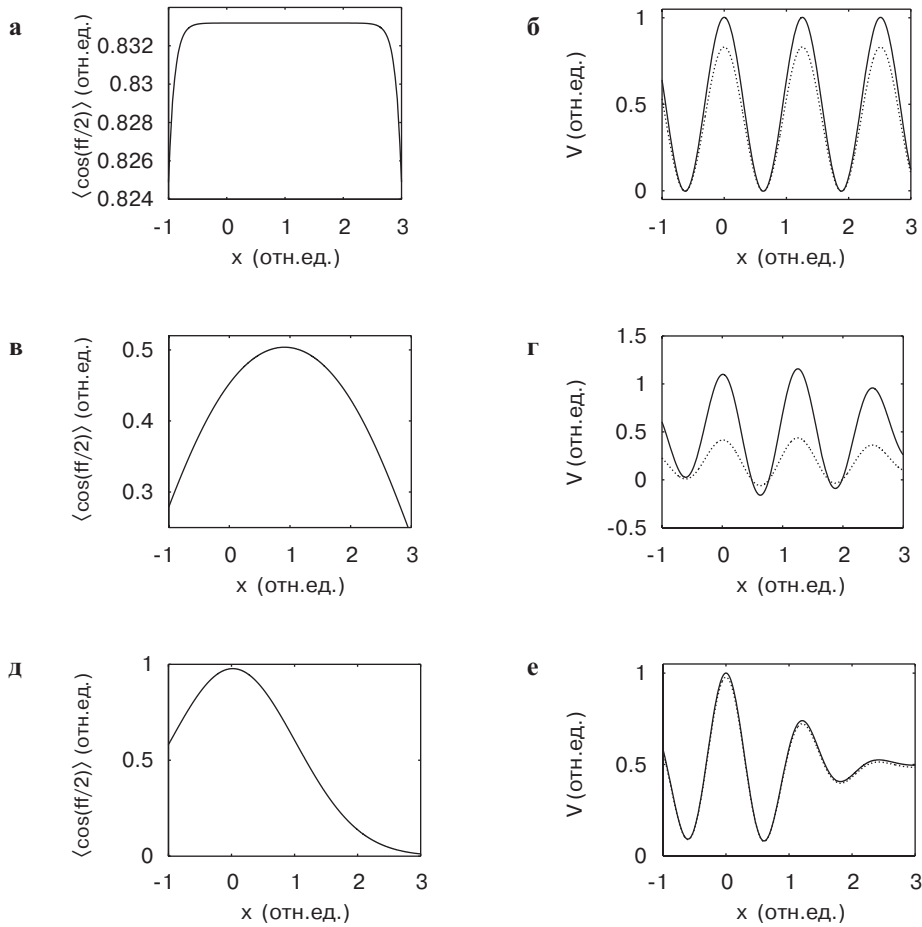


Рис. 3. Слева (а, в, д) представлены рассчитанные зависимости $\langle \cos(ff/2) \rangle$ от x . Справа (б, г, е) приведены сигналы, рассчитанные по формуле (9) (пунктирная линия), и сигналы, рассчитанные по формуле $(1 - p_B) + p_B \cos(\langle \omega_{dd} \rangle x)$ (сплошная линия). Расчёты приведены при τ_c , равным 0.1 (а, б), 1 (в, г) и 200 (д, е). Для этого конкретного расчёта $p_B = 0.5$.

При достаточно больших значениях времени корреляции случайных изменений диполь-дипольного взаимодействия, практически в статической ситуации, в результате наложения различных гармоник модуляция сигнала затухает (см. рис. 3е). Если сделать Фурье-преобразование сигнала $I(x)$, то можно найти спектр частот модуляции сигнала ДЭЭР. Этот набор частот модуляции, как уже отмечалось, связан с распределением пар парамагнитных центров по расстояниям между партнерами пары и по ориентации пар по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Проведённое обсуждение показывает, что спектры частот, найденные из экспериментальных данных по модуляции сигнала ДЭЭР могут не совпадать с истинным распределением параметров диполь-дипольного взаимодействия из-за случайной модуляции этого взаимодействия молекулярным движением или конформационными переходами в молекулах. Для того, чтобы найти истинное распределение частот, надо обязательно учесть эффект случайной модуляции этих частот. Это означает, что при интерпретации экспериментальных данных по ДЭЭР надо тщательно изучать не только положение максимума в спектре частот модуляции огибающей сигналов ЭСЭ, но и форму этого спектра. В статическом пределе форма спектра, в частности шири-

на спектра, отражает разброс геометрических параметров молекулярных систем. Однако молекулярное движение и конформационные переходы могут заметно изменить форму спектра модуляции огибающей сигналов ЭСЭ.

Работа поддержана грантом РФФИ (№06-03-32175) и грантом Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-4531.2008.2).

Литература

1. Дзюба С.А.: Успехи химии **74**, 686–706 (2005)
2. Milov A.D., Maryasov A.G., Tsvetkov Yu.D.: Appl. Magn. Reson. **15**, 107–143 (1998)
3. Bode B.E., Plackmeyer J., Prisner T.F., Schiemann O.: J. Phys. Chem. A **112**, 5064–5073 (2008)
4. Milov A.D., Tsvetkov Yu.D.: Appl. Magn. Reson. **12**, 495–504 (1997)
5. Цветков Ю.Д., Милов А.Д., Марьясов А.Г.: Успехи химии **77**, 515–550 (2008)
6. Pannier M., Veit S., Godt A., Jeschke G., Spiess H.W.: J. Magn. Reson. **142**, 331–340 (2000)
7. Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д.: Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Изд-во Наука (Сибирское отделение) 1976. 343 с.

Применение методов магнитного резонанса для исследования динамики биополимеров

Т. А. Зинкевич, О. И. Гнездилов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Изучен гидратационный отклик внутренней динамики основной и боковых цепочек альфа-кристаллина и лизоцима бактериофага Т4 в различных частотных диапазонах методом ЯМР-релаксации на ядрах ^{13}C и ^{15}N .

Введение

В настоящее время не возникает сомнений в важности изучения взаимодействия между водой и белками, поскольку без воды белок не может поддерживать свою нативную структуру и динамику, которые необходимы для осуществления его биологической функции [1, 2]. К настоящему моменту накоплен обширный экспериментальный материал, характеризующий динамику многих биополимеров в различных состояниях. Однако, до сих пор нет детальной информации об изменениях в медленных движениях (микро- и миллисекундный диапазоны времён корреляции) при изменении гидратации белка.

Ранее мы представили данные о молекулярной динамике альфа-кристаллина, полученные методом ЯМР-спектроскопии [8]. В данной работе изучается влияние гидратации на внутримолекулярные движения белков методом ЯМР-релаксации на ядрах ^{13}C и ^{15}N . Цель работы – проведение сравнительного анализа динамики альфа-кристаллина и лизоцима Т4 различных магнитных ядер, расположенных как на основной цепи белка, так и в различных местах боковых цепей, в широком частотном диапазоне.

Условия эксперимента

Объектами данной работы являются ^{15}N -обогащённые рекомбинантные α -кристаллин человека и лизоцим бактериофага Т4. Времена релаксации измерялись в лиофилизованных порошках белков при различных степенях увлажнения от $h = 0$ до $h = 0.55$ (h – степень гидратации образца, определяемая как масса воды на единицу массы сухого белка).

ЯМР-эксперименты были проведены на спектрометрах фирм Вариан и Брукер с резонансной частотой для ядер ^1H 400 МГц. Анализировались времена релаксации в лабораторной (T_1) и вращающейся ($T_{1\rho}$) системах координат на ядрах ^{13}C (естественного содержания) и ^{15}N . Эксперименты проводились с применением методики кросс-поляризации при вращении под магическим углом. Частота вращения составляла 4–5 кГц. Времена релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ измерялись с помощью последова-

тельностей, описанных в работах [3, 4]. Все эксперименты осуществлялись при комнатной температуре.

Анализ данных

На рис. 1 и 2 представлены спектры ^{13}C и ^{15}N альфа-кристаллина в сухом и гидратированном ($h = 0.5$) состояниях.

Для построения релаксационных спадов в спектрах ^{13}C были определены четыре спектральные полосы А–Г, по которым определялись интегральные интенсивности при различных релаксационных задержках (А полоса – углероды СН-групп основной цепи, Б – углероды СН₂-групп боковых цепей, В и Г – углероды СН₃-групп с некоторой долей СН₂ в В полосе). Спектры лизоцима Т4 имели схожий вид, соответствующие спектральные полосы были определены аналогичным образом. Такое же разделение было проведено для спектров на ядрах азота (см. рис. 2). Благодаря широкой дисперсии химических сдвигов ядер ^{13}C и ^{15}N мы можем охарактеризовать динамику основной и боковых цепей отдельно друг от друга.

Все релаксационные спады имеют мультиэкспоненциальную форму, что является следствием неоднородного распределения динамических параметров по структуре белка. Средние времена релаксации определялись из начального участка спада. Время релаксации зависит как

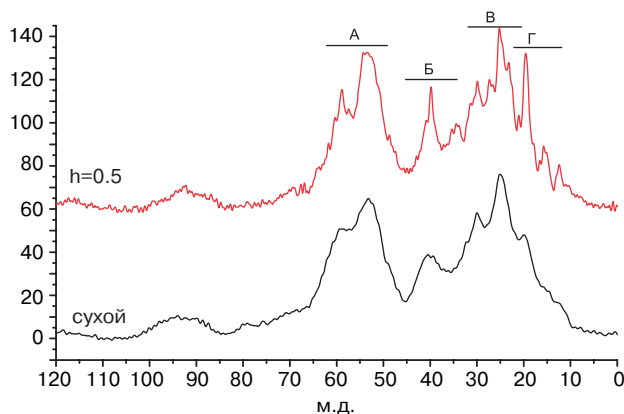


Рис. 1. ^{13}C спектры альфа-кристаллина при $h = 0$ и $h = 0.5$.

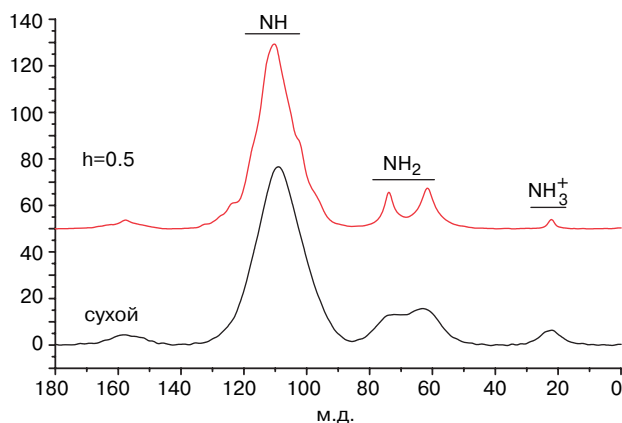


Рис. 2. ^{15}N спектры альфа-кристаллина при $h = 0$ и $h = 0.5$.

от амплитуды молекулярного движения, так и от его частоты. Поэтому, исходя только из времён релаксации T_1 и $T_{1\rho}$, измеренных при одной температуре и частоте, невозможно корректно определить эти микродинамические параметры. Для их определения необходимо измерять подробные температурно-частотные зависимости времён релаксации. Однако для осуществления этих экспериментов требуется большое время. Такие эксперименты на ядрах ^{13}C были проведены нами ранее в работе [5], но это было сделано только для двух уровней гидратации с $h = 0$ и $h = 0.4$.

Как было показано в этой работе, в белке существуют два вида движения со временами корреляции $\sim 10^{-9}$ и $\sim 10^{-5}$ с. Анализ показал, что с увеличением гидратации времена корреляции молекулярных движений существенно не изменяются, в то время как амплитуда обоих движений существенно увеличивается. Соответственно, изменения времён релаксации при изменении h мы будем соотносить с изменением амплитуд молекулярных движений. Кроме этих движений, существует ещё один тип высокочастотной динамики, вращение метильных протонов вокруг оси симметрии CH_3 группы, которое не зависит от гидратации.

Параметром, характеризующим амплитуду движения в ЯМР-релаксации, является параметр порядка S^2 , определяющий долю усреднения диполь-дипольного взаимодействия молекулярным движением. Можно показать, что

$$\frac{1}{T_1} \approx (1 - S_f^2), \quad \text{а} \quad \frac{1}{T_{1\rho}} \approx S_f^2(1 - S_s^2), \quad (1)$$

где S_f^2 и S_s^2 – параметры порядка быстрого и медленного движений, соответственно.

Поскольку $T_{1\rho}$ зависит одновременно от S_f^2 и S_s^2 , для получения информации о S_s^2 , с учётом уравнения (1), необходимо пересчитать $T_{1\rho}$ по формуле:

$$T_{1\rho}^{-1'} = \frac{T_{1\rho}^{-1}}{1 - \frac{T_1(0)(1 - S_f^2(0))}{T_1(h)}} \approx 1 - S_s^2(h). \quad (2)$$

Значения параметров порядка $S_f^2(0)$ для основной и боковых цепей были взяты из работы [5].

Результаты

На рис. 3 представлены гидратационные зависимости скорости релаксации метильных и NH_3 групп альфа-кристаллина от гидратации.

Как видно из рис. 3, быстрое вращение метильных протонов не зависит от уровня гидратации, это свидетельствует о том, что микроокружение метильных групп от уровня гидратации не зависит, это также подтверждается и другими независимыми данными.

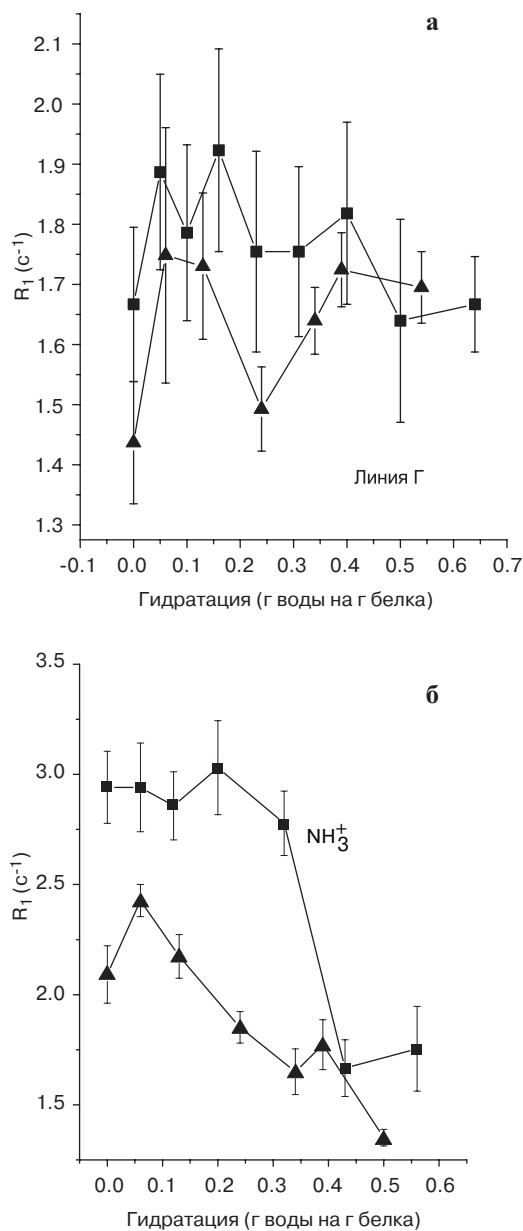


Рис. 3. Зависимости скоростей релаксации R_1 от гидратации: а для CH_3 -групп, б для NH_3^+ -групп. ■, Т4 лизоцим; ▲, α -кристаллин.

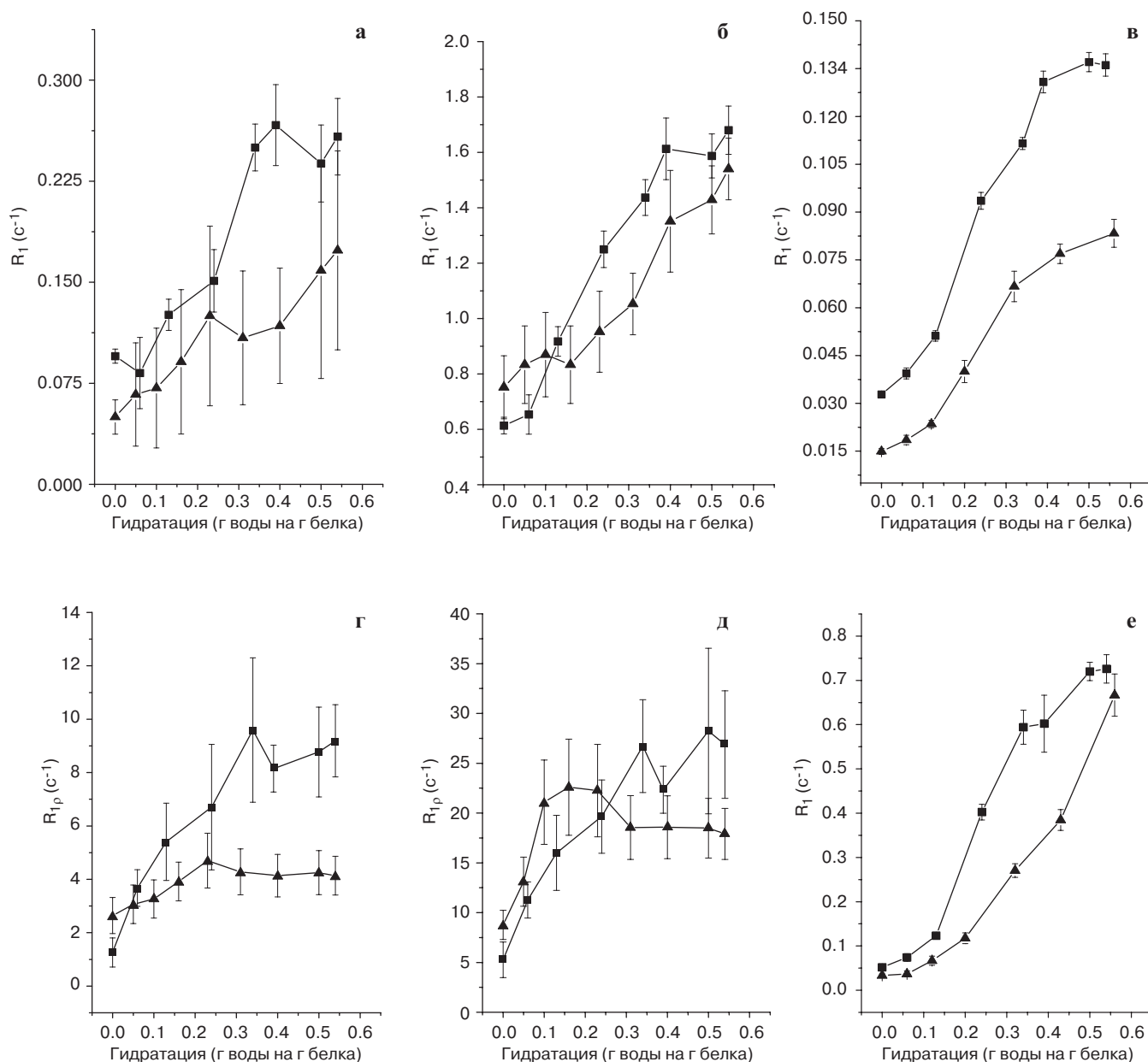


Рис. 4. Зависимости скоростей релаксации: **а** R_1 углеродов линии А; **б** R_1 углеродов линии С; **в** R_1 линии NH; **г** R_{1p} углеродов линии А; **д** R_{1p} углеродов линии В; **е** R_1 линии NH₂. ▲, Т4 лизоцим; ■, α -кристаллин.

В то же время, с ростом h , скорость релаксации азотов гидрофильных NH₃-групп уменьшается. Объяснить этот рост уменьшением амплитуды невозможно, это можно объяснить только укорочением времени корреляции вращения протонов NH₃-групп.

Из рис. 4 видно, что увеличение амплитуды для высоко- и низкочастотных движений с увеличением гидратации происходит по-разному: амплитуда микросекундных движений растёт быстро до уровня гидратации 0.1–0.2 и затем выходит практически на плато; амплитуда наносекундных движений растёт на всём диапазоне увеличения гидратации, хотя для альфа-кристаллина можно наблюдать перегиб в зависимости при высоких h . Это справедливо как для основной, так и для боковой цепей.

Известно, что в дегидратированном состоянии гидрофильные группы белка образуют водородные связи и электростатические контакты не с молекулами воды, а между собой. Благодаря этому несколько искажается пространственная структура белка [6, 7]. При этом, белок стабилизируется дополнительной системой связей, которая существенно ограничивает молекулярную подвижность. При увеличении гидратации, молекулы воды связываются с гидрофильными группами, т.е. исчезает система ненативных связей. Следовательно, определяющее влияние на низкочастотную динамику белка оказывает именно ненативная система водородных связей. После того, как все гидрофильные группы образуют связи с водой, дальнейшее повышение уровня гидратации не приводит к

значительному изменению параметров низкочастотной молекулярной динамики.

Амплитуда быстрого движения зависит, прежде всего, от свободного объёма вокруг кинетических единиц. Увеличение гидратации приводит к увеличению свободного объёма вокруг поверхностных групп белка, и этот процесс, как видно из рис. 4, подходит к насыщению только при высоких уровнях гидратации.

Из рис. 4 также видно, что, несмотря на существенно разную амплитуду молекулярных движений основной и боковых цепей, характер зависимости динамики этих цепей от гидратации качественно одинаков как для быстрого, так и для медленного движения.

В целом можно заключить, что два белка проявляют несколько общих качественных закономерностей зависимости параметров внутренней динамики от уровня гидратации. Стоит отметить то, что влияние гидратации на динамику в разных частотных диапазонах неодинаково, на качественном уровне отклик динамических параметров для основной и боковых цепей имеет одинаковый характер. В то же время, наблюдается количественная разница в гидратационных зависимостях времён релаксации для лизоцима и альфа-кристаллина, что можно объяснить их различными физико-химическими свойствами.

Авторы выражают благодарность А. Г. Крушельницкому (с.н.с. лаборатории молекулярной биофизики КИББ КазНЦ РАН) за постановку задачи и помощь при проведении экспериментов.

Данная работа была поддержана грантом РФФИ (№ 06-04-48828) и грантом Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ 6213.2006.2).

Литература

1. Rupley J.A., Careri G.: *Advances in Protein Chemistry* **41**, 10 (1991)
2. Gregory R.B.: *Protein hydration and glass transition behavior*. New York: Marcel Dekker Inc. 1995. 264 p.
3. Torchia D.A.: *J. Magn. Reson.* **30**, 613–616 (1978)
4. Krushelnitsky A., Kurbanov R., Reicher D., Hempel G., Schneider H., Fedotov V.: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **22**, 423–438 (2002)
5. Krushelnitsky A., Reichert D.: *Appl. Magn. Reson.* **27**, 501–518 (2004)
6. Zanutti J.-M., Bellissent-Funel M.-C., Parelo J.: *Biophys. J.* **76**, 2390–2394 (1999)
7. Griebenow K., Klibanov A.M.: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **92**, 10969–10976 (1995)
8. Зинкевич Т.А., Гнездилов О.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2006. Ежегодник, с. 82–85. Казань: ФизтехПресс 2007.

Изучение самодиффузии в лантаноидсодержащих системах на основе неионогенного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях методом ЯМР

А. Б. Конов, О. И. Гнездилов, К. М. Салихов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Изучена зависимость коэффициента самодиффузии (КСД) от температуры в лиотропных жидких кристаллах. Применена методика ориентирования структур жидкого кристалла с помощью магнитного поля. Для контроля степени ориентации в образец в качестве растворителя добавлялась дейтерированная вода. Анализ сигнала ЯМР от неё давал информацию об ориентации молекул. По температурной зависимости КСД в ориентированных образцах было обнаружено несколько температурных интервалов изменения КСД, предположительно отвечающих различным структурным состояниям надмолекулярной организации молекул ПАВ.

Введение

В последнее время в мире возрос интерес к мягкой материи (soft matter). Понятие мягкой материи включает в себя достаточно широкий класс веществ, в частности – полимеры, коллоидные растворы, жидкие кристаллы, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и др. Интерес к подобным веществам возникает из-за способности их молекул к самоорганизации в мезоскопические (промежуточные по размерам) структуры. Эти надмолекулярные образования по размеру больше характерных микроскопических расстояний в веществе, но всё же меньше макроскопических. Свойства и взаимодействия этих мезоскопических структур могут определять макроскопическое поведение материала в целом.

Важнейшей характеристикой мягкой материи является молекулярная подвижность. Она отвечает за механические, реологические, электрические, оптические, магнитные свойства мягкой материи. ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) является мощным инструментом для изучения молекулярной подвижности. Он позволяет измерять величину, численно характеризующую подвижность молекул – коэффициент самодиффузии (КСД). В настоящее время мы осваиваем метод измерения КСД с помощью ЯМР с ИГМП, изучаем известные и разрабатываем новые методы анализа получаемых данных. Изучение диффузионных процессов проводится на лиотропных жидкокристаллических системах, которые образуют концентрированные растворы ПАВ. Интерес к ним обусловлен их возможным практическим применением. Упорядоченная молекулярная организация ПАВ может использоваться в качестве матриц для синтеза нано- и микроразмерных пространственных структур. Характер организации молекул ПАВ, структура надмолекулярных образований зависит от соотношения концентраций молекул растворителя и молекул ПАВ, от наличия и концентрации различных добавочных веществ. Помимо этого, структура надмолекулярных обра-

зований зависит и от температуры. Строением надмолекулярных ассоциатов ПАВ определяется и структура синтезируемых на их основе наноразмерных образований. Вследствие этого актуальным является изучение структур различных жидкокристаллических мезофаз, их температурной динамики – смены характера упаковки молекул с изменением температуры. Подобные изменения отражаются на молекулярном движении компонент, составляющих жидкокристаллические структуры, и могут быть изучены методом ЯМР с ИГМП.

Объекты и методики эксперимента

Объектами исследования в нашей работе являлись системы на основе неионогенного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (Aldrich), кристаллогидрата нитрата лантана $La(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (Aldrich), воды и деканола.

Измерения КСД проводились на спектрометре Avance 400 фирмы Брукер с резонансной частотой протонов 400.15 МГц, оснащённом приставкой ИГМП. Максимальное значение градиента: 0.535 Тл/м. Для измерений КСД использовалась импульсная последовательность стимулированного эха [1]. В эксперименте изменялась величина градиента ($0 \div 0.5$ Тл/м) при неизменных (в течение каждого из экспериментов) временах диффузии и длительности градиентных импульсов. Время диффузии для каждого отдельного эксперимента устанавливалось в пределах 60–100 мс, длительность градиентного импульса изменялась от 1 до 36 мс. Была измерена кинетика спада сигнала стимулированного спинного эха в зависимости от величины градиента магнитного поля. В эксперименте мы получаем двумерный массив данных зависимости сигнала эха от времени наблюдения t и градиента поля g , $S(t, g)$. Далее мы находим Фурье-преобразование по t и получаем массив данных $S(\omega, g)$. В наших экспериментах $S(\omega, g)$ имеет несколько миниму-

мов. Максимумы отвечают либо разным молекулам, либо отдельным участкам молекул, либо они могут относиться к молекулам в разных областях микроскопически неоднородной среды. Сечения $S(\omega, g)$ при фиксированных частотах ω , отвечающих максимумам, дают зависимость сигнала от g . Одновременно этот сигнал зависит от подвижности молекул. Например, в модели диффузии молекул в бесконечной изотропной среде зависимость наблюдаемого сигнала стимулированного эха от g и коэффициента самодиффузии молекул должна описываться выражением [2]

$$S = S_0 \exp \left[-Dg^2 \cdot \gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right], \quad (1)$$

где D – коэффициент самодиффузии, γ – гиромагнитное отношение, δ – длительность градиентного импульса, Δ – время между двумя градиентными импульсами, S_0 – величина сигнала при нулевых градиентах. Если экспериментальные данные аппроксимируются уравнением (1), то коэффициент легко находится. Однако в наших экспериментах данные не описываются одной экспонентой вида (1). В этой ситуации принято определять эффективный КСД $D_{\text{эфф}}$ по начальному участку достаточно малых значений g [3]. Для этого экспериментальные значения при малых g сравниваются с выражением, которое получается из (1) в линейном по g^2 приближении:

$$S = S_0 \left[1 - D_{\text{эфф}} g^2 \cdot \gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) + \dots \right], \quad (2)$$

$D_{\text{эфф}}$ – феноменологический параметр. Например, в случае микроскопически неоднородной среды, которая состоит из областей с разными коэффициентами диффузии, $D_{\text{эфф}}$ равно средневзвешенному коэффициенту диффузии:

$$D_{\text{эфф}} = \sum_i D_i P_i, \quad (3)$$

где D_i – КСД молекул в i -ой области микроскопически неоднородной среды, P_i – доля i -ой области в общем объеме образца.

Жидкие кристаллы представляют собой анизотропную среду, диффузионный процесс в таких средах также является анизотропным. В этом случае процесс хаотического броуновского теплового движения характеризуется уже не единственным коэффициентом диффузии D , а тензором диффузии $[D]$. В системе главных осей (СГО) он имеет диагональный вид:

$$[D]_{\text{СГО}} = \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где D_{ii} – коэффициенты диффузии, характеризующие одномерное диффузионное движение вдоль i -ой главной оси тензора диффузии $[D]$. Методом ЯМР с ИГМП можно измерять компоненту тензора $[D]$, которая соответствует диффузии вдоль направления градиента магнитного поля. Поскольку в нашем случае, градиент направлен вдоль оси z , мы можем измерять z -ую компоненту тензора КСД D_{zz} . Однако система главных осей тензора диффузии домена не всегда совпадает с лабораторной системой координат (ЛСК). В ЛСК тензор КСД оказывается повернут:

$$[D]_{\text{лаб}} = [W] \times [D]_{\text{СГО}} \times [W]^{-1}, \quad (5)$$

где $[W]$ – матрица Вигнера – матрица поворота. В ЛСК тензор КСД принимает недиагональный вид. В каждый из D_{ii} из-за поворота системы главных осей тензора $[D]$ диффузии “примешиваются” все остальные диагональные элементы D_{jj} с различными коэффициентами, зависящими от углов поворота. Например, D_{zz} в ЛСК (который мы на практике и измеряем) принимается вид:

$$(D_{zz})_{\text{лаб}} = (D_{zz})_{\text{СГО}} \cos^2(\theta) + [(D_{yy})_{\text{СГО}} \cos^2(\phi) + (D_{xx})_{\text{СГО}} \sin^2(\phi)] \sin^2(\theta), \quad (6)$$

где θ – полярный угол, ϕ – азимутальный угол.

Таким образом, в случае неориентированного специальным образом жидкого кристалла мы измеряем эффективный КСД, который равен усредненному по всем направлениям с соответствующей функцией распределения элементу тензора $[D]_{\text{лаб}}$ $(D)_{\text{лаб}}$. Например, в случае равновероятной ориентации доменов по всем направлениям измеряемый коэффициент диффузии связан с элементами тензора диффузии в системе главных осей следующим соотношением:

$$(D_{zz})_{\text{лаб}} = \frac{1}{3} [(D_{zz})_{\text{СГО}} + (D_{yy})_{\text{СГО}} + (D_{xx})_{\text{СГО}}]. \quad (7)$$

Возможно измерение и отдельных диагональных элементов тензора диффузии в системе главных осей. Для этого необходимо проведение процедуры ориентации доменов жидкого кристалла. Например, в наших экспериментах мы использовали методику ориентации молекул ПАВ с помощью сильных магнитных полей [4]. В качестве магнитного поля использовалось поле магнита ЯМР-спектрометра. Для ориентации использовался тот факт, что в достаточно сильных магнитных полях молекулы, которые обладают анизотропией магнитной восприимчивости, ориентируются перпендикулярно или параллельно магнитному полю. Нагревая жидкий кристалл выше температуры перехода в изотропное (разрушенное, нежидкокристаллическое) состояние, в котором молекулы ПАВ двигаются, поворачиваются свободно, а затем, медленно охлаждая его в мезоморфное (жидко-

кристаллическое) в присутствии достаточно сильного магнитного поля, можно получить ориентированный по всему объёму образца в одном направлении жидкий кристалл.

Отслеживать качество ориентации можно, если добавить в образец дейтерированную воду D_2O , и анализировать сигнал от ядер дейтерия ^2H . Ядро дейтерия – квадрупольное ядро. Наличие дополнительно квадрупольного взаимодействия приводит к расщеплению линии резонансного сигнала дейтерия в спектре ЯМР на две линии. Величина расщепления $\Delta\nu$ зависит от ориентации молекулы D_2O и даётся выражением:

$$\Delta\nu = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad (8)$$

где e – заряд электрона; eq – градиент электрического поля V_{zz} , создаваемого атомом кислорода на ядре дейтерия ^2H ; Q – квадрупольный момент ядра ^2H ; θ – угол между направлением магнитного поля и осью z главной системы осей градиента электрического поля. Молекулы D_2O ассоциируются с надмолекулярными образованиями ПАВ, создавая вокруг них гидратную оболочку (так называемую “шубу”). Ориентация домена жидкого кристалла влияет на ориентацию системы главной оси градиента электрического поля кислорода в молекуле дейтерированной воды D_2O . Поэтому, анализируя форму сигнала от D_2O , можно судить о характере ориентации доменов в образце в целом.

Результаты и их обсуждение

Нами были проведены измерения КСД оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ. Измерения проводились в неориентированных и ориентированных образцах. При ориентации её степень отслеживалась по спектрам ЯМР D_2O . Спектры для неориентированного и ориентированного образцов представлены на рис. 1.

Видно, что в неориентированном образце (рис. 1а) спектр имеет характерную “порошковую” форму – форму спектра образца с хаотично направленными доменами. На спектре образца, подвергнутого вышеописанной процедуре ориентации (рис. 1б), видны две линии. Это свидетельствует о том, что все области жидкого кристалла, с локально ориентированными надмолекулярными образованиями ПАВ, сориентированы единообразно.

Нами была получена температурная зависимость экспериментально найденного эффективного коэффициента диффузии в неориентированном образце (рис. 2). По данным наших коллег из КГТУ (КХТИ), полученным на поляризационном оптическом микроскопе, в температурном диапазоне 9–90 °С система проходит через смену несколько типов структурных надмолекулярных образований. Поэтому мы ожидали увидеть на температурной

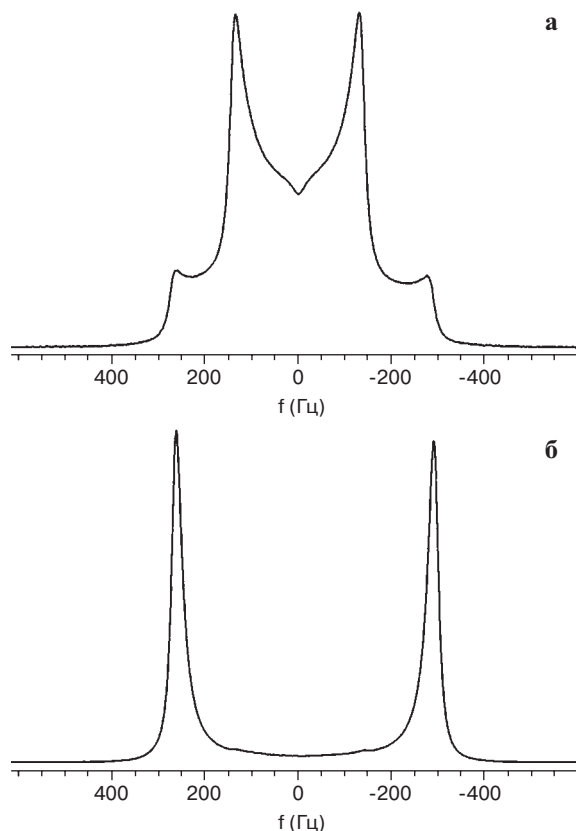


Рис. 1. а Спектр D_2O в неориентированном образце, б спектр D_2O в ориентированном образце.

зависимости КСД проявления предполагаемой смены упаковок молекул ПАВ.

Однако, как видно из рис. 2, на температурной зависимости экспериментально найденного эффективного коэффициента диффузии практически не прослеживаются проявления процессов смены текстуры жидкого кри-

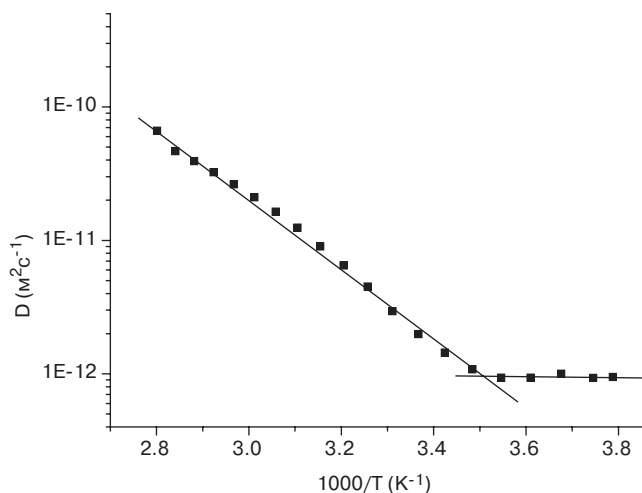


Рис. 2. Температурная зависимость экспериментально найденного эффективного коэффициента диффузии в неориентированном образце в полулогарифмических координатах $\ln(D)-1000/T$.

сталла, которые мы ожидали увидеть. В температурном интервале 7–90 °С температурная зависимость КСД описывается линейной зависимостью в полулогарифмических координатах $\ln D - 1000/T$. При дальнейшем понижении температуры, в интервале (–9 °С, +7 °С), эффективный коэффициент диффузии перестаёт зависеть от температуры (см. рис. 2).

Температурная зависимость КСД оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ для образца, подвергнутого процедуре ориентации, приведена на рис. 3.

Из рисунка следует, что найденный коэффициент диффузии (а именно zz -компонента тензора диффузии $[D]_{\text{сго}}$) ведёт себя по-разному в разных температурных интервалах. Сравнение этих данных с результатами исследования фазовых состояний методом ПОМ (поляризационная оптическая спектроскопия) наших коллег из КГТУ (КХТИ) (Ю. Г. Галяметдинова, Н. М. Селивановой) позволяет утверждать, что разные отрезки на температурной зависимости КСД соответствуют различным структурным состояниям.

В диапазоне температур $-9 \div +7$ °С система находится в твёрдом состоянии, трансляционное движение отдельных молекул $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ в котором сильно затруднено, однако вращательное движение не затормаживается и, вследствие этого, диполь-дипольное взаимодействие усредняется, что даёт возможность получать разрешённые спектры и измерять коэффициенты диффузии отдельных фрагментов ПАВ. КСД в этом состоянии не меняется с ростом температуры, что находит отражение в близкой к нулю энергии активации. По-видимому, при этих низких температурах определяющий вклад в спад сигналов эха даёт не молекулярная, а спиновая диффузия. Полученный в этой области температур коэффициент диффузии согласуется с ожидаемым значением коэффициента спиновой диффузии в системе протонов.

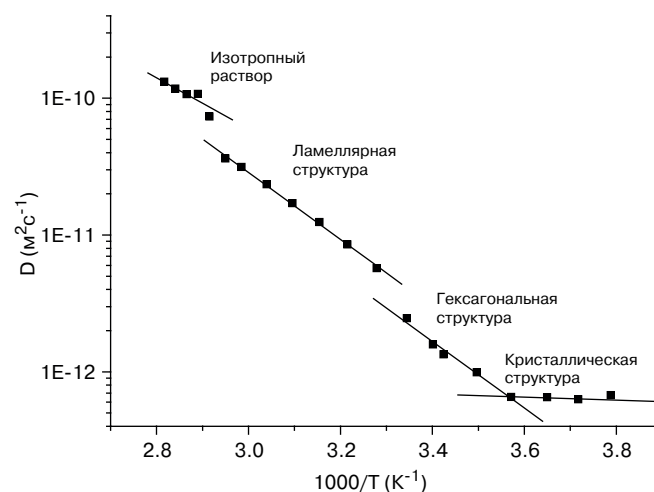


Рис. 3. Температурная зависимость КСД ПАВ в ориентированном образце в полулогарифмических координатах $\ln(D) - 1000/T$. На зависимости наблюдается наличие нескольких линейных участков. Каждый из них, предположительно, отвечает отдельной структуре надмолекулярных образований ПАВ.

При дальнейшем увеличении температуры в области около 7 °С, по-видимому, происходит фазовый переход системы в жидкокристаллическое состояние с гексагональной надмолекулярной организацией молекул ПАВ. Диффузионное движение в этой упаковке имеет энергию активации около 20.2 кДж/моль. Подобные значения энергии активации вполне согласуются с предположениями о молекулярной диффузии аксиально-ориентированных молекул $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ вдоль длинной оси цилиндрических агрегатов, формирующих гексагональную мезофазу. Дальнейшее увеличение температуры (в области 26–32 °С), по всей вероятности, приводит к фазовому переходу гексагональная мезофаза – ламеллярная мезофаза, что отражается и на характере движения. Энергия активации для обеих фаз имеет близкое значение ~ 20.3 кДж/моль. Однако, предэкспоненциальный множитель в аррениусовской температурной зависимости КСД, характеризующий упорядоченность системы, для ламеллярной фазы имеет несколько большее значение $D_{0, \text{lam}} = 6.37 \cdot 10^{-4}$, чем для гексагональной $D_{0, \text{hex}} = 3.15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

При переходе в изотропную жидкость (температуры 67–72 °С) энергия активации падает до ~ 16 кДж/моль.

При анализе зависимостей сигнала стимулированного эха от квадрата градиента мы встретились с довольно странной по форме кривой (рис. 4). Такая форма характерна для всех диффузионных измерений в диапазоне от, примерно, 10 °С до –9 °С. Видно, что она не аппроксимируется одной экспонентой вида (1), которая в таких координатах выглядела бы прямой линией. Также невозможна трактовка этих данных как сумма экспонент, поскольку эта сумма не может описать поведение зависимости в области высоких градиентов. Предположительно такая весьма странная зависимость возникает из-за того, что диффузия в этом температурном интервале не является свободной. Мы пла-

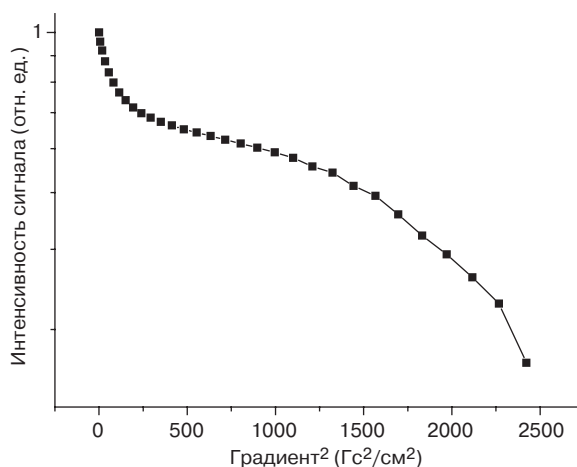


Рис. 4. Зависимость сигнала стимулированного эха от квадрата градиента приложенного магнитного поля при температуре –9 °С.

нируем выполнить более детальный анализ этой зависимости в ближайшее время.

Выражаем благодарность сотрудникам КГТУ (КХТИ) Ю. Г. Галяметдинову и Н. М. Селивановой за предоставленные образцы жидких кристаллов и данные по исследованию ЖК на поляризационном оптическом микроскопе.

Литература

1. Tanner J.E.: J. Chem. Phys. **52**, 2523 (1970)
2. Stejskal E.O., Tanner J.E.: J. Chem. Phys. **42**, 288–292 (1965)
3. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.: Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: КГУ 1987. 224 с.
4. Yethiraj A., Capitani D., Burlinson N.E., Burnell E.E.: Langmuir **21**, 3311–3321 (2005)

Особенности рамановских спектров ионно-синтезированных металлических наночастиц в кварцевом стекле, подвергнутых лазерному отжигу

Н. В. Курбатова, М. Ф. Галяутдинов, Е. И. Штырков, А. Л. Степанов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии;
отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Методом рамановской спектроскопии впервые исследована трансформация наночастиц серебра и меди, сформированных в стеклянной подложке ионной имплантацией, в результате лазерного отжига. Сопоставление экспериментальных спектров, полученных при температуре жидкого азота, с расчётными модами синфазных деформационных колебаний типа “гармошки” в соответствующих металлических струнах нанометрового размера показало хорошее совпадение. Наблюдаемые эффекты обсуждаются с точки зрения размерного квантования колебаний в металлических нанопроволоках. Данный методический подход позволил определить размер наночастиц Ag и Cu в предположении их вытянутой формы: средняя длина составила 2.5 и 1.4 нм, соответственно.

Введение

Нанокристаллические материалы привлекают в настоящее время всеобщее внимание. На практике большой прогресс достигнут в изучении размерного квантования полупроводниковых нанокристаллов [1], однако в случае металлических наночастиц из-за ограниченности экспериментальных данных имеются неясности в понимании природы и особенностей проявления в них квантово-размерных эффектов. Поэтому задачей настоящего исследования является синтез наночастиц различных металлов, диспергированных в диэлектрической матрице, и изучение их методом рамановской спектроскопии. Ранее в спектре рамановского рассеяния кварцевого стекла, содержащего сферические наночастицы серебра, были зарегистрированы низкочастотные пики [2, 3], появление которых было связано с акустическими колебаниями металлических наночастиц (МН). Было показано, что величина рамановского сдвига, соответствующая частоте этих колебаний, зависит от размера наночастиц. Таким образом, мы ожидали, что с помощью рамановской спектроскопии можно исследовать этапы формирования МН в диэлектрической матрице и их трансформацию в результате внешних воздействий, таких как лазерный или термический отжиг. Следует отметить, что для исследования подобных процессов широко используются и другие оптические методы (спектры отражения, пропускания), а также атомно-силовая микроскопия. В частности, много работ посвящено исследованию модификации наночастиц меди в сапфире под действием мощных импульсов эксимерного лазера [4, 5]. Эти исследования показали, что в результате такого воздействия размер сферических наночастиц меди уменьшается. Настоящая работа имела целью исследовать неупругое рассеяние света наночастицами серебра и меди, находящимися в матрице стекла; по величине рамановского сдвига оценить их средний размер; по изменению раманов-

ских сдвигов проследить за процессом трансформации МН в результате взаимодействия композиционного материала с наносекундными импульсами рубинового лазера. Контроль за размером МН важен для оптимизации нелинейно-оптических и сенсорных устройств, формируемых на основе наноструктурных материалов.

Эксперимент

Синтез наночастиц Cu и Ag в матрице SiO₂ (кварцевое стекло) осуществлялся имплантацией ионов Cu⁺ и Ag⁺ с энергией 160 и 60 кэВ, соответственно. Ионная доза в обоих случаях составляла $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² при плотности тока в ионном пучке 10 мкА/см². Оптическая прозрачность подложек составляла ~90% в спектральном диапазоне 350–900 нм. С целью повышения однородности распределения по размерам и понижения среднего размера МН был применён отжиг лазерными импульсами наносекундной длительности в области прозрачности матрицы SiO₂ [6].

Лазерный отжиг синтезированных слоёв проводился одиночными импульсами рубинового лазера: длина волны 694 нм, длительность импульсов 75 и 50 нс, плотность энергии в импульсе 0.85–1.4 Дж/см².

Рамановское рассеяние возбуждалось аргоновым лазером ЛГН-502: длина волны 488 нм, мощность 100 мВт. Спектры рассеяния регистрировались при температуре образцов 300 и 77 К в геометрии “на отражение” спектрометром ДФС-52 в режиме счёта фотонов; шаг сканирования 1 см⁻¹; накопление в точке 30 с. Для измерений при температуре жидкого азота был использован оригинальный миниатюрный криостат, в котором медный держатель с образцом тыльной стороной находился в жидком азоте, а лицевой стороной – в вакууме. Это позволило избежать дополнительного упругого рассеяния от кипящего азота, которое внесло бы вклад в области малых

рамановских сдвигов, где измерялись спектральные пики, обусловленные наночастицами Cu и Ag.

Результаты и обсуждение

Как было показано в работе [6], при указанных выше условиях имплантации (энергии ионов, дозы и температуры подложки) в приповерхностном слое силикатного стекла образуются МН сферической формы. Появление таких нанометровых неоднородностей в оптически однородной подложке могло инициировать рамановское рассеяние в низкочастотной области, однако при температуре 300 К спектры рассеяния имплантированных ионами Cu^+ и Ag^+ образцов SiO_2 ничем не отличались от спектра чистой подложки (рис. 1). В силикатном стекле с примесями (например, натриево-кальциевом) при комнатной температуре в спектре рамановского рассеяния наблюдаются две широкие полосы: 570 и 1100 см^{-1} . Отсутствие таковых в спектрах исследуемых образцов указывает на высокую степень однородности подложки. Отсутствие в спектре (рис. 1) при 300 К каких-либо пиков, связанных с наночастицами, можно объяснить сильным уширением релеевского рассеяния при комнатной температуре, “хвост” которого перекрывает низкочастотную область, в которой и ожидается появление пиков, связанных с рассеянием света от МН. Они были зарегистрированы при охлаждении образцов до 77 К: в образце, имплантированном Ag^+ (60 кэВ; $5 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2), появились два слабых пика со сдвигами относительно возбуждающей лазерной линии: $\nu_1 = 28 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 82 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), а в образце, имплантированном Cu^+ (160 кэВ; $5 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2), один слабый пик: $\nu = 102 \text{ см}^{-1}$ (спектр не приводится). В работе [2] было показано, что низкочастотные пики в спектре рамановского рассеяния SiO_2 , содержащего сферические МН, обусловлены акустическими колебаниями в них, причём частота колебаний зависит от размера частиц. Для оценки размеров частиц

было использовано соотношение между частотным сдвигом в рамановском спектре $\nu (\text{см}^{-1})$, диаметром частицы d и средней поперечной скоростью звука V_t , которое в предположении сферической формы частиц имеет вид [2, 3]:

$$\nu = \frac{AV_t}{cd}, \quad (1)$$

где c – скорость света в вакууме; A – константа ($A \approx 0.85$). В соответствии с данной моделью были проанализированы полученные спектры при следующих известных значениях скорости звука: для образца, содержащего наночастицы серебра, $V_t \approx 1660 \text{ м/с}$; содержащего наночастицы меди, $V_t \approx 2260 \text{ м/с}$. В нашем случае наличие в спектре двух пиков со сдвигами $\nu_1 = 28$ и $\nu_2 = 82 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать, согласно данной модели, об образовании в исследованном образце двух групп сферических наночастиц Ag со средним диаметром 1.6 и 0.6 нм. Это предположение согласуется с результатами работы [6], где электронно-микроскопическими наблюдениями поперечных срезов образцов было показано, что в силикатном стекле при низкоэнергетической имплантации ионами металлов наблюдалось формирование двух локально разделённых по глубине образца слоёв, содержащих ансамбли наночастиц разного размера: более крупные расположены ближе к поверхности в пределах слоя 20 нм, более мелкие – дальше от поверхности на глубину до 50 нм. В случае высокоэнергетической имплантации ионов Cu^+ , энергия которых была существенно выше, чем у ионов Ag^+ , появление в рамановском спектре одиночного пика со сдвигом $\nu = 102 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии сферических наночастиц Cu со средним диаметром 0.6 нм, поскольку на профиль распределения имплантируемой примеси не накладывалось влияние близко расположенной поверхности.

После облучения исследуемых образцов наносекундными одиночными импульсами рубинового лазера с раз-

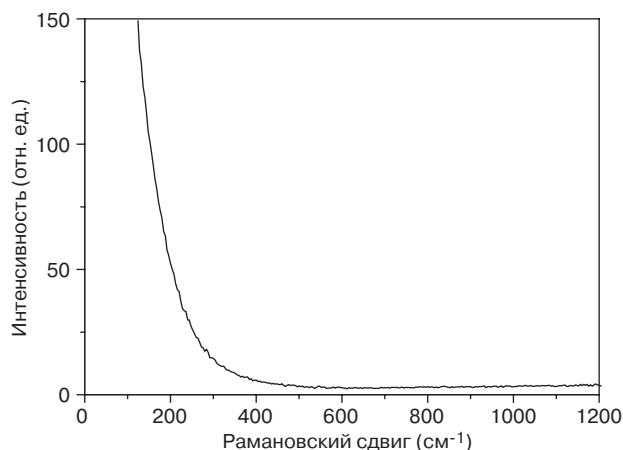


Рис. 1. Рамановский спектр подложки (SiO_2) и имплантированных образцов: $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ (60 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и $\text{SiO}_2\text{-Cu}^+$ (160 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре.

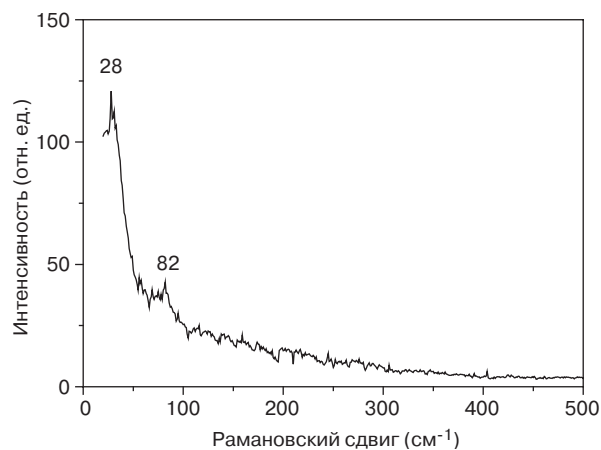


Рис. 2. Рамановский спектр $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ (60 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), зарегистрированный при $T = 77 \text{ К}$.

личной плотностью энергии произошло заметное изменение рамановских спектров, измеренных при температуре 77 К (рис. 3, 4). Вместо предполагаемого смещения линий (из-за уменьшения размеров наночастиц в результате отжига, как в случае с эксимерным лазером [4]) во всех случаях наблюдалось появление десятка и более узких рамановских пиков. При этом количество новых пиков и расстояние между ними в спектре образца, им-

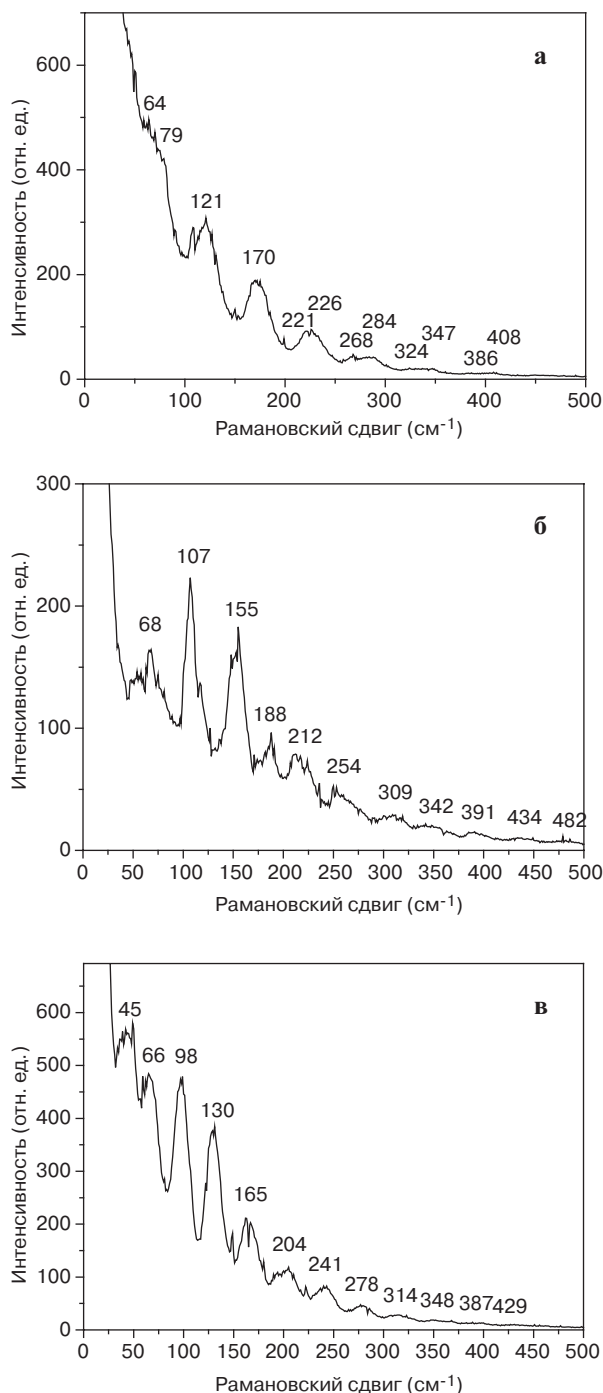


Рис. 3. Рамановский спектр $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ (60 кВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) после импульсного лазерного отжига: $\lambda = 694 \text{ нм}$, $\tau_u = 75 \text{ нс}$, плотность энергии в импульсе $W = 0.86 \text{ Дж/см}^2$ (а); $W = 0.95 \text{ Дж/см}^2$ (б); $W = 1.4 \text{ Дж/см}^2$ (в); $T = 77 \text{ К}$.

плантированного Ag^+ , зависят от плотности энергии в лазерном импульсе (рис. 3). В спектре образца, имплантированного Cu^+ , эффект наблюдался только при одном значении плотности энергии – 1 Дж/см^2 . Эти спектры, очевидно, не могут быть интерпретированы в соответствии с первоначальной моделью акустических колебаний в сферических МН, т.к. это означало бы образование нескольких групп МН, строго калиброванных по размеру, в результате взаимодействия с одним наносекундным лазерным импульсом. Вероятнее всего, здесь происходит трансформация формы частиц. Действительно, ранее в работе [5] с помощью атомно-силового микроскопа было установлено, что серебряные наночастицы в стекле в результате лазерного отжига уменьшаются в диаметре, но увеличивается их протяжённость вглубь образца, то есть вместо сферических частичек образуется нечто подобное одномерным квантовым проволокам. Если предположить, что в наблюдаемом случае может иметь место такая трансформация формы наночастиц в процессе облучения образцов лазерными импульсами, то для интерпретации регистрируемых низкочастотных пиков в спектре неупругого рассеяния можно использовать модель синфазных продольных колебаний в металлической струне нанометрового размера. Для этих целей при расчёте была использована классическая формула колебаний струны:

$$f = \frac{m}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2)$$

где f – частота колебаний (с^{-1}), E – модуль Юнга (дин/см^2), ρ – плотность (г/см^3), l – длина квантовой проволоки, m – порядок колебания (число узлов на длине квантовой проволоки). В рамановском спектре активны колебания, соответствующие нечётным значениям $m = 1, 3, 5, \dots$. Табличные значения коэффициентов для серебра и меди:

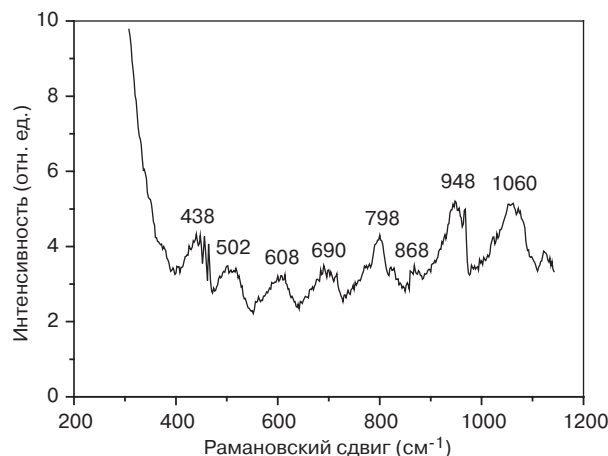


Рис. 4. Рамановский спектр $\text{SiO}_2\text{-Cu}^+$ (160 кВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) после импульсного лазерного отжига: $\lambda = 694 \text{ нм}$, $\tau_u = 50 \text{ нс}$, $W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$; $T = 77 \text{ К}$.

Таблица 1. Расчётные значения поперечных колебательных мод ν_{Ag} в серебряных нанопроволоках длиной $l_{Ag} = 2.5$ нм и экспериментальные значения рамановских сдвигов, зарегистрированные в образце SiO_2-Ag^+ (60 кВ, $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$) после лазерного отжига: $\lambda = 694$ нм, $\tau_u = 75$ нс, $W = 1.4$ Дж/см ^{2} (рис. 3с).

m	ν_{Ag} (см $^{-1}$), расчёт	ν (см $^{-1}$), эксперимент (рис. 3с)
1	18.57	—
3	55.7	45/66
5	92.85	98
7	130	130
9	167.13	163/167
11	204.27	204
13	241.41	241
15	278.5	278
17	315	314
19	352	348
21	389	387
23	427.1	429

$E_{Ag} = 8.27 \cdot 10^{11}$ дин/см ^{2} , $E_{Cu} = 12.98 \cdot 10^{11}$ дин/см ^{2} , $\rho_{Ag} = 10.5$ г/см ^{3} , $\rho_{Cu} = 8.92$ г/см ^{3} . В рамках этой модели наблюдаемые частотные сдвиги в рамановском спектре ν (см $^{-1}$) = f/c , где c – скорость света, соответствуют продольным колебательным модам серебряных и медных квантовых проволок длиной l и мы получили наилучшее совпадение с экспериментальными значениями рамановских сдвигов при длинах проволок $l_{Ag} = 2.5$ нм, $l_{Cu} = 1.38$ нм. Результаты расчёта представлены в таблицах 1 и 2. Наблюдается довольно хорошее совпадение экспериментальных рамановских сдвигов с частотами нечётных колебательных мод, для которых правила отбора активируют процесс рамановского рассеяния на одномерных наночастицах.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые был зарегистрирован эквидистантный спектр неупругого рассеяния света при температуре жидкого азота от наночастиц меди и серебра, сформированных в стеклянной подлож-

Таблица 2. Расчётные значения поперечных колебательных мод ν_{Cu} в медных нанопроволоках длиной $l_{Cu} = 1.38$ нм и экспериментальные значения рамановских сдвигов, зарегистрированные в образце SiO_2-Cu^+ (160 кВ, $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$) после лазерного отжига: $\lambda = 694$ нм, $\tau_u = 50$ нс, $W = 1.0$ Дж/см ^{2} (рис. 4).

m	ν_{Cu} (см $^{-1}$), расчёт	ν (см $^{-1}$), эксперимент (рис. 4)
1	46.08	—
3	138.24	—
5	230.4	—
7	322.6	—
9	414.78	438
11	506.9	502
13	599.1	608
15	691.3	690
17	783.5	798
19	875.6	868
21	967.8	948
23	1060	1060

ке ионной имплантацией с последующим лазерным отжигом. Колебательные моды наблюдаются с высоким разрешением, что позволяет проводить количественный анализ на основе существующих теоретических моделей для МН.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-97505) и Программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”.

Литература

1. Bimberg D. (ed.): Semiconductor nanostructures, p. 365. Berlin: Springer 2008.
2. Fuiji M., Nagareda T., Nayashi S., Yamamoto K.: Phys. Rev. B **44**(12), 6243 (1991)
3. Ferari M., Gonella F., Montagna M., Tosello C.: J. Appl. Phys. **79**(4), 2055 (1996)
4. Степанов А.Л.: ЖТФ **75**, вып. 3, 1–13 (2005)
5. Stepanov A.L., Hole D.E., Bukharaev A.A., Townsend P.D., Nurgazizov N.I.: Appl. Surf. Sci. **136**, 298–305 (1998)
6. Степанов А.Л., Чичков Б.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Файзрахманов И.А.: Письма в ЖТФ **34**, вып. 5, 7–14 (2008)

Влияние длинных торцевых алкильных заместителей на процессы переноса энергии в мезогенном аддукте европия (III)

Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, Г. М. Сафиуллин, И. Г. Галявиев, В. С. Лобков, Ю. Г. Галяметдинов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

На основе анализа спектров поглощения, спектров люминесценции и кинетики люминесценции показано, что в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ [DK – β -дикетон (1-(4-додецилоксифенил)-3-(4-гексадецилоксифенил)-пропан-1,3-дион), bpy_{17-17} – 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин] лиганд bpy_{17-17} активно участвует в процессах переноса энергии на ион Eu^{3+} . При этом основным механизмом возбуждения bpy_{17-17} является межлигандный перенос энергии от лигандов DK. Важно отметить, что межлигандный перенос возбуждения существенно снижает излучательные потери при переносе энергии от поглощающих лигандов DK на излучающий уровень иона Eu^{3+} .

Введение

Среди лантаноидов одним из наиболее эффективных излучателей в красной области спектра является трёхвалентный ион европия. На его основе синтезировано множество соединений [1], в которых световая энергия поглощается ближайшим окружением иона Eu^{3+} через присоединённые органические лиганды (хромофоры). Затем возбуждение внутримолекулярно передаётся иону Eu^{3+} и испускается в виде люминесценции. Среди координационных соединений европия (III) большой интерес со стороны исследователей вызвали аддукты трис (β -дикетонатов) европия (III) с основаниями Льюиса типа 2,2'-бипиридина, поскольку они демонстрируют высокую интенсивность люминесценции [2–4]. Согласно литературным данным [5], развитие процесса люминесценции в подобных соединениях происходит по следующей схеме. Лиганды, поглотив квант света, переходят сначала в возбуждённое синглетное состояние, а затем за счёт быстрой интеркомбинационной конверсии ($\sim 10^{-8}$ с) – в триплетное. Далее энергия возбуждения из триплетного состояния лигандов безызлучательно передаётся на $^5\text{D}_1$ -уровень иона Eu^{3+} , с которого происходит заселение $^5\text{D}_0$ -уровня за время порядка 10^{-6} с. И, наконец, за счёт излучательной и безызлучательной релаксации осуществляется переход с $^5\text{D}_0$ -уровня иона Eu^{3+} на подуровни основного терма $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$).

Обычно в аддуктах трис (β -дикетонатов) европия (III) лиганды (β -дикетоны) выступают в качестве основного хромофора [3, 4, 6]. Роль оснований Льюиса типа 2,2'-бипиридина сводится, главным образом, к замещению молекул воды во внутренней координационной сфере Eu^{3+} , что способствует увеличению интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} вследствие снижения безызлучательных потерь и стабилизации комплекса. Отметим, что, согласно работам [7–9], 2,2'-бипиридин поглощает УФ-свет и передаёт энергию иону Eu^{3+} . Одним из недостатков β -дикетонатных комплексов европия (III) являет-

ся низкая фото- и термическая стабильность [10–12]. Этот недостаток является существенным препятствием для их использования в оптоэлектронных устройствах.

Заметные преимущества имеют мезогенные аддукты трис (β -дикетонатов) европия (III), сочетающие в себе свойства жидких кристаллов вместе с монохроматической люминесценцией иона Eu^{3+} [13, 14]. Как известно из литературы, термотропные жидкие кристаллы при резком охлаждении могут стекловаться с сохранением упаковки мезофазы [15]: получаются не имеющие дефектов плёнки с равномерным и упорядоченным расположением молекул, в которых уменьшается влияние процессов самогашения люминесценции [16, 17], характерное для плёнок не жидкокристаллических комплексов лантаноидов. Ранее [18] нами были исследованы в диапазоне температур 77–348 К абсорбционные и эмиссионные свойства мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ [DK – β -дикетон (1-(4-додецилоксифенил)-3-(4-гексадецилоксифенил)-пропан-1,3-дион), bpy_{17-17} – 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин]. Было показано, что данное соединение характеризуется высокой химической термостабильностью, а приготовленная из него застеклованная плёнка демонстрирует высокую фотостабильность при $T = 300$ К. Целью данной работы является исследование при $T = 77$ К методами оптической спектроскопии особенностей переноса энергии от лигандов к иону Eu^{3+} в застеклованной плёнке $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Для определения роли лиганда bpy_{17-17} в процессе переноса энергии нами были дополнительно синтезированы и изучены люминесцентные свойства соединений $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Это позволило провести сравнительный анализ экспериментальных данных, который показал принципиальное значение роли лиганда bpy_{17-17} в процессе переноса энергии в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ от хромофора DK к иону Eu^{3+} .

Экспериментальная часть

Методика синтеза мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ приведена в работе [14]. Существенным отличием данного аддукта от описанных в литературе координационных соединений европия [1], является наличие у лигандов длинных торцевых алкильных заместителей, придающих ему жидкокристаллические свойства в области температур $T = 368\text{--}403\text{ K}$. Синтез мезогенного аддукта $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, немезогенных аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) и β -дикетонатов $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) проводился аналогично. Структурные формулы соединений показаны на рис. 1.

Мезогенные свойства аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) идентифицировались по данным поляризационной политермической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Аддукты $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ проявляют энантиотропный смектический А мезоморфизм и при охлаждении стеклуются с сохранением упаковки мезофазы. Для приготовления плёнок из мезогенных аддуктов Ln^{3+} порошки синтезированных соединений нагревались между двумя кварцевыми подложками до изотропного состояния ($T \sim 415\text{ K}$), далее нагрев прекращался и при достижении мезофазы ($T = 393\text{--}403\text{ K}$) резко охлаждались до комнатной температуры. Плёнки аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при охлаждении стекловались с сохранением полученной в мезофазе упаковки моле-

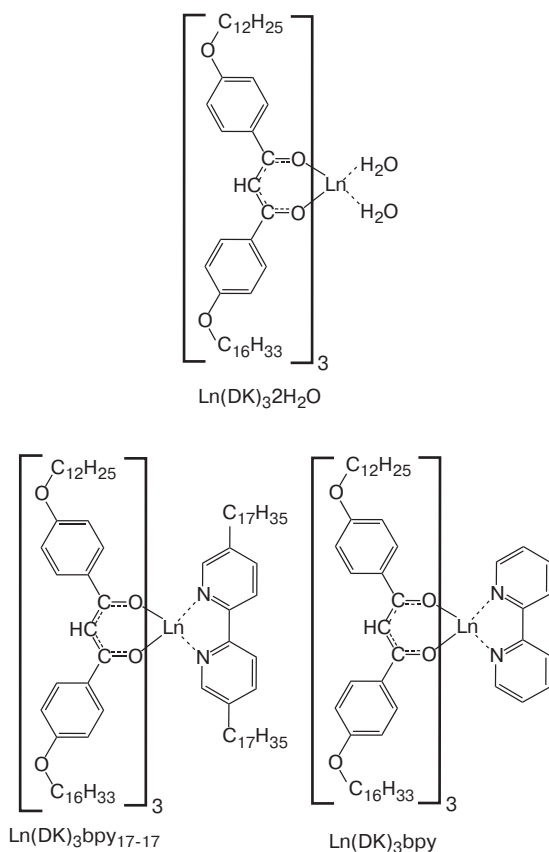


Рис. 1. Химические структуры комплексов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$).

кул. Для получения плёнок из немезогенных аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) и β -дикетонатов $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), порошки синтезированных соединений нагревались между двумя кварцевыми подложками до температуры изотропного расплава, а затем охлаждались до комнатной температуры. При охлаждении плёнки кристаллизовались.

Для исследования спектров поглощения, спектров люминесценции в микросекундном диапазоне и кинетики люминесценции была проведена модернизация оптического спектрометра, реализованного на базе стандартного монохроматора МДР-23 [19]. Схема модернизированного спектрометра приведена на рис. 2. Модернизация установки заключается в привязке управляющего компьютера посредством PCI-интерфейсной платы к исполнительным элементам и датчикам сигнала оптического спектрометра. Преимуществом блок-схемы, показанной на рис. 2, в отличие от схемы, приведённой в работе [19], является более высокая надёжность и функциональность системы за счёт уменьшения количества внешних блоков спектрометра. Кроме того, усовершенствована система управления шаговым двигателем монохроматора МДР-23. Спектры можно регистрировать как в сторону увеличения длины волны, так и в сторону уменьшения длины волны с возможностью управления скоростью вращения шаговым двигателем монохроматора, т.е. можно управлять временем регистрации спек-

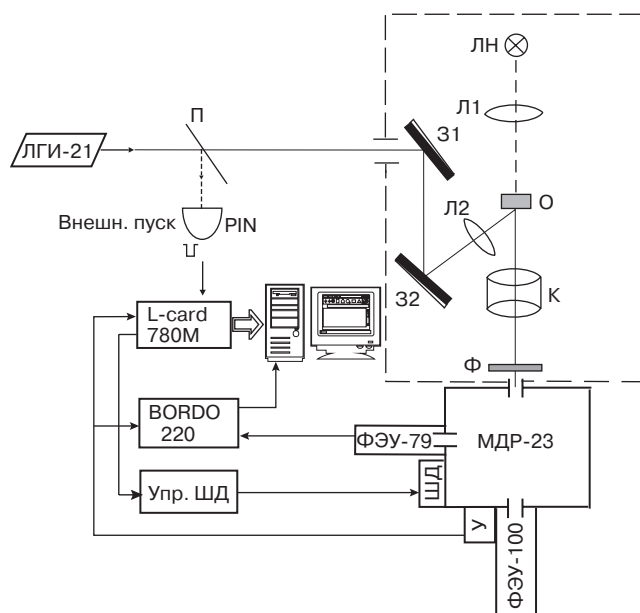


Рис. 2. Блок-схема модернизированного спектрометра ЛГИ-21 – импульсный азотный лазер; П – светораспределительная кварцевая пластинка; PIN – кремниевый PIN-диод; ЛН – дейтериевая лампа ДДС-30; З1 и З2 – зеркала; О – образец; Л1 – фокусирующая кварцевая линза; Л2 – фокусирующая цилиндрическая кварцевая линза; К – конденсор; Ф – цветной оптический светофильтр МДР-23 – монохроматор; ШД – шаговый двигатель; Упр. ШД – устройство управления шаговым двигателем; ФЭУ-79 и ФЭУ-100 – фотоэлектронные умножители; У – предусилитель сигнала; BORDO 220 – цифровой осциллографический блок; L-780M – универсальная плата ввода-вывода (АЦП/ЦАП).

ров. Минимальный шаг для регистрации спектров составляет 0.01 нм.

Источником возбуждения для проведения люминесцентных экспериментов служит импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны 337.1 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов – 50 Гц). Оптический сигнал интенсивности люминесценции, преобразованный на ФЭУ-100 в электрический сигнал и далее усиленный на предусилителе ФЭУ-100 (время интегрирования 2 мкс) и масштабном усилителе интерфейсной PCI-платы L-780M (фирма L-Card, г. Москва), оцифровывается с микросекундным временным разрешением на аналого-цифровом преобразователе (АЦП) L-780M (максимальная частота преобразования – 400 кГц, разрядность – 14 бит). С помощью этого же блока осуществляется управление спектрометром от компьютера.

Для регистрации кинетики люминесценции образцов с сильным сигналом и разрешением в наносекундном диапазоне, используется двухканальный цифровой осциллографический блок BORDO 220 (фирма Аурис, г. Минск), конструктивно выполненный в виде PCI-интерфейсной платы (максимальная полоса пропускания входного тракта – 150 МГц, разрядность АЦП – 10 бит) в сочетании с ФЭУ-79 без предварительного усилителя сигнала. Для регистрации кинетики люминесценции образцов с более слабым сигналом, но с разрешением в микросекундном диапазоне, используется BORDO 220 в сочетании с ФЭУ-100, оснащённым предварительным усилителем сигнала.

Для проведения абсорбционных экспериментов применяется приставка, включающая дейтериевую лампу

ДДС-30 (спектральный диапазон 200–350 нм) и лампы накаливания ОП-33 (спектральный диапазон 340–2500 нм).

Для проведения экспериментов при температуре жидкого азота ($T = 77$ К) используется криостат с увиолевыми вставками.

Изучение спектров стационарной люминесценции при возбуждении на разных длинах волн проведено при помощи спектрометра, реализованного на базе двух модернизированных стандартных монохроматоров МДР-2, МДР-12 (рис. 3).

В качестве источника возбуждения используется ксеноновая лампа ДКсЭл-1000. Фотоприёмником служит ФЭУ-79, оснащённый предварительным усилителем сигнала.

При регистрации спектров люминесценции для селективного возбуждения образца на разных длинах волн монохроматором МДР-2 из спектра ксеноновой лампы выделяется полоса с заданной длиной волны в максимуме интенсивности. Ширина полосы определяется шириной щелей монохроматора. В качестве сканирующего монохроматора выступает монохроматор МДР-12. Таким образом, монохроматор МДР-2 выполняет функцию узкополосного селективного фильтра, а регистрация спектра люминесценции проводится на сканирующем монохроматоре МДР-12.

Сигнал интенсивности люминесценции, преобразованный на ФЭУ-79 в электрический сигнал и далее усиленный на усилителе ФЭУ-79 и усилителе интерфейсного блока L-783, оцифровывается на АЦП интерфейсного блока L-783. С помощью этого же блока осуществляется управление спектрометром от компьютера.

Поскольку сигнал люминесценции при таком возбуждении довольно слабый, используется методика синхронного детектирования. Для этого сигнал люминесценции модулируется механическим прерывателем светового потока, расположенным перед входной щелью МДР-12. Синхронное детектирование и интегрирование сигнала с соответствующими настройками фазы опорного сигнала, области интегрирования и т.п. осуществляется программно. При обработке получаемого сигнала используется быстрое Фурье-преобразование с выделением первой гармоники, соответствующей частоте опорного сигнала.

Для управления спектрометрами на языке программирования Delphi разработано универсальное программное обеспечение, позволяющее производить регистрацию различных спектров, обработку и хранение в базе данных стандартного приложения Microsoft Office Access.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 показаны спектры поглощения плёнок Br_{17-17} , $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{Br}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{Br}_{17-17}$ при $T = 77$ К. Поскольку длина волны лазера (337.1 нм) попадает в край крыла спектра поглощения чистого лиганда Br_{17-17} , однозначный вывод об эффективном участии данного лиганда в поглощении света сделать нельзя.

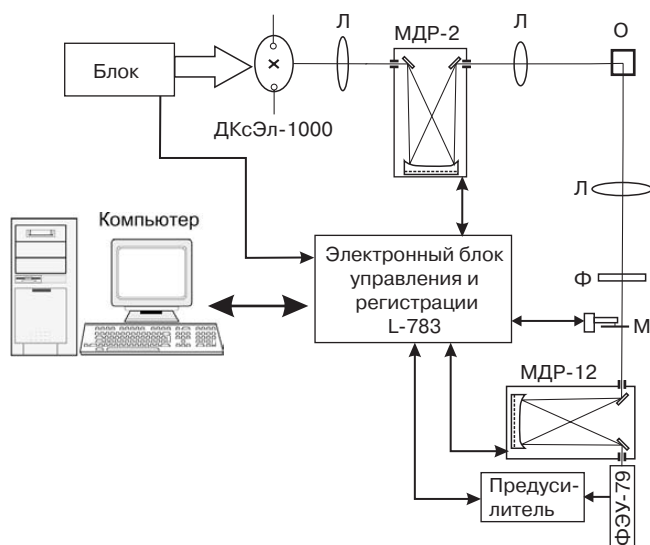


Рис. 3. Оптическая схема спектрометра стационарных спектров люминесценции. Л – фокусирующие кварцевые линзы; О – образец; Ф – стеклянный фильтр; М – механический модулятор светового потока (10–1000 Гц); МДР-2 – монохроматор для возбуждения; МДР-12 – регистрирующий монохроматор; ФЭУ-79 – фотозлектронный умножитель; ДКсЭл-1000 – ксеноновая дуговая лампа сверхвысокого давления; L-783 – интерфейсная PCI-плата.

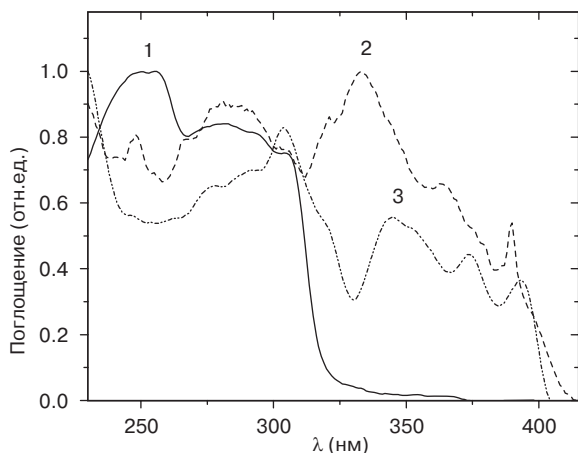


Рис. 4. Спектры поглощения плёнок bpy_{17-17} (1), $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (2) и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (3).

На рис. 5 приведены спектры люминесценции комплексов $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при $T = 77$ К. В спектре люминесценции застеклованной плёнки $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ преобладают узкие полосы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) и $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$). Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 611.5 нм обусловлена переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, который ответственен за красную люминесценцию комплекса. Слабые эмиссионные полосы в области 527, 534, 558, 580, 593, 652 и 701 нм соответствуют $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ переходам. Сопоставление излучательных линий Eu^{3+} с соответствующими переходами производилось по энергетической структуре $4f^6$ -электронных конфигураций иона Eu^{3+} в кристаллах EuCl_3 [20]. В спектре люминесценции закристаллизованных плёнок $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, помимо переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), наблюдаются широкие полосы излучения лигандов DK в области 450 нм.

Анализ спада кинетических кривых люминесценции, приведённый далее, основан на экспоненциальном раз-

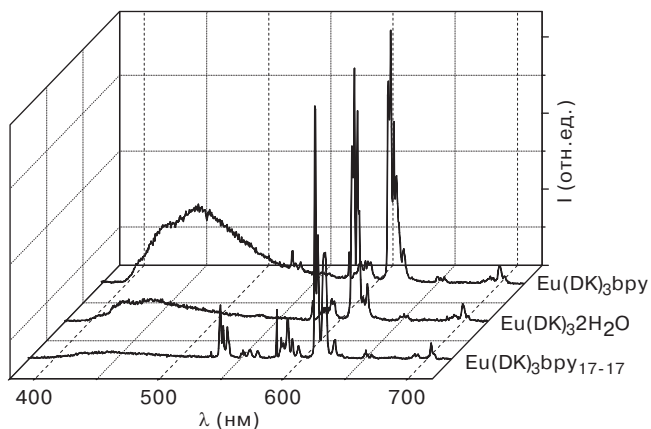


Рис. 5. Спектры люминесценции плёнок комплексов Eu^{3+} .

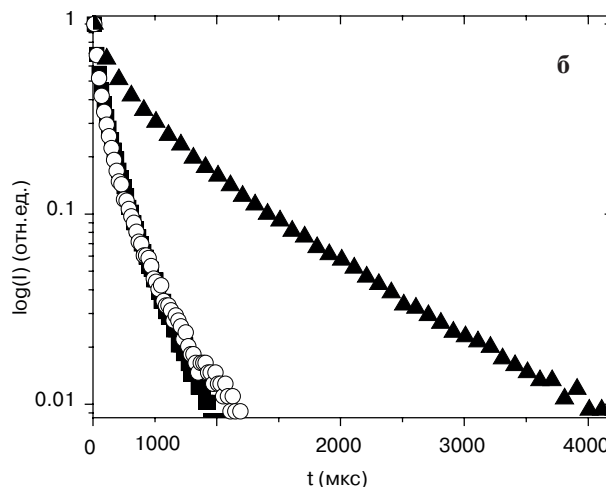
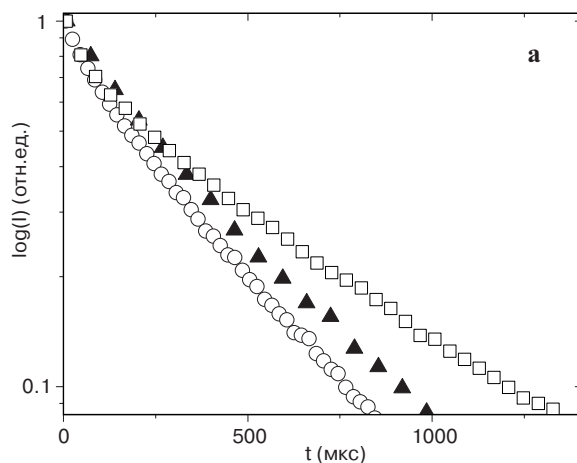


Рис. 6. а Кинетические кривые люминесценции, соответствующие переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, для плёнок $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (○), $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (▲) и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (□). б Кинетические кривые люминесценции для плёнок $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (■), $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (○) и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (▲).

ложению $f(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i)$ с числом слагаемых $n = 2, 3$ в зависимости от критерия согласия χ^2 . Данное ограничение используемого нами ряда для аппроксимации экспериментальных данных вызвано тем, что увеличение числа слагаемых $n > 3$ не приводит к существенному уменьшению критерия согласия χ^2 .

Кинетика люминесценции, соответствующая переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, приведена на рис. 6а. Она имеет спад, который наиболее точно описывается экспоненциальным разложением с $n = 3$ и параметрами, представленными в таблице 1.

Для сравнительного анализа особенностей внутри-молекулярного переноса энергии в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ были исследованы фотофизические свойства комплексов $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$. Кинетические кривые люминесценции перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ этих соединений (рис. 6а) имеют спад, который описывается приведённым выше разложением, содержащим $n = 2$ слагаемых (параметры см. в таблице 1). Заметим, что для в-дикетоната $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ в плёнке [21] наблюдается анало-

Таблица 1. Параметры затухания $f(t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-t/\tau_i)$ кинетики люминесценции соединений $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$.

Соединение	A_1	τ_1 (мкс)	A_2	τ_2 (мкс)	A_3	τ_3 (мкс)	Критерий согласия $\chi^2 (10^{-6})$
$\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.13	42.3	0.26	162.3	0.63	407.8	3.3
	0.27	85.3	0.73	382.3	—	—	4.5
$\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$	0.27	149.1	0.36	435.7	0.36	435.8	30.0
	0.27	149.1	0.73	435.7	—	—	30.0
$\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$	0.16	21.9	0.29	148.1	0.62	650.5	2.4
	0.33	99.5	0.66	625.3	—	—	6.5
$\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.46	13.8	0.52	72.8	0.33	244.3	2.0
	0.53	32.2	0.65	187.1	—	—	20.0
$\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$	0.56	20.9	0.52	89.2	0.19	338.0	3.6
	0.78	36.3	0.4	214.4	—	—	20.0
$\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$	0.28	52.8	0.4	290.4	0.37	1049.9	1.8
	0.48	134.7	0.51	866.0	—	—	20.0

гичный характер затухания люминесценции перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Для определения особенностей переноса энергии в лигандном окружении соединений $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ нами были исследованы люминесцентные свойства комплексов $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. В данных соединениях эмиссионный уровень иона Gd^{3+} расположен намного выше нижнего триплетного уровня лигандов и поэтому не может быть им накачен [22], что позволяет изучить люминесцентные свойства лигандного окружения. Для соединений $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ кинетические кривые люминесценции эмиссионных полос с максимумами на 554, 504 и 490 нм, соответственно, (рис. 6б) характеризуются экспоненциальным разложением с параметром $n = 3$.

Анализ параметров кинетических кривых люминесценции, приведённых в таблице 1, позволяет нам сделать следующие выводы. Немоноэкспоненциальный характер затухания люминесценции соединений $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в субмиллисекундном диапазоне указывает на то, что перенос энергии с лигандов DK на ион Eu^{3+} не соответствует рассматриваемой в литературе традиционной схеме [5].

Замещение молекул воды лигандом bpy в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ практически не оказывает влияния на процессы переноса энергии. На основании этого мы полагаем, что лиганд bpy не участвует в процессах переноса энергии в соединении $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, что согласуется с литературными данными [3, 6].

Однако замещение молекул воды лигандом bpy_{17-17} в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ значительно увеличивает время затухания люминесценции. Учитывая то, что затухание триплетного уровня лигандов DK в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ происходит за время порядка 300 мкс, мы считаем, что слагаемое экспоненциального затуха-

ния с характерным временем $\tau_3 = 1068$ мкс в комплексе $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ связано с процессом фосфоресценции с триплетного уровня лиганда bpy_{17-17} . При этом “быстрые” составляющие экспоненциальных спадов с параметрами $\tau_1 = 54.2$ и $\tau_2 = 299.7$ мкс связаны с затуханием триплетного уровня лигандов DK. Соответственно, увеличение времени затухания люминесценции в комплексе $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, по сравнению с комплексами $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, мы также связываем с участием лиганда bpy_{17-17} в процессе накачки иона Eu^{3+} .

Мы рассматриваем две возможности возбуждения лиганда bpy_{17-17} в мезогенных аддуктах $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Спектр поглощения на рис. 4 показывает, что чистый bpy_{17-17} практически не поглощает свет на длине волны лазера 337.1 нм. Известно, что окружение хромофора в соединении (например, наличие сопряжённых π -связей) может оказывать сильное возмущение, что приводит к сдвигу спектра поглощения хромофора в красную область [23]. Первый механизм допускает, что в комплексе возмущение ближайшего окружения приводит к сдвигу полосы поглощения хромофора bpy_{17-17} в красную область, в результате чего он может возбуждаться на длине волны лазера 337.1 нм. В этом случае в комплексе существуют разные хромофоры, что обуславливает сложный характер затухания кинетики люминесценции перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Второй механизм реализуется, если существует межлигандный перенос энергии, когда лиганд bpy_{17-17} возбуждается за счёт частичного тушения лигандов DK. В этом случае в комплексах световую энергию главным образом поглощают лиганды DK, и характер спектра люминесценции комплекса $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ не будет существенно зависеть от длины волны лазерного возбуждения.

Поскольку спектры поглощения лигандов DK и bpy_{17-17} перекрываются лишь частично, можно подобрать длину волны возбуждения, когда поглощать будут только лиганды DK. Соответственно, возбуждение только ли-

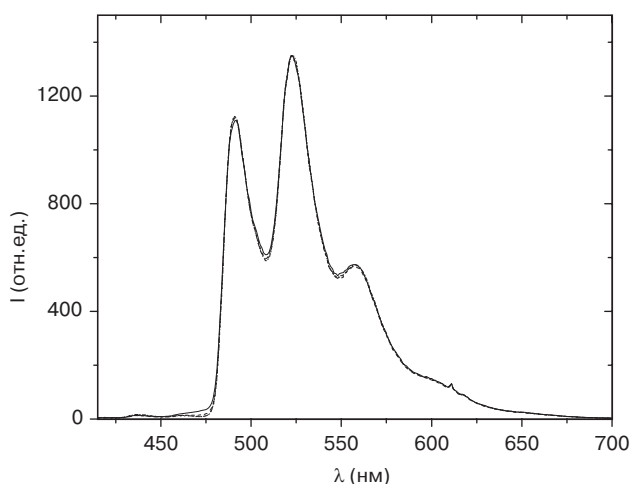


Рис. 7. Стационарные спектры люминесценции застеклованной плёнки $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при возбуждении на разных длинах волн: сплошная линия – 276 нм, штрих – 305 нм, пунктир – 337 нм, штрих-пунктир – 392 нм.

гандов DK или одновременно лигандов DK и bpy_{17-17} должно отразиться на характере стационарного спектра флуоресценции комплекса $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$.

На рис. 7 представлены стационарные спектры люминесценции застеклованной плёнки мезогенного аддукта $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при возбуждении на разных длинах волн. Важно отметить, что возбуждение на длине волны 276 нм попадает в полосу поглощения обоих лигандов DK и bpy_{17-17} . Возбуждение на длине волны 392 нм попадает в полосу поглощения только лигандов DK и гарантированно находится вдали от полосы поглощения лиганда bpy_{17-17} . Хорошо видно, что стационарный спектр люминесценции практически не зависит от длины волны светового возбуждения. Это обстоятельство позволяет сделать выбор в пользу второго механизма, когда главными хромофорами являются лиганды DK и реализуется перенос энергии от лигандов DK к лиганду bpy_{17-17} . Заметим, что поглощение излучения лигандом bpy_{17-17} на длине волны 276 нм не оказывает заметного влияния на процессы переноса энергии в комплексе $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Мы полагаем, это связано с тем, что поглощательная способность лиганда bpy_{17-17} много меньше таковой лигандов DK. Следует также учитывать, что комплекс состоит из трёх лигандов DK и одного лиганда bpy_{17-17} .

Мы обращаем внимание на то, что в спектрах люминесценции плёнок аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и β -дикетоната $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) в области 450 нм присутствует полоса излучения лигандов DK. При этом в спектре люминесценции мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (рис. 5) лигандного излучения не наблюдается. Данное обстоятельство также может быть объяснено частичным переносом энергии с лигандов DK на лиганд bpy_{17-17} , что приводит к подавлению люминесценции в области 450 нм и более эффективному переносу энергии на ион Eu^{3+} .

Заключение

Основная цель представленных исследований состоит в выяснении роли лиганда bpy_{17-17} в процессах накачки иона Eu^{3+} в застеклованной плёнке мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Для изучения особенностей переноса энергии в данном соединении дополнительно синтезированы и изучены β -дикетонаты $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), аддукты $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) и мезогенный аддукт $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$.

На основании сравнительного анализа люминесцентных свойств данных соединений установлено, что, в отличие от комплексов $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ имеется дополнительный накачивающий ион Eu^{3+} канал. Мы связываем данный канал с переносом энергии от лиганда bpy_{17-17} к иону Eu^{3+} . В работе [9] показано, что 2,2'-бипиридин в крипате $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ выступает в качестве антенны и накачивает ион Eu^{3+} . Согласно этой работе, время затухания люминесценции $^5\text{D}_0$ -уровня иона Eu^{3+} при $T = 77 \text{ K}$ составляет 810 мкс. Эта величина близка к нашим результатам 650 мкс. Проведённые исследования показали, что в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ свет поглощается, главным образом, лигандами DK, затем энергия передаётся иону Eu^{3+} и лиганду bpy_{17-17} , который, в свою очередь, также накачивает ион Eu^{3+} .

Важно отметить, что структура соединения $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ отличается от таковой соединения $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ наличием длинных торцевых алкильных заместителей. На наш взгляд, это обстоятельство является главной причиной значительной разницы люминесцентных свойств этих соединений. А именно, лиганд bpy_{17-17} , в отличие от лиганда bpy , участвует в процессах переноса энергии. Мы считаем, что роль алкильных заместителей заключается в том, что длинные торцевые цепочки дополнительно упорядочивают молекулы комплекса $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ в застеклованной плёнке, что открывает возможность для эффективного переноса энергии между лигандами ближайших соседей.

Подчёркнём, что высокоэффективный перенос энергии от хромофора DK к иону Eu^{3+} является важным свойством полученного нами соединения. Наряду с тем, что мезогенный аддукт $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ обладает жидкокристаллическими свойствами и высокой фотостабильностью, мы оцениваем данное соединение как перспективный материал для оптоэлектроники.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-4531.2008.2), грантов РФФИ (№ 06-02-16491, № 08-03-00900-а, № 07-03-12163-офи).

Литература

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.: Успехи химии **74**, № 12, 1193–1215 (2005)

2. de Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F.: *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165–195 (2000)
3. Niyama E., Brito H.F., Cremona M., Teotonio E.E.S., Reyes R., Brito G.E.S., Felinto M.C.F.C.: *Spectrochim. Acta A* **61**, 2643–2649 (2005)
4. Binnemans K.: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Gschneidner Jr. K.A., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K., eds.), pp. 107–272. Amsterdam: Elsevier 2005.
5. Bhaumik M.L., Nugent L.J.: *J. Chem. Phys.* **43**, 1680–1687 (1965)
6. Stanimirov S.S., Hadjichristov G.B., Petkov I.K.: *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy* **67**, no. 5, 1326–1332 (2007)
7. Mukkala V.M., Kankare J.: *Helv. Chim. Acta* **75**, 1578–1592 (1992)
8. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M.: *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201–228 (1993)
9. Alpha B., Ballardini R., Balzani V., Lehn J.-M., Perathoner S., Sabbatini N.: *Photochem. Photobiol.* **52**, 299–306 (1990)
10. Gameiro C.G., da Silva Jr. E.F., Alves Jr. S., de Sa G.F., Santa-Cruz P.A.: *J. Alloys Comp.* **323–324**, 820–823 (2001)
11. Liu H.-G., Lee Y.-I., Park S., Jang K., Kim S.S.: *J. Luminescence* **110**, 11–16 (2004)
12. Nockemann P., Beurer E., Driesen K., Van Deun R., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K.: *Chem. Commun.* **34**, 4354–4256 (2005)
13. Galyametdinov Yu.G., Malykhina L.V., Haase W., Driesen K., Binnemans K.: *Liq. Cryst.* **29**, no. 12, 1581–1584 (2002)
14. Князев А.А., Лобков В.С., Галяметдинов Ю.Г.: *Изв. АН. Сер. физ.* № 4, 904–905 (2004)
15. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П.: *Успехи химии* **58**, № 12, 1971–2010 (1989)
16. Felinto M.C.F.C., Tomiyama C.S., Brito H.F., Teotonio E.E.S., Malta O.L.: *J. Solid State Chem.* **171**, 189–194 (2003)
17. Wang L.H., Wang W., Zhang W.G., Kang E.T., Huang W.: *Chem. Mater.* **12**, 2212–2218 (2000)
18. Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Князев А.А., Джабаров В.И., Лобков В.С., Салихов К.М., Галяметдинов Ю.Г.: *Оптика и спектроскопия* **104**, № 6, 939–945 (2008)
19. Лапаев Д.В., Сафиуллин Г.М., Лобков В.С., Салихов К.М., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.: *Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2003. Ежегодник*, с. 31. Казань: ФизтехПресс 2004.
20. Золин В.Ф., Коренева Л.Г.: *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. М.: Наука 1983. 335 с.
21. Liu H., Park S., Jang K., Feng X.-S., Kim C., Seo H.-J., Lee Y.-I.: *J. Luminescence* **106**, 47–55 (2004)
22. Sager W.F.: *J. Phys. Chem.* **69**, 1092–1100 (1965)
23. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королёв Ф.А., Лёвшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р.: *Методы спектрального анализа* (Лёвшин В.Л., ред.). М.: МГУ 1962. 511 с.

Многомодовая квантовая память на фотонном эхе в среде с продольным “неоднородным” уширением линии

С. А. Моисеев, Н. М. Арсланов

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Предложена многомодовая оптическая квантовая память на фотонном эхе в системе атомов с “продольным” неоднородным уширением, которое управляется приложением внешнего градиента электрического (магнитного) поля. Развита теоретический подход, позволяющий описывать динамику взаимодействия светового поля и атомов, учитывая влияние неоднородного уширения и фазовой релаксации атомной системы. Проведены оценки квантовой эффективности и F-точности (fidelity) квантовой памяти и проанализированы несколько новых схем её реализации для многомодовых полей. Продемонстрированы способы достижения высокой эффективности в селективных манипуляциях многомодовыми световыми модами за счёт выбора оптимальных параметров их взаимодействия со средой.

Введение

Развитие квантовой информатики стимулировало появление новых направлений в квантовой оптике [1, 2], одним из которых является оптическая квантовая память (КП). Оптическая КП позволяет достичь большего понимания взаимодействия слабых и интенсивных квантовых световых полей с веществом и находит многочисленные приложения в квантовой информатике, что вызывает быстрый рост исследований в этой области [2–19]. Большой прогресс в оптической КП был достигнут при использовании когерентных многоатомных (КМА) систем, в которых эффективное взаимодействие между фотоном и резонансными атомами увеличивается как $\sim N^{1/2}g$ (g – константа взаимодействия между фотоном и атомом, N – число атомов) [3–6]. Исторически первые две схемы КП на КМА-системах использовали известное нерезонансное рамановское взаимодействие [3, 4] и электромагнитно-индуцированную прозрачность в трёхуровневой системе атомов [5]. Недавно такие схемы стали успешно использоваться в экспериментах с классическими [7, 8] и квантовыми [9, 10, 19] световыми полями. Эффект фотонного эха (ФЭ) в новой модификации также был предложен для реализации оптической КП в атомных газах [6, 11], а затем распространён на различные атомные системы в твёрдом теле [12–16], что открыло новые возможности для КП [20–23].

Техника КП на ФЭ (КПФЭ) основана на использовании полного поглощения сигнального светового импульса в оптически плотной системе резонансных атомов. Общая временная диаграмма взаимодействия световых полей с трёхуровневой системой атомов приведена на рис. 1. Вовлечение слабо распадающегося атомного уровня 3 с помощью записывающего (W) и считывающего (R) лазерных π -импульсов открывает возможности увеличения времени хранения информации в среде, а также осуществления различных квантовых манипуляций с

квантовыми состояниями света. Восстановление светового поля из среды осуществляется через контролируемую дефазировку атомной когерентности посредством инверсии неоднородно уширенной резонансной линии в момент времени $\tilde{t}$ на рис. 1 (Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening – CRIB-процедура), когда частотная расстройка j -го атома на переходе 1–2 меняется на противоположную $\Delta_j^{\text{out}} \rightarrow -\Delta_j^{\text{in}}$, что приводит к излучению сигнала эха. В экспериментальных работах [15, 24–25] была достигнута рекордная квантовая эффективность в 45%, используя КПФЭ в геометрии прямого излучения сигнала эха в атомной системе с “продольным” неоднородным уширением линии (где частотная расстройка атома определяется пространственной координатой атома $\Delta_j = \chi z_j$).

В настоящей работе мы представляем детальный теоретический анализ схемы эксперимента [15, 25], учитывая влияние фазовой релаксации в системе атомов (T_2) и величины неоднородного уширения атомной системы. Проведённое исследование позволило нам найти область значений параметров импульсов и среды, при которых эффективность и F-точность (fidelity) восстановления сигнального поля может значительно возрасти. Используя разработанный подход, мы обобщаем рассмотренную

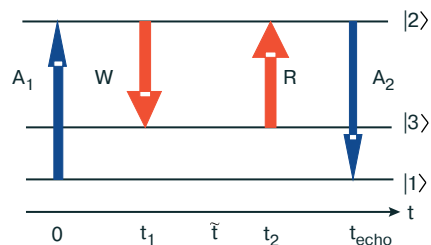


Рис. 1. Атомные уровни энергии и временная схема КПФЭ. A_1 – сигнальный импульс; W, R – записывающие и считывающие лазерные импульсы; A_2 – эхо-импульс.

схему КПФЭ на случай долговременной записи и считывания многомодовых (например, многоимпульсных) световых полей, обсуждаем основные свойства предложенных схем многомодовой ФЭКП и демонстрируем их специфические свойства при выполнении селективных манипуляций со световыми модами.

Основные уравнения

Следуя схеме КПФЭ на рис. 1 [26], мы вначале рассматриваем эволюцию взаимодействия сигнального светового импульса и системы атомов, полагая, что атомы равномерно заполняют область пространства с линейными размерами L вдоль координаты z распространения световых полей; $-L/2 \leq z \leq L/2$. Предполагая малую импульсную площадь светового импульса, мы пренебрегаем населённостью возбуждения атомных уровней 2 и, переходя к коллективным атомным операторам

$$\hat{r}_{nm}(t, z) = i(n_0 S)^{-1/2} \sum_j \hat{S}_{nm}^j(t) \delta(z - z_j), \text{ где}$$

$$\hat{S}_{nm}^j = |n\rangle_{jj}\langle m| - \text{атомные операторы,}$$

$$\hat{A}_{in}(t, z) = g_0(n_0 S)^{1/2} \hat{E}_{in}(t, z), \text{ где}$$

$$\hat{E}_{in}(t, z) - \text{оператор огибающей светового поля,}$$

после использования квантового усреднения

$$r_{mn}(\tau, z) = \langle \hat{r}_{mn}(\tau, z) \rangle,$$

$$A_{in}^*(\tau, z) = \langle \hat{A}_{in}^*(\tau, z) \rangle,$$

$$A_{in}(\tau, z) = \langle \hat{A}_{in}(\tau, z) \rangle,$$

находим следующую систему уравнений Максвелла-Блоха в переменных $\tau = t - z/c$ и $z' = z$:

$$\frac{\partial}{\partial z} A_{in}(\tau, z) = \beta(z) r_{12}(\tau, z), \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} r_{12}(\tau, z) = (i\chi z - \gamma_{21}) r_{12}(\tau, z) - A_{in}(\tau, z), \quad (2)$$

где учтено $\langle \exp[-i \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \delta\omega(\tau)] \rangle = \exp[-\gamma_{21}(\tau_1 - \tau_2)]$, γ_{mn} – константа фазовой релаксации атомного перехода $|m\rangle \leftrightarrow |n\rangle$, $\beta(z) = \pi n_0(z) S |g_0|^2 / c$, $n_0(z) = S^{-1} \sum_j \delta(z - z_j)$ – атомная плотность, $r_{12}(\tau, z)$ описывает поляризацию атомной среды, $\alpha = 2\beta/\gamma_{21}$ – коэффициент резонансного поглощения, $\beta(z) = \beta$ и $n_0(z) = n_0$ при $-L/2 \leq z \leq L/2$.

Сложность системы уравнений (1) и (2) обусловлена наличием пространственной неоднородности в спектральных свойствах среды и фазовой релаксации атомов, которые оказывают определяющее влияние на пространственные особенности распространения и поглощения света в среде. Принимая во внимание, что до взаимодействия атомы находились на основном уровне 1, и используя преобразование Фурье

$$A_n(\tau; z) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(\tau - \tau_0)] \tilde{A}_n(\omega, z),$$

мы находим решение уравнений (1) и (2) [26]:

$$A_1(\tau; z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(\tau - \tau_0)] \times \left(\frac{\omega + \chi z_0 + i\gamma_{21}}{\omega + \chi z + i\gamma_{21}} \right)^{i\beta/\chi} \tilde{A}_1(\omega, z_0), \quad (3)$$

$$r_{12}(\tau; z) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(\tau - \tau_0)] \times \left(\frac{\omega + \chi z_0 + i\gamma_{21}}{\omega + \chi z + i\gamma_{21}} \right)^{i\beta/\chi} \tilde{A}_1(\omega, z_0), \quad (4)$$

где $A_1(\tau, z = z_0 = -L/2) \equiv A_{in}(\tau)$ и $\tilde{A}_1(\omega, z_0)$ – световое поле на входе в среду и его спектр. Ниже мы предполагаем, что неоднородное уширение атомных частот больше спектральной ширины падающего поля $\Delta_n = \chi L \gg \delta\omega_r$.

Решение (3) описывает эволюцию сигнального импульса, испытывающего поглощение в области пространства ($|z| \leq \delta\omega_r/\chi$), где спектр светового поля $\delta\omega_r$ попадает в резонанс с атомными частотами. Однако, как показывает детальный анализ (3) и (4), процесс поглощения света не останавливается после вылета светового импульса из области резонанса с атомами, а динамика атомной когерентности некоторое дополнительное время продолжает оставаться возмущённой благодаря взаимодействию с резонансным полем. При достаточно большой задержке T записывающего короткого W-импульса $t_1 > \delta t + T$ (δt – длительность сигнального импульса, $t_1 \gg L/c$, $\delta t_{WR} \Delta_n \ll \pi$, δt_{WR} – длительность W- и R-импульсов), мы учитываем, что этот π -импульс, распространяясь вдоль волнового вектора K_1 , полностью переносит оптическое возбуждение атомов с уровня 2 на долгоживущий уровень 3.

Стадия восстановления света содержит инверсию атомной расстройки в момент времени $\tilde{t}$ ($\Delta_j(t > \tilde{t}) = -\Delta_j(t < \tilde{t})$ т.е. $\chi z_j \rightarrow -\chi z_j$ и подачу считывающего R-импульса в момент времени $t = t_2$ в ту же область среды $|z| \leq \delta\omega_r/\chi$ и с таким же направлением ($K_2 = K_1$), что и W-импульс. После воздействия R-импульса мы восстанавливаем атомную когерентность на оптическом резонансном переходе 1–2:

$$r_{12}(\tau_2; z) = -\exp[-i(\omega_{31} - i\gamma_{31})(t_2 - t_1) + i(\phi_2 - \phi_1)] r_{12}(\tau_1; z), \quad (5)$$

где $\tau_2 = t_2 - z/c$, фактор $-\exp[i(\phi_2 - \phi_1)]$ обусловлен воздействием двух лазерных π -импульсов с фазами ϕ_1 и ϕ_2 ,

появление множителя $\exp[-i(\omega_{31} - i\gamma_{31})(t_2 - t_1)]$ вызвано набегом фазы и релаксацией на переходе 1–3 за время памяти.

Дальнейшая эволюция светового поля $A_2(t, z)$ и атомной когерентности определяется системой уравнений

$$\frac{\partial}{\partial z} A_2(\tau, z) = \beta r_{12}(\tau, z), \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} r_{12}(\tau, z) = -(i\chi z + \gamma_{21})r_{12}(\tau, z) - A_2(\tau, z), \quad (7)$$

с начальными условиями при $\tau = \tau_2$: $A_2(\tau_2, z) \cong 0$ и атомной когерентности в виде (5). Решая (6) и (7) аналогично стадии поглощения, находим решение для Фурье-спектра светового поля $A_2(\tau > \tau_2; z)$:

$$\tilde{A}_2(\omega, z) = -i\beta \int_{z_0}^z dz' \frac{(\chi z' - \omega - i\gamma_{21})^{i\beta/\chi}}{(\chi z' - \omega - i\gamma_{21})^{1+i\beta/\chi}} r_{12}(\tau_2; z'). \quad (8)$$

Учитывая $\chi L \gg \delta\omega_p$, γ в интегрировании (8), находим поле на выходе из среды:

$$\begin{aligned} A_2(\tau, L/2) = & -\frac{2\pi\chi}{\beta} \left(\frac{\exp[-\pi\beta/(2\chi)]}{\Gamma[i\beta/\chi]} \right)^2 \Gamma_R(\tau - \tau_2; t_{21}) \\ & \times A_{in}(\tau_2 + \tau_1 - \tau; -L/2) \\ & \times \exp[-i\omega_{31}(\tau_2 - \tau_1) + i(\phi_2 - \phi_1) \\ & + i\delta\Phi^z(\tau + \tau_m - \tau_2)], \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Gamma_R(\tau - \tau_2; t_{21}) = \exp[-2\gamma_{21}(\tau - \tau_2) - \gamma_{31}(\tau_2 - \tau_1)]$ описывает влияние фазовой релаксации; $\Gamma[i\beta/\chi]$ – гамма-функция; $t_{21} = \tau_2 - \tau_1$, $\tau_m = 2\beta/(\chi^2 L)$ – малый временной интервал, который, однако, растёт с увеличением оптической плотности среды ($\beta/\chi \gg 1$); $\delta\Phi^z(\tau - \tau_2) = 2(\beta/\chi) \times \ln[\chi L(\tau - \tau_2)/2]$ – дополнительная фазовая модуляция (см. ниже). Как видно из уравнения (11), эхо-сигнал $A_2(\tau, L/2)$ излучается в момент времени $\tau_{echo} = \tau_1 + \tau_2$ в виде время-обращённой копии сигнального импульса.

Решения (8) и (9) получены для произвольной оптической плотности $\sim 2\pi\beta/\chi$ среды и обобщают результат работы [27] учитывая влияние фазовой релаксации атомов, что принципиально для понимания квантовой эффективности КПФЭ. При этом (8) также позволяет проводить анализ фазовой модуляции сигнала эха, которая описывается функцией $\delta\Phi^z(\tau + \tau_m - \tau_2)$, учитывая конечную величину неоднородного уширения линии. Для достаточно малой длительности сигнального импульса, по сравнению со временем взаимодействия $\delta\tau/t_1 \ll 1$, функцию $\delta\Phi^z(\tau + \tau_m - \tau_2)$ можно разложить около времени излучения t_{echo} эхо-сигнала:

$$\begin{aligned} \exp(i\delta\Phi^z(\tau + \tau_m - \tau_2)) = & \exp(i[\delta\Phi_1^z + \delta\omega_e^z(\tau - \tau_{echo}) \\ & + \delta\Phi_3^z(\tau)]), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\delta\Phi_1^z = 2(\beta/\chi) \ln[\chi L(\tau_{echo} + \tau_\beta - \tau_2)/2]$ – постоянный фазовый сдвиг, $\delta\omega_e^z = 2(\beta/\chi)/(\tau_{echo} + \tau_\beta - \tau_2)$ – частотный сдвиг сигнала эха, $\delta\Phi_3^z(\tau)$ – нелинейная фазовая модуляция, определяющая “чирпирование” частоты эхо-сигнала. Анализ чирпирования частоты, приведённый в [26], показывает, что фазовая модуляция $\delta\Phi_3^z(\tau)$ может оказывать негативное влияние на F-точность восстановления состояния сигнального поля. Фазовая модуляция подавляется для достаточно коротких импульсов сигнального поля ($\delta t/t_1 < 0.1$), однако уменьшение длительности импульса сопровождается уширением спектра, который не может превосходить неоднородного уширения линии при высокой эффективности квантовой памяти. Поэтому поиск оптимальной стратегии достижения высокой точности работы КП ниже рассматривается более детально. Мы ожидаем, что нелинейная модуляция фазы может приводить и к положительным эффектам, которые могут использоваться в реализации квантовых манипуляций с исходными состояниями света, что обсуждается нами в [28].

Эффективность восстановления эхо-импульса

Важные свойства КПФЭ содержатся в поведении интенсивности эхо-импульса:

$$\begin{aligned} I_2(\tau, L/2) = & |A_2(\tau; z = L/2)|^2 = \exp[-4\gamma_{21}(\tau - \tau_2) - 2\gamma_{31}t_{21}] \\ & \times f(\pi\beta/\chi) |A_{in}(\tau_2 + \tau_1 - \tau; z_0)|^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где множитель $f(\pi\beta/\chi) = [1 - \exp(-2\pi\beta/\chi)]^2$ характеризует эффективность сохранения и восстановления энергии сигнального поля, обусловленную влиянием конеч-

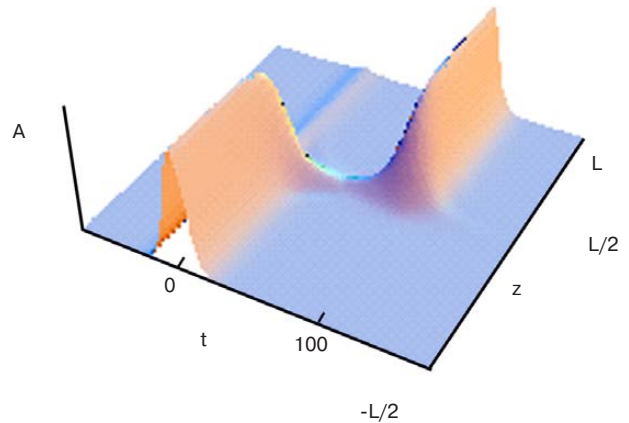


Рис. 2. Сохранение и восстановление сигнального поля с площадью импульса 18° . Знак градиента изменяется при $\tilde{\tau} = 50$: $\Delta(\tau < \tilde{\tau}) = \chi z$, $\Delta(\tau > \tilde{\tau}) = -\chi z$, $\pi\beta/\chi = \pi$.

ной оптической плотности на резонансном переходе 1–2. Второй множитель $\exp[-4\gamma_{21}(\tau - \tau_2) - 2\gamma_{31}t_{21}]$ описывает влияние релаксации на эхо-сигнал.

На рис. 2 представлен численный расчёт стадии взаимодействия сигнального импульса со средой и последующего излучения эха [26, 29]. На рис. 2 видно частичное прохождение сигнального импульса и также то, что влёт светового импульса в участок среды с резонансными атомами (в нашем случае вблизи $z \approx 0$) приводит к зарождению стоячего светового поля. Стоячее поле постепенно ослабевает на временном интервале $0 < \tau \leq 50$, что мы связываем с уменьшением размера пространственной области сфазированности атомной когерентности ($\Delta z \approx \pi\tau/\chi$). Однако, стоячее поле вновь усиливается внутри такого же интервала времени $50 \leq \tau \leq 100$, а затем исчезает вместе с излучением сигнала эха из этой области пространства в момент времени $\tau = \tau_{\text{echo}} \approx 100$. Возникновение и эволюция стоячего светового поля обусловлено возбуждением локально однородной атомной поляризации, которая относительно медленно меняется во времени по сравнению с длительностью сигнального поля благодаря слабой локальной дефазировки и фазировки атомов. Можно сделать вывод, что управление фазировкой атомной поляризации до момента излучения сигнала эха ($\tau < \tau_{\text{echo}}$) может увеличить время существования стоячего поля в среде. Мы полагаем, что подобный когерентный контроль стоячего поля представляет интерес для новых манипуляций с состояниями поля в среде и усиления его нелинейного взаимодействия с другими слабыми полями или атомами.

Высокая эффективность КП достигается при оптической плотности $2\pi\beta/\chi \geq 3$ (первое наблюдение этого эффекта в численных экспериментах обнаружено в работе [29]). Предполагая слабое влияние релаксации атомной когерентности ($\gamma_{31}t_{21} \rightarrow 0$) и задаваясь минимальной точностью восстановления энергии света f_0 , мы находим условие для оптической плотности $\beta/\chi > -(2\pi)^{-1} \ln(1 - \sqrt{f_0})$.

Это выражение можно выразить, используя оптическую плотность $\alpha L = (2\beta/\gamma_{21})L$ среды с однородно уширенным оптическим переходом $\alpha L \geq -10(\pi\gamma_{21}T_1)^{-1} \times \ln(1 - \sqrt{f_0})$, где мы предположили $\delta\omega_t/\chi L \approx 0.2$ в соответствии с выводом аналитического решения в (9). Учитывая реальную ширину спектра сигнального поля, можно уменьшить длину среды $L \approx (2 \div 3)\delta\omega_t/\chi$ для оптимизации параметров реального эксперимента. В этом случае мы находим, что для достижения эффективности КПФЭ $f > f_0 = 0.8$ необходимо иметь достаточно высокую оптическую плотность $\alpha L \geq 7.156/(\gamma_{21}T_1)$.

Используя решение в (11), мы оценили квантовую эффективность $E^{\text{int}} = \int_{t_2}^{\infty} dt I_2(t) / \int_{-\infty}^{\infty} dt I_1(t)$ для двух типов огибающей сигнального поля: $\sim \cosh^{-1}(t/\delta t_1)$ с длительностью импульса $\delta t_{\text{cosh}} = 2T_1 \ln(2 + \sqrt{3})$ и гауссова импульса $\sim \exp(-t^2/2\delta t_1^2)$ с $\delta t_{\text{exp}} = 2\delta t_1 \sqrt{2 \ln 2}$. Для последнего случая при $4t_1/T_1 \gg 1$ квантовая эффективность принимает вид

$$E_{\text{exp}}^{\text{int}} \cong \exp(-4\gamma_{21}\delta t_1(t_1/\delta t_1 - \gamma_{21}\delta t_1) - 2\gamma_{31}t_{21}) f(\pi\beta/\chi). \quad (12)$$

Предполагая $2\pi\gamma_{21}T_1 \ll 1$, мы находим, что эффективность восстановления ограничена экспоненциальным фактором $\exp(-4\gamma_{21}t_1)$ аналогично хорошо известному поведению фотонного и спинового эха. Отметим, что найденное решение позволяет найти соотношения для длительности импульсов $\delta t_{\text{exp}}(\delta t_{\text{ch}})$ и времени задержки t_1 , когда квантовая эффективность может быть больше любой наперёд заданной величины $f_0 < 1$. В работе [26] построены карты поведения квантовой эффективности для различных длительностей сигнального импульса и скорости фазовой релаксации.

Ф-Точность восстановления сигнального поля

Используя аналитическое решение (9), мы исследовали фазовое детектирование эхо-импульса. Учитывая, что эхо-импульс $A_2(t)$ имеет обращённую во времени форму относительно входного импульса $A_1(t)$, можно показать, что фазовое детектирование характеризует F-точность восстановления отдельного фотонного импульса как:

$$F(\beta/\chi; \gamma_{21}T_1, t_1/T_1) = \left| \int_{t_2}^{\infty} dt A_1(-t) \exp(-i\delta\Phi_1^x - i\delta\omega_e^x(t - t_{\text{echo}})) A_2(t) / \int_{-\infty}^{\infty} dt I_1(t) \right|^2, \quad (13)$$

где мы также учли постоянную фазу $\delta\Phi_1^x$ и частотный сдвиг $\delta\omega_e^x$ поля эхо-сигнала.

F-точность сильно зависит не только от оптической плотности β/χ , но и от времени взаимодействия (как t_1/T_1), неоднородного уширения $T_1\chi L$ в единицах спектральной ширины сигнального импульса, а также от скорости фазовой релаксации γ_{21} (см. рис. 3). Если фазовая релакса-

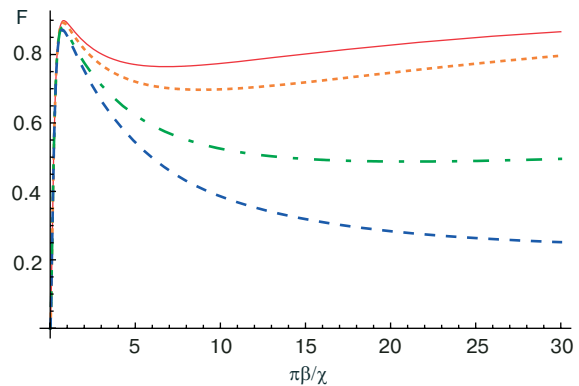


Рис. 3. F-точность как функция оптической плотности $\pi\beta/\chi$ для различных значений неоднородного уширения в единицах спектральной ширины сигнального импульса (малое время взаимодействия: $t_1/T_1 = 2$): непрерывная линия – $T_1\chi L = 8$; малая штриховая линия – $T_1\chi L = 10$; штрих-пунктирная линия – $T_1\chi L = 20$; штриховая линия – $T_1\chi L = 50$.

ция приводит к обычному экспоненциальному спаду сигнала эха, то другие параметры нелинейным образом влияют на малых временах взаимодействия $t_1/T_1 < 4$ через нелинейную фазовую модуляцию $\delta\Phi_3^z(\tau)$ эха. Было обнаружено существование двух областей характерного поведения F-точности. Первая область имеет место при малом неоднородном уширении $T_1\chi L < 10$, где F-точность достигает максимума при оптической плотности $\beta/\chi \approx 0.6-0.8$ и затем спадает до минимума при $\beta/\chi \approx 8$. Дальнейший рост β/χ увеличивает F-точность почти до 1 благодаря подавлению нелинейной фазовой модуляции. Во второй области ($T_1\chi L > 20$) F-точность также достигает максимума вблизи $\beta/\chi \approx 0.6-0.8$, однако затем монотонно спадает при $\beta/\chi > 8$. Следует отметить, что увеличение времени взаимодействия $t_1/T_1 > 4$ всегда подавляет нелинейную фазовую модуляцию эха и приводит к росту F-точности. Неожиданным является то, что увеличение неоднородного уширения $T_1\chi L$ может уменьшать F-точность даже при достаточно больших t_1/T_1 , что обусловлено нелинейным поведением фазовой модуляции сигнала эха. Таким образом, выбор оптимальных параметров времени взаимодействия для достижения высокой F-точности не является очевидным из-за свойств фазовой модуляции сигнала эха. В то же время, из проведенного нами исследования следует, что рассмотренная схема КПФЭ позволяет достигать F-точности больше, чем 0.8 при соответствующих параметрах взаимодействия.

Многомодовая КПФЭ

Для увеличения информационной плотности КП и реализации квантовых алгоритмов необходимо иметь возможность эффективно сохранять и селективно манипулировать многомодовыми световыми полями. Существуют работы, посвященные реализации многомодовой КПФЭ [22–23]. Ниже, следуя [30] и используя проведенный анализ КПФЭ в твердом теле, мы рассматриваем новые возможные схемы, интересные для реализации селективной многомодовой КП.

Допустим, что падающее сигнальное световое поле содержит N световых мод (импульсов) в общем случае имеющих различные несущие частоты ω_n :

$$A_{in}(\tau, z = -L/2) = \sum_{n=1}^N A_{n,in}(\omega_n, t - t_{n,0}; -L/2), \quad (14)$$

где $t_{n,0}$ – время прихода n -й световой моды (см. рис. 4). Первая схема КПФЭ для работы с многочастотными многомодовыми полями представлена на рис. 5. Световые моды падающего сигнального поля (для времени $t < t_1$) представлены импульсами, отличающимися временной формой и цветом. Предполагается наличие такой достаточно большой величины неоднородного уширения χL , что, в соответствии с решением (4) (см. также аналитическое решение для атомной поляризации в [26]), каж-

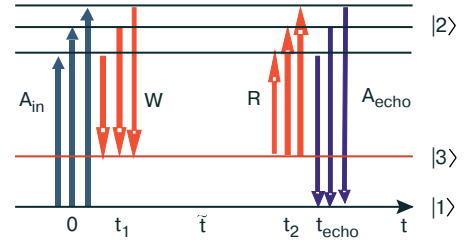


Рис. 4. Синие стрелки A_{in} соответствуют входным световым импульсам (модам); красные стрелки – записывающие (W) и считывающие (R) лазерные импульсы, соответствующие различным модам; синие стрелки A_{echo} – эхо-импульсы.

дая n -я мода света возбуждает свою область пространства с долгоживущей атомной когерентностью с продольными координатами $-L/2 < [\omega_n - (1/2)\delta\omega_n]/\chi < z_n \leq [\omega_n + (1/2)\delta\omega_n]/\chi < L/2$, определяемые спектром моды ($\delta\omega_n$ – ширина спектра n -й моды). Отметим, что сигнальные и записывающие W_n - и R_n -лазерные импульсы различных мод в общем случае могут подаваться в произвольный момент времени, если их спектры не перекрываются друг с другом ($\omega_{32}^{(n)}(\delta\omega_n) \neq \omega_{32}^{(n')}(\delta\omega_{n'})$), при этом внутри одной пары W_n - и R_n -импульсов направления распространения остаются одинаковыми.

При использовании поперечной геометрии записи и считывании информации возможна подача контролирующих импульсов непосредственно в разные области среды с координатами z_n , как это представлено на рис. 5. Отметим, что в данной схеме считывания все эхо-импульсы излучаются вдоль z -направления, хотя возможно излучение эхо-сигналов и в обратном направлении, что накладывает ограничения на спектр атомной системы и требует выбора более сложной геометрии распространения контролирующих лазерных импульсов [11–12]. Отметим, что в силу пространственной селективности КПФЭ, можно обеспечить кодировку считывания записанной информации о n -й сигнальной моде, используя для каждой из них различные направления распространения контролирующих (W_n , R_n -) световых полей. Ограничение на количество записываемых мод в данной схеме КПФЭ определяется количеством узких резонансных линий, которые можно сформировать внутри неод-

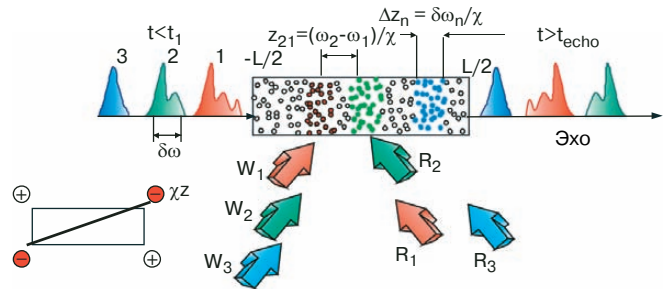


Рис. 5. Пространственная схема многомодовой квантовой памяти. Разные частотные моды и сигналы эха обозначены формой импульсов, записывающие и считывающие W_n - и R_n -импульсы обозначены стрелками.

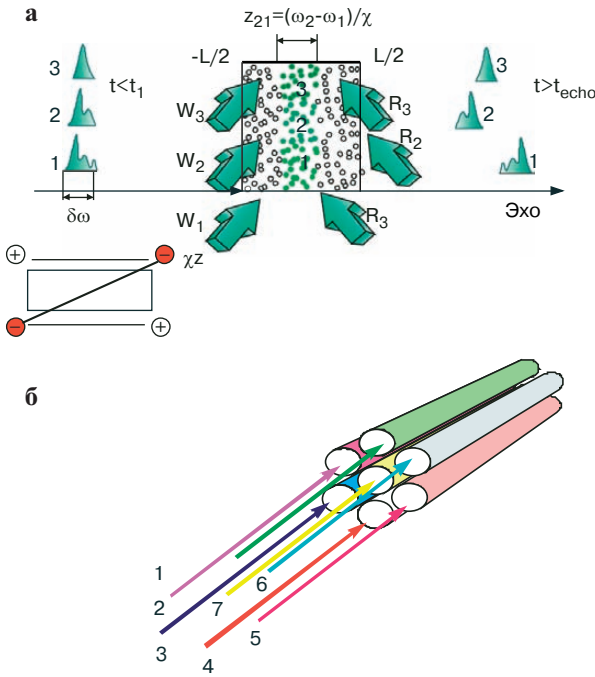


Рис. 6. а Каждая световая мода записывается в соседней области пространства среды в форме тонкой пластины и может характеризоваться своей несущей частотой (своим частотным сдвигом во внешнем градиенте). **б** Здесь отдельная мода посылается в своё оптическое волокно, к которому подведены независимые электроды для контроля неоднородного уширения.

нородно уширенного контура и их оптической плотностью.

Вторая схема изображена на рис. 6а, где световые моды, имеющие одинаковую частоту, характеризуются различной поперечной координатой. Такая схема интересна в практической реализации из-за ограниченной оптической плотности атомного перехода, а также благодаря сходству с известными технологиями записи информации на CD-, DVD- и Blu-Ray-дисках. При этом, для повышения плотности записи пространственно близких мод, можно использовать различную величину внешнего градиента электрического поля. Другой вариант реализации данной схемы представлен на рис. 6б, где каждая световая мода имеет отдельный вход с поперечным размером в несколько длин волн. Многомодовость в КПФЭ реализуется за счёт использования многоячеечной поперечной структуры атомной среды и возможности контролируемого сдвига частоты атомов во внешнем поле при работе с каждой модой.

На рис. 7 представлен третий вариант многомодовой КПФЭ, где представлены временные моды сигнального поля (с одинаковой поперечной структурой и несущей частотой). Подобные световые моды нашли приложение в квантовых коммуникациях однофотонными полями [31] и продолжают исследоваться в задачах КПФЭ [32–33]. На рис. 7 кодирование временных мод осуществляется включением дополнительного электрического поля, имеющего различную постоянную величину для каждой из

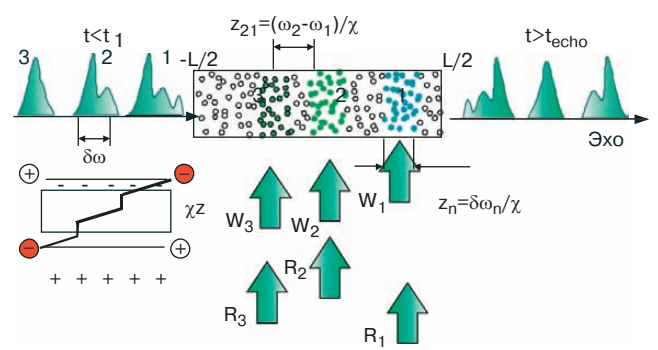


Рис. 7. Временные моды взаимодействуют с атомами при различном дополнительном сдвиге Штарка. Контролирующие лазерные импульсы W_n и R_n действуют на различные атомы в поперечной геометрии.

мод (см. вставку на рис. 7) и её контролирующих (W_n -, R_n -) лазерных полей во время их взаимодействия с атомами. В этом случае различный дополнительный штарковский сдвиг $\Delta\nu_n$ атомных частот приводит к записи каждой из световых мод в разные участки среды, что обеспечивает селективность записи и считывания. В остальном данная схема работает аналогично схеме 1. Использование временных мод в схеме рис. 7 интересно также тем, что контролирующие (W_n -, R_n -) лазерные импульсы могут перекрываться во времени друг с другом в среде и селективность КПФЭ реализуется лишь за счёт использования внешних контролирующих электрических или магнитных полей.

Количественные оценки качества работы рассмотренных многомодовых схем КПФЭ можно получить путём непосредственного использования полученных выше соотношений для квантовой эффективности одной моды, имеющей в рассмотренных выше схемах одни и те же пространственно-временные и частотные характеристики. Сравнительный анализ предложенных схем и возможности увеличения их информационной ёмкости являются предметом дальнейших исследований.

Заключение

Заканчивая анализ возможных схем многомодовой КПФЭ с продольным неоднородным уширением, отметим, что данные схемы можно использовать во многих циклах записи и считывания информации, при этом квантовая эффективность конечного состояния является прямым произведением всех циклов. Интересным является то, что общее выражение для нелинейной фазовой модуляции выходного сигнала принимает вид

$$\delta\Phi_{\Sigma}^M(\tau) = \sum_{m=1}^M \delta\Phi^{\chi_m}[\pm(\tau - \tau_m)], \quad (15)$$

где знаки $\pm(\tau - \tau_m)$ и τ_m зависят от процедуры переключения градиента и временного интервала m -го цикла

КПФЭ. То есть, используя много циклов, можно управлять фазовым chirпированием световых мод поля и добиваться увеличения F-точности при использовании нескольких циклов. Выяснение более детальных свойств такого контроля требуют дальнейших исследований. Также отметим, что предложенные схемы КПФЭ интересны для реализации квантовых алгоритмов [28], где, для ускорения их выполнимости, перспективными выглядят любые парные комбинации из рассмотренных выше многомодовых схем увеличения плотности записи квантовой информации. Наконец, обнаруженное нами возбуждение стоячего (нераспространяющего в среде) светового поля при взаимодействии сигнального импульса света и при генерации сигнала эха является интересным эффектом, перспективным для поиска возможностей усиления слабых нелинейных взаимодействий фотонов в веществе, необходимых для реализации таких квантовых алгоритмов, как контролируемое отрицание.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 08-07-00449).

Литература

- Nielsen M.A., Chuang I.L.: Quantum computation and quantum information. Cambridge: Cambridge Univ. Press 2000. 435 p.
- Cirac J.I., Zoller P., Kimble H.J., Mabuchi H.: Phys. Rev. Lett. **78**, 3221 (1997)
- Duan L.M., Cirac J.I., Zoller P., Polzik E.S.: Phys. Rev. Lett. **85**, 5643 (2000)
- Kuzmich A., Polzik E.S.: Phys. Rev. Lett. **85**, 5639 (2000)
- Fleischhauer M., Lukin M.D.: Phys. Rev. Lett. **84**, 5094 (2000)
- Moiseev S.A., Kröll S.: Phys. Rev. Lett. **87**, 173601 (2001)
- Liu C., Dutton Z., Behroozi C.H., Hau L.V.: Nature **409**, 490 (2001)
- Philips D.F., Fleischhauer A., Mair A., Walsworth R.L.: Phys. Rev. Lett. **86**, 783 (2001)
- Eisaman M.D., Andre A., Massou F., Fleischhauer M., Zibrov A.S., Lukin M.D.: Nature **438**, 837 (2005); Chaneliere T., Matsukevich D., Jenkins S.D., Lan S.-Y., Kennedy T.A.B., Kuzmich A.: Nature **438**, 833 (2005)
- Choi K.S., Deng H., Laurat J., Kimble H.J.: arXiv: 0712.3571v2 [quant-ph]
- Moiseev S.A.: Opt. and Spectroscopy **94**, 788 (2003); J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 3877 (2007)
- Moiseev S.A., Tarasov V.F., Ham B.S.: J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. **5**, S 497 (2003)
- Alexander A.L., Longdell J.J., Sellars M.J.: Proc. ACOFT/AOS, 0-731505222-9 (2004)
- Nilsson M., Kröll S.: Opt. Commun. **247**, 292 (2005)
- Alexander A.L., Longdell J.J., Sellars M.J., Manson N.B.: Phys. Rev. Lett. **96**, 043602 (2006)
- Kraus B., Tittel W., Gisin N., Nilsson M., Kröll S., Cirac J.I.: Phys. Rev. A **73**, 020302(R) (2006)
- Kalachev A., Kröll S.: Phys. Rev. A **74**, 023814 (2006)
- Novikova I., Gorshkov A.V., Phillips D.F., Sørensen A.S., Lukin M.D., Walsworth R.L.: Phys. Rev. Lett. **98**, 243602 (2007)
- Appel J., Figueroa E., Korystov D., Lobino M., Lvovsky A.I.: Phys. Rev. Lett. **100**, 093602 (2008)
- Hétet G., Hosseini M., Sparkes B.M., Oblak D., Lam P.K., Buchler B.C.: Opt. Lett. **33**, 2323 (2008)
- Moiseev S.A., Tittel W.: 0812.1730v1 [quant-ph]
- de Riedmatten H., Afzelius M., Staudt M.U., Simon C., Gisin N.: Nature **446**, 773 (2008)
- Nunn J., Reim K., Lee K.C., Lorenz V.O., Sussman B.J., Walmsley I.A., Jaksch D.: Phys. Rev. Lett. **101**, 260502 (2008)
- Alexander A.L., Longdell J.J., Sellars M.J., Manson N.B.: J. Luminescence **127**, 94 (2007)
- Hétet G., Longdell J.J., Alexander A.L., Lam P.K., Sellars M.J.: Phys. Rev. Lett. **100**, 023601 (2008)
- Moiseev S.A., Arslanov N.M.: Phys. Rev. A **78**, 023803 (2008)
- Hétet G., Longdell J.J., Sellars M.J., Lam P.K., Buchler B.C.: arXiv: 0801.3860 v1 [quant-ph]
- Арсланов Н.М., Аблаев Ф.М., Васильев А.В., Моисеев С.А.: Реализация квантового алгоритма "MODm" на основе использования квантовой памяти на фотонном эхе (готовится к печати)
- Sai'dasheva I.S., Arslanov N.M., Moiseev S.A.: Int. Optical Congress "Optics XXI – Fundamental Problems of Optics", p. 137. St.-Petersburg: Institute of the precision mechanic and optics 2006.
- Moiseev S.A., Arslanov N.M. in: Сб. тр. 2 Междунар. науч. школы "Наука и инновации 2007" (ISS "SI-2007"), с. 8. Йошкар-Ола: МарГУ 2007.
- Gisin N., Ribordy G., Tittel W., Zbinden H.: Rev. Mod. Phys. **74**, 145 (2002)
- Gisin N., Moiseev S.A., Simon C.: Phys. Rev. A **76**, 014302 (2007)
- Moiseev S.A., Tittel W.: Quantum compression (готовится к печати)

Низкочастотное неупругое рассеяние света на электронных возбуждениях в облучённом электронами NaCl

Е. И. Штырков, А. Е. Климовицкий, Н. В. Курбатова

Отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Исследовано низкочастотное неупругое рассеяние в облучённых быстрыми электронами образцах NaCl, содержащих наноразмерные металлические коллоиды. Результаты указывают на то, что характер обратной температурной зависимости интенсивности этого рассеяния может быть объяснён возбуждением точечных дефектов (F-центров с низкой концентрацией), генерируемых в процессе облучения образцов быстрыми электронами. В области низких температур (30–50 K) наблюдалась конкуренция различных вкладов в неупругое рассеяние из-за процессов возбуждения на флуктуациях зарядовой плотности (электронное одночастичное и плазмонное возбуждения). При повышении температуры выше 200 K обнаружено увеличение вклада электронного одночастичного рассеяния от высокотемпературной невырожденной разреженной плазмы дебаевского типа.

Введение

Интерес к щёлочно-галогидным кристаллам (в частности, к NaCl) вызван тем, что при окрашивании их аддитивным либо электролитическим способом внутри кристаллической решётки образуются наноразмерные металлические коллоиды Na. Свойства материалов с наноразмерными структурами часто существенно отличаются от свойств объёмных образцов. Эти необычные свойства основаны на квантово-размерных эффектах при захвате электронов и дырок, а также фононов в малых объёмах [1]. Взаимодействие между захваченными электронами или фононами и их окружением приводит к возникновению таких оптических свойств и процессов, как сильная фото- и электролюминесценция в видимом оптическом диапазоне в квантовых проволоках пористого кремния, квантовый эффект Холла, большая нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка, а также ряда нелинейных оптических эффектов [2]. Всё это весьма перспективно для практических целей, в частности, для производства новых приборов микро- и оптоэлектроники. С другой стороны, не менее важно исследовать физические процессы, лежащие в основе квантово-размерных эффектов. Эти свойства исследуются во многих лабораториях (см. [2, 3]) с помощью ряда оптических методов, включая рамановскую спектроскопию. При рамановском рассеянии допированных, аддитивно или электролитически окрашенных щёлочно-галогидных кристаллов были обнаружены характерные линии, отличные от тех, которые наблюдались в идеальных кристаллах NaCl [4–6]. Эти линии наблюдались в пределах фононного спектра первого порядка, и их появление было вызвано нарушением

правил отбора из-за наличия дефектов. При облучении каменной соли электронами также возникают дефекты, которые могут активировать рамановское рассеяние. Рамановская спектроскопия была применена ранее авторами этой работы для исследования наноразмерных коллоидов в щёлочно-галогидных кристаллах с примесями NaCl:KBF₄ и NaCl:K, которые были сформированы при облучении образцов быстрыми электронами (порядка МэВ) [7–9]. Работа проводилась в рамках совместного проекта КФТИ–Университет Гронингена (Гронинген, Нидерланды) “Приготовление и изучение новых квазиодномерных материалов”. Впервые в спектрах были обнаружены три новых пика: 330, 550 [7] и 3580 см⁻¹ [9], но уже за пределами однофононного спектра исходной матрицы. Эти пики в сильно легированных образцах NaCl:KBF₄ и NaCl:KCl были отнесены к возбуждениям электронов, захваченных в нанопроволоках Na. Однако до сих пор оставалась неисследованной низкочастотная область таких спектров рассеяния, где электронные возбуждения также должны играть важную роль. Подобно рассеянию на примесях в полупроводниках [10], непрерывный спектр между 10 и 50 см⁻¹ для образцов NaCl, облучённых быстрыми электронами [9], может относиться к возбуждениям F-, M- и X-центров и других комплексов [11, 12]. Вблизи нулевой частоты возможны несколько конкурирующих процессов рассеяния, обусловленных электронным возбуждением. В настоящей работе была поставлена цель детально изучить именно эту низкочастотную часть рамановского спектра облучённых электронами кристаллов каменной соли с примесями в зависимости от длины волны возбуждающего излучения, степени его поляризации и температуры, при которой проводился эксперимент.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры сильно дефектных образцов $\text{NaCl}:\text{KBF}_4$ и $\text{NaCl}:\text{K}$, бомбардированных быстрыми электронами с различными дозами облучения, регистрировались в широком температурном диапазоне. Были изучены спектры образцов с концентрацией Na-коллоидов от 1.1 до 12.4 мол.%. Использовались возбуждающие длины волн 514.5 и 488 нм аргонового лазера Spectra Physics 171 мощностью 100 мВт. Облучение образцов проводилось на ускорителе электронами с энергией 0.5 и 1.35 МэВ [8]. Рамановские спектры были измерены в обычной $X(\text{ZZ})Y$ и $X(\text{ZX})Y$ 90-градусной геометрии для всех образцов при 30, 40, 50, 60, 100, 130, 140, 150, 160, 170, 200 и 250 К. X и Y -направления падающего и рассеянного света, в скобках указано направление поляризации в падающем и рассеянном пучках. Результаты хорошо воспроизводились от образца к образцу.

Обычно рамановские спектры кристаллов с дефектами решётки сильно уширены, и их анализ представляет серьёзную проблему. В кристаллах с большой концентрацией дефектов низкочастотное рассеяние света состоит из упругого и неупругого вкладов электронных возбуждений и фононов. В наших сильно разупорядоченных образцах так же, как в оптических стёклах [13] и проводниках [14], этот сигнал может быть подавлен уширенной упругой (релеевской) компонентой, вызванной оптической неоднородностью. В соответствии с флуктуационной теоремой рассеяния [15, 16] температурная зависимость интенсивности рассеяния, обусловленного оптической неоднородностью, описывается множителем $R_{sl}^{(1)} = (\bar{n} + 1)$, где $\bar{n}(\nu, T) = [\exp(hc\nu/k_B T) - 1]^{-1}$ – коэффициент Бозе, ν – рамановский сдвиг, измеренный в см^{-1} , k_B – постоянная Больцмана. Для примера на рис. 1

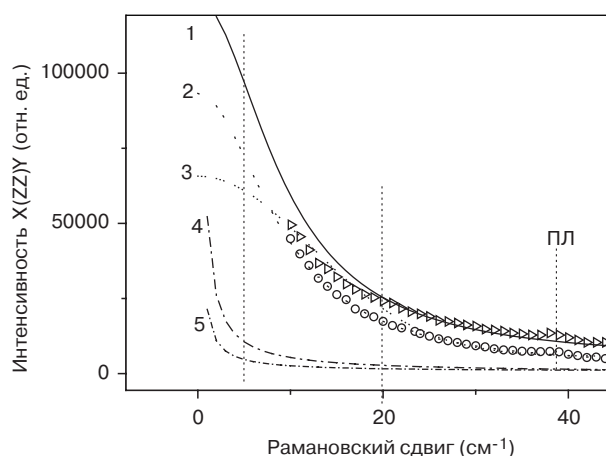


Рис. 1. Различия в форме рассеяния для $X(\text{ZZ})Y$ стоксовой компоненты при 30 и 250 К (для образца, содержащего 12.4% Na-коллоидов). $\circ$ – эксперимент при 30 К, Δ – эксперимент при 250 К. Кривые 1–3 рассчитаны: 1 – для $T = 250$ К (лоренциан), 2 – для $T = 30$ К (лоренциан), 3 – для $T = 250$ К (гауссиан), 4 – $R_{sl}^{(1)} \times 300$ для $T = 250$ К, 5 – $R_{sl}^{(1)} \times 1000$ для $T = 30$ К. Пл – слабая плазменная линия источника (упругое рассеяние Ag-линии 488 нм).

показаны некоторые спектры вблизи нулевой частоты как функции от температуры для сильно дефектных образцов. Сравнение наблюдаемой и рассчитанной интенсивностей на рис. 1 показывает, что при 30 К все экспериментальные точки хорошо соответствуют лоренциану (кривая 2). При 250 К спектр ниже 20 см^{-1} может быть ближе к гауссиану (кривая 3), а на более высоких частотах имеет лоренцеву форму (кривая 1). Так как наблюдаются различные формы линий при разных температурах, можно полагать, что существует несколько механизмов возбуждения, активных в этом частотном диапазоне. Видно, что для частот выше 20 см^{-1} температурной зависимостью $R_{sl}^{(1)}(\nu, T)$ можно пренебречь (кривые 4 и 5). Однако вблизи нулевой частоты этого делать нельзя, так как неупругое рассеяние электронов и фононов в этой области может проявлять различную температурную зависимость [14–17]. Поэтому для выявления этого различия было выполнено редуцирование спектров (сокращение на коэффициент $R_{sl}^{(1)}$). В результате избавились от вклада в рамановский спектр уширенной релеевской компоненты, связанной с оптической неоднородностью. На рис. 2 приведены некоторые редуцированные таким

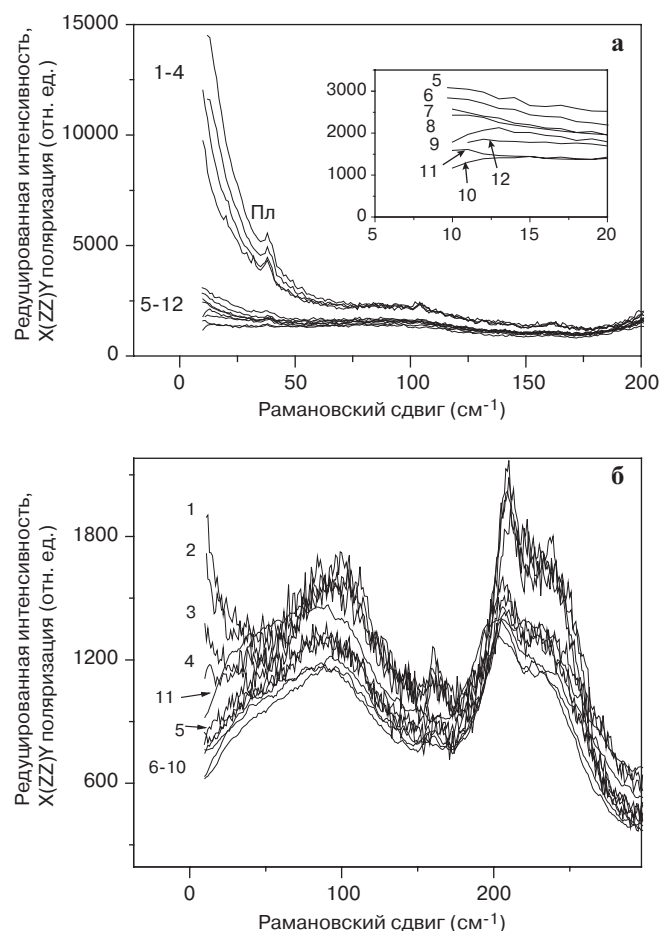


Рис. 2. Редуцированные низкочастотные $X(\text{ZZ})Y$ - (а) и $X(\text{ZY})Y$ - (б) спектры (образец $\text{NaCl}:\text{KBF}_4$, 7.8% Na). Температура с 1 по 12: 30, 40, 50, 60, 100, 130, 140, 150, 160, 170, 200, 250 К. Вставка показывает часть $X(\text{ZZ})Y$ -спектров ниже 20 см^{-1} при более высокой чувствительности.

способом спектры. Наблюдаются различия в температурной зависимости интенсивности для $X(ZZ)Y$ - и $X(ZX)Y$ -поляризованных спектров ниже 50 см^{-1} , особенно при низких температурах. В отличие от нередуцированных спектров главная особенность здесь состоит в сильной обратной температурной зависимости интенсивности рассеяния для рамановских сдвигов между 10 и 60 см^{-1} , тогда как имеется слабое влияние температуры при более высоких частотах для обоих направлений поляризации. В пределе слабой связи, когда энергия электрон-электронного взаимодействия намного меньше, чем кинетическая энергия, при изучении рассеяния света в твёрдых телах может также использоваться плазменный подход [15]. Сильная температурная зависимость рассеяния света может быть связана с электронным возбуждением из-за флуктуаций зарядовой плотности (рассеяние на отдельных частицах и/или коллективное плазмонное). Дифференциальное спектральное сечение этих типов рассеяния пропорционально скалярному произведению единичных векторов поляризации $\mathbf{e}_i$ (падающего) и $\mathbf{e}_s$ (рассеянного) света, соответственно [15]. Поэтому в $X(ZZ)Y$ -геометрии, где $\mathbf{e}_i \parallel \mathbf{e}_s$, интенсивность этого рассеяния максимальна. Рис. 2а показывает, что в области

нулевых частот температурно-независимая часть неполяризованного рассеяния неполярной колебательной фононной моды, которая пропускается Z-поляризационным фильтром, даёт маленький вклад в рассеяние по сравнению с электронным возбуждением. В $X(ZX)Y$ -геометрии (рис. 2б) наблюдается несколько другое поведение. Ниже 30 см^{-1} мы наблюдали обратную температурную зависимость интенсивности рассеяния (кривые 1–4 на рис. 2б) так же, как для $X(ZZ)Y$ -поляризованной компоненты. Однако интенсивность значительно меньше, так как этот тип рассеяния наблюдается при $\mathbf{e}_i \perp \mathbf{e}_s$, когда дифференциальное спектральное сечение рассеяния минимально [15]. Мы предполагаем, что так же, как и в полупроводниках, в наших образцах может быть доминирующим вклад флуктуаций плотности заряда [16]. Эти флуктуации взаимодействуют с полем излучения через спин-орбитальное взаимодействие в валентной зоне, аналогично рассеянию на спиновых волнах в магнитных кристаллах и спин-флип рассеянию в нулевом внешнем магнитном поле [17].

Температурно-зависимое неупругое низкочастотное рассеяние в сильно дефектных образцах можно объяснить возбуждением электронов во многих первичных F- и F-агрегатных центрах (т.е. F-, M- и X-центрах). В таких образцах влияние зонной структуры может быть ответственным за усиление одночастичного рассеяния F-центрами. Дифференциальное спектральное сечение для неупругого рассеяния зависит от разности между падающей частотой ω_i и центральной частотой полосы поглощения F-центра ω_g [18]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} \approx (\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{e}_i)^2 \left(\frac{\omega_g^2}{\omega_g^2 - \omega_i^2} \right)^2, \quad (1)$$

где Ω – телесный угол рассеяния, ω_s – стоксова частота.

Поэтому интенсивные и широкие полосы поглощения, относящиеся к F-центрам в щёлочно-галогенидных кристаллах в ближнем УФ-, в видимом и ближнем ИК-оптических диапазонах, могут увеличивать сечение рамановского рассеяния резко, несмотря на низкую концентрацию рассеивающих дефектных центров. Мы обнаружили такое резонансное усиление рассеяния света из-за совпадения возбуждающей лазерной частоты и положения полосы поглощения F-центров (рис. 3). Поскольку максимум полосы поглощения F-центра (465 нм) ближе к голубой (488 нм) линии Ar лазера, чем к зелёной (514 нм), это приводит для сдвигов ниже 30 см^{-1} к большей интенсивности неупругого рассеяния при возбуждении голубой лазерной линией.

Чтобы разделить одночастичный (для F-центров) и коллективный (для Na-коллоидов) вклады в низкочастотное неупругое рассеяние, мы оценили вектора экранирования для вырожденной плазмы при низкой температуре (q_s^F) и высокотемпературной плазмы в классическом режиме (q_s^D) и сравнили эти величины с волновым векто-

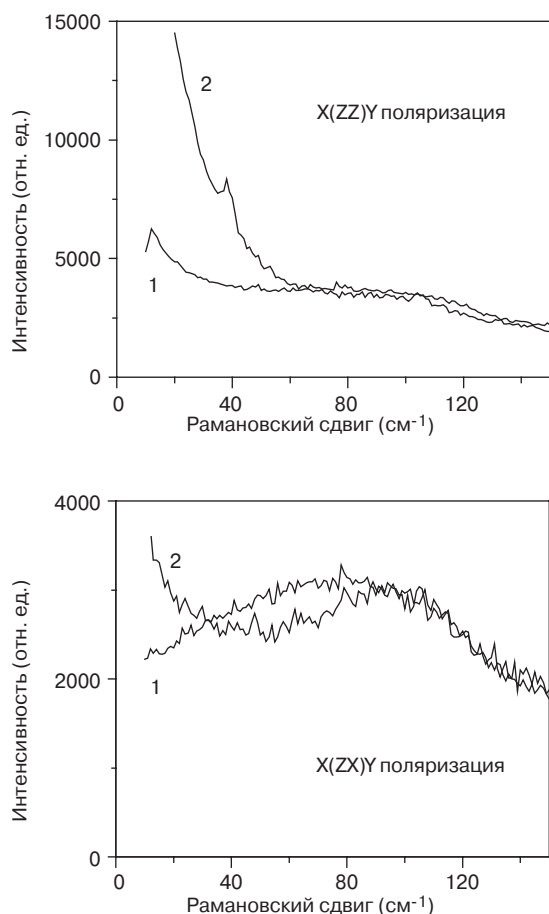


Рис. 3. Зависимость низкочастотного рамановского рассеяния облучённых NaCl:KBF_4 с 7.8% Na от длины волны возбуждения при $\lambda = 514 \text{ нм}$ (1) и $\lambda = 488 \text{ нм}$ (2).

ром q для возбуждающего света. В 90-градусной геометрии выражение для q имеет вид [15]:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda}, \quad (2)$$

где n – показатель преломления образца, λ – длина волны возбуждающего света.

Для оценки значений векторов экранирования q_s^F (в форме Ферми-Томаса) и q_s^D (дебаевского типа) мы использовали выражения [15]:

$$q_s^F = \frac{\sqrt{3}m^*\omega_p}{\hbar\sqrt{3\pi^2n_e}}, \quad (3)$$

$$q_s^D = \omega_p\sqrt{m^*/k_B T}, \quad (4)$$

где ω_p – плазменная частота, n_e – электронная плотность, m^* – эффективная масса электрона.

Na-коллоиды

Как известно, вектор экранирования q_s разделяет области одночастичного (для $q > q_s$) и коллективного возбуждения (для $q < q_s$). В нашем случае в Na-коллоидах $n_e = 2.6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, вектор экранирования Ферми-Томаса имеет значение $q_s^F = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$. Это оказывается намного больше, чем волновой вектор волны возбуждения $q = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для данного эксперимента. В ситуации $q < q_s^F$ одночастичное рассеяние подавляется, и плазма в Na-коллоидах может проявлять только коллективное возбуждение. Фактически, поверхностная плазменная волна распространяется по границе между металлом и прилегающей диэлектрической средой. Её частота зависит от геометрии поверхности, а поверхностная плазменная мода ω_{sp} и частота плазменного резонанса ω_p связаны между собой следующим соотношением [19]:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_m}}, \quad (5)$$

где ε_m – диэлектрическая постоянная среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная для бесконечной частоты, которая близка к 1 для таких лёгких металлов, как Na, а $\omega_p = 5.7 \text{ эВ}$. Для Na-коллоидов в кристалле NaCl оценка даёт $\omega_{sp} = 2.4 \text{ эВ}$, т.е. $\lambda_{sp} = 517 \text{ нм}$. Плазмонное поглощение в NaCl:KBF₄ наблюдалось раньше с помощью оптической абсорбционной спектроскопии, но на большей длине волны 560 нм [20]. Это несовпадение можно объяснить, если учесть влияние spill-out эффекта [17] из-за очень маленького размера Na-коллоидов. Суть этого эффекта состоит в том, что средняя электронная плотность уменьшается с уменьшением размера коллоида, так как элек-

троны проводимости локализованы не только внутри Na-частицы, но с уменьшением её размера они проводят всё большую часть своего времени вне частицы. Плазменная частота же зависит от плотности электронов. В результате увеличивается сдвиг плазмонного пика в сторону длинных волн. Размер самых маленьких Na-коллоидов (около 2 нм) был определён, с одной стороны, из экспериментально наблюдаемого спектра оптического поглощения [20] и, с другой, из спектра неупругого рассеяния на электронах, захваченных в узкой одномерной потенциальной яме (пик 3850 см^{-1}), которую здесь и представляет собой наночастица Na [8].

F-центры

Из-за подавляющего образования Na-коллоидов в наших образцах NaCl:KBF₄, облучённых большой дозой при температурах выше 100°C, концентрация F-центров (порядка 10^{15} см^{-3}) намного меньше, чем концентрация электронов в Na-коллоидах ($2.6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). В работе [20] было показано, что F-полоса в образце NaCl:X пропадает с ростом температуры облучения, а концентрация коллоидов резко возрастает. Однако, даже при таких маленьких концентрациях F-центров вектор экранирования Ферми-Томаса имеет значение $q_s^F = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, то есть больше, чем волновой вектор q возбуждающего света. В такой ситуации коллективное поведение является более предпочтительным, чем возбуждения на отдельных частицах. При 30 К и этих концентрациях F-центров вектор экранирования дебаевского типа $q_s^D = 8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что также больше, чем q . Поэтому в наших сильно дефектных кристаллах низкочастотное плазмонное рассеяние [21] на F-центрах при низких температурах может преобладать. Это должно проявляться в очевидной обратной зависимости интенсивности от температуры, как это и наблюдалось в наших экспериментах. При более высоких температурах, как было показано выше, имеет место изменение характера температурной зависимости. При повышении температуры более 200 К оценка вектора экранирования дебаевского типа для F-центров даёт значение $q_s^D \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, то есть он становится меньше, чем $q = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что в этом температурном диапазоне можно говорить о преобладании рассеяния на отдельных частицах. Из вставки на рис. 2 видно, что при увеличении температуры до 250 К интенсивность рассеянного света для обоих направлений поляризации имеет прямую температурную зависимость (см. кривые 11 и 12). Это косвенно подтверждает роль возрастающего вклада электронного одночастичного рассеяния от высокотемпературной невырожденной разреженной плазмы дебаевского типа в области этих температур. Для более точного подтверждения мы рассчитали характер температурного поведения сечения рассеяния для одночастичного возбуждения во всём диапазоне температур и сравнили с экспериментом. В этом близком к классическому режиме спектральное дифференциальное поперечное сечение одноча-

стичного рассеяния на электронных возбуждениях является функцией температуры [15]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} \approx \sqrt{\frac{m^* e^2}{2 \pi k_B T q^2}} \exp\left(\frac{-m^* \omega^2}{2 q^2 k_B T}\right), \quad (6)$$

где $\omega = 2\pi \nu$, ν – рамановский сдвиг, выражается в см^{-1} .

Для сравнения с экспериментом при низких частотах необходимо было выделить вклад рассеяния на электронах из интенсивности общего сигнала. При этих температурах интенсивность рассеяния в области нулевых частот мала (рис. 2) и здесь начинает сказываться рассеяние на колебательных фононах первого порядка, которое простирается до нулевых частот и маскирует неупругое рассеяние на электронах. Главная роль F- и F-агрегатных центров при этом заключается в нарушении правил отбора для активации однофононного рассеяния, которое обычно запрещено в чистых кристаллах поваренной соли. Можно полагать, что при таких температурах электронные возбуждения являются более слабыми по сравнению с возбуждениями фононов. Чтобы выделить спектр неупругого электронного рассеяния, мы вычли спектр, связанный с фононами, из общего сигнала и получили дифференциальный спектр, принадлежащий только электронным возбуждениям. Трёхмерное представление этих дифференциальных спектров для самого разупорядоченного образца представлено на рис. 4.

Мы сравнили экспериментальные данные с расчётом температурной зависимости (6) для $\nu = 12 \text{ см}^{-1}$, используя различные значения для эффективной массы электрона. Оказалось, что приближение свободного электрона ($m^* = m_e$) приводит к плохому совпадению во всём диапазоне температур. Это подтверждает, что взаимодействующие электроны не являются свободными. Хорошее совпадение между теорией и экспериментом было получено только в диапазоне 150–250 К в предположении, что в этой разреженной электронной плазме (10^{15} см^{-3}) эффективная масса связанного электрона (F-центр) $m^* = 4.1 m_e$.

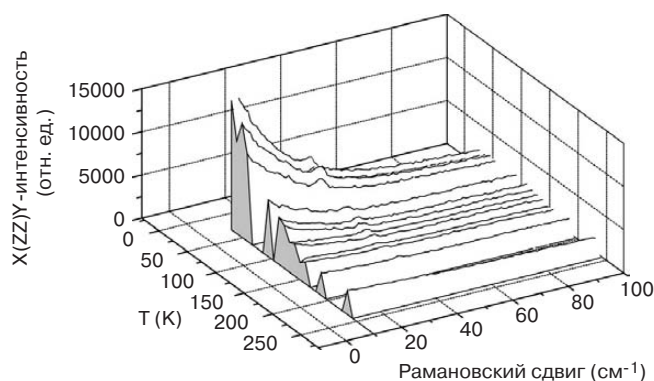


Рис. 4. Дифференциальный редуцированный спектр сильно дефектного кристалла NaCl:KBF₄ с большим содержанием Na-коллоидов.

При этом несовпадение при более низких температурах (ниже 150 К) показывает, что в этом диапазоне температур зависимость для одночастичного возбуждения (6) перестаёт работать, а начинает преобладать рассеяние на плазмонных колебаниях. Это соответствует приведённым выше оценкам, согласно которым $q < q_s^F$.

Таким образом, проведённое исследование рассеяния света в щёлочно-галогидных кристаллах с примесями NaCl:KBF₄ и NaCl:K, предварительно облучённых быстрыми электронами (порядка Мэв), выявило определяющую роль точечных дефектов (F-центров) в активации рамановского рассеяния в области низкочастотных сдвигов. Выявлено несколько конкурирующих процессов, включая электронное одночастичное и коллективное возбуждения из-за флуктуаций зарядовой плотности, которые могут быть активны в рамановском рассеянии в этой области частот. В зависимости от температуры образцов вблизи нулевых частот наблюдается усиление роли либо коллективного механизма рассеяния на вырожденной низкотемпературной электронной плазме возбуждения F-центров (при 30 К), либо одночастичного рассеяния на невырожденной плазме дебаевского типа (при 200 К и более).

В заключение следует отметить, что при самой низкой температуре в нашем эксперименте (30 К), коллективный и одночастичный вклады в спектр трудно различать уверенно. Дело в том, что при столь низкой концентрации F-центров распределение Ферми-Дирака переходит к виду Максвелла-Больцмана при температуре вблизи 1 К, а плазменная частота в такой ситуации равна примерно 3 см^{-1} . Поэтому очевидно, что вблизи нулевых частот, наряду с рассеянием на отдельных частицах, нам удалось наблюдать только крыло плазмонного пика. Более чёткое разделение этих вкладов и наблюдение плазмонного рассеяния в виде пика можно получить, обеспечив продвижение в область более низких температур (2 К) и более низких сдвигов по частоте ($< 10 \text{ см}^{-1}$).

Авторы благодарят проф. Х. ден Хартога (Университет Гронингена, Нидерланды), в лаборатории которого нами были проведены данные исследования рассеяния света. Результаты, представленные в статье, подтверждают модели, ранее разработанные в этой лаборатории для описания процессов радиолиза, а также структуры и мгновенных реакций в сильно дефектных образцах каменной соли, облучённой электронами при высоких энергиях.

Литература

1. Hayashi S., Kanamori H.: Phys. Rev. B **26**, 7079 (1982)
2. Chemla D.: Physics Today, June 1993, pp. 46–52.
3. Duval E., Mariotto G., Montagna M., Pilla O., Viliani G., Barland M.: EuroPhys. Lett. **3**, 333 (1987)
4. Ferrari M., Champagnon B., Barland M.: J. Non-Cryst. Sol. **151**, 95 (1992)
5. Rzepka E., Lefrant S., Taurel L.: Solid State Commun. **30**, 801 (1979)

6. Barland M., Duval E., Mai C., Mariotto G., Montagna M., Viliani G.: *Physica A* **157**, 539–543 (1989)
7. Groote J.C., Weerkamp J.R.W., Seinen J., den Hartog H.W.: *Phys. Rev. B* **50**, 14, 9798 (1994)
8. Shtyrkov E.I., Klimovitskii A., den Hartog H.W., Vainshtein D.I.: *Radiation Effects and Defects in Solids* **153**, 125 (2003)
9. Shtyrkov E.I., Klimovitskii A., den Hartog H.W., Vainshtein D.I.: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 9053 (2002)
10. Wolf P.A.: *Proc. Int. Conf. "Light Scattering Spectra of Solids"*, p. 273. New York: Springer 1968.
11. Taurel L., Ghomi M., Rzepka E., Chapelle J.: *J. de Phys. Coll. C* **6**, 468 (1980)
12. Tsal A., Didyk R.I.: *Phys. Stat. Sol.* **40**, 409 (1970)
13. Jakle J. in: *Amorphous solids* (Phillips W., ed.), p. 135. Berlin, Heidelberg, New-York: Springer 1981.
14. Winterling G., Senn W., Grinsditch M., Katiyar R. in: *Lattice dynamics* (Balkanski A., ed.), p. 553. Paris: Flammarion Sc. 1978.
15. Hayes W., Loudon R.: *Scattering of light by crystals*, p. 7. New York: Wiley 1978.
16. Hamilton D.C., McWhorter A.L. in: *Light scattering spectra of solids* (Wright G.B., ed.), p. 309. New-York: Springer 1969.
17. Thomas D.G., Hopfield J.J.: *Phys. Rev.* **175**, 1021 (1968)
18. Klein M.V. in: *Light scattering in solids* (Cardona M., ed.), p. 147. Heidelberg: Springer 1975.
19. Weerkamp J.R.W., Groote J.C., Seinen J., den Hartog H.W.: *Phys. Rev. B* **50**, no. 14, 9781 (1994)
20. Dubinko V.I., Turkin A.A., Vainshtein D.I., den Hartog H.W.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167**, 561 (2000)
21. Platzman P.M., Wolff P.A.: *Waves and interactions in solid state plasmas*. New York: Academic Press 1973. 280 p.

АСМ-зонды для исследований упругих свойств биологических объектов

А. А. Бухараев, Д. В. Лебедев, А. П. Чукланов

Отдел химической физики, лаборатория физики и химии поверхности

В работе предлагается метод изготовления зондов для атомно-силового микроскопа с закреплённым на вершине микрошариком диаметром 5 мкм. С помощью созданных зондов можно *in vitro* измерять модуль упругости мембраны отдельных биологических объектов (клеток, живых тканей и пр.) без повреждения. Также в работе была проведена серия *in situ* экспериментов, которая показала увеличение модуля Юнга поверхности кровеносного сосуда крысы при воздействии на него хлоргексидина.

Интенсивное развитие зондовых методов в последние два десятилетия привело к возникновению новых способов исследования свойств поверхности. К их числу относится атомно-силовая спектроскопия (АСС), позволяющая изучать адгезионные и упругие свойства приповерхностного слоя вещества. Благодаря высокому пространственному разрешению и возможности исследований *in vitro* данный метод особенно привлекателен для медицинских и биологических исследований [1, 2]. В частности, для исследования влияния лекарственных препаратов на упругие свойства (модуль Юнга) отдельных клеток и клеточной мембраны, т.к. довольно часто прямой “мишенью” лекарственного препарата, вне зависимости от его фармакологического действия, является именно мембрана клеток [3].

Однако при использовании стандартных зондов (кантилеверов), применяемых в атомно-силовой микроскопии (АСМ), довольно сложно получить количественные значения модуля Юнга, так как точная форма вершины каждого конкретного зонда неизвестна (обычно зонд представляет собой конус с радиусом закругления при вершине 10–50 нм). Ещё один недостаток стандартных зондов проявляется при измерении упругости мягких биологических объектов (клеток и бактерий) в жидкой среде (например, в физиологическом растворе): поскольку стандартные АСМ-зонды имеют малый радиус закругления, то даже при сравнительно небольшом надавливании на поверхность можно легко разрушить живую клетку [4].

Данная работа посвящена АСС-измерениям *in situ* модуля Юнга поверхности кровеносного сосуда в жидкой среде при воздействии на него препарата, изменяющего упругие свойства поверхностного слоя. Для получения более точных количественных данных и предотвращения повреждения поверхности использовался специально созданный АСМ-зонд, на вершине которого был закреплён кварцевый шарик диаметром 5 мкм.

Для расчёта абсолютного значения модуля Юнга по силовым кривым была использована модель Герца [5], в которой рассматривается взаимодействие жёсткой полусферы (в нашем случае АСМ-зонд) и бесконечной плос-

кости (поверхность биологического образца) (рис. 1). В этом случае сила взаимодействия зонда в зависимости от глубины его проникновения в плоскость определяется выражением:

$$F = \frac{4\sqrt{R}}{3} E^* \Delta h^{3/2}, \quad (1)$$

где F – сила, действующая на образец; R – радиус закругления зонда; Δh – глубина проникновения зонда в поверхность образца; E^* – эффективный модуль Юнга системы игла-образец, определяется по формуле:

$$\frac{1}{E^*} \approx \frac{1 - \mu_{\text{tip}}^2}{E_{\text{tip}}} + \frac{1 - \mu_{\text{soft}}^2}{E_{\text{soft}}}, \quad (2)$$

здесь E_{tip} и E_{soft} – модули Юнга зонда и образца, соответственно (в нашем случае $E_{\text{tip}} \gg E_{\text{soft}}$); μ – коэффициент Пуассона. В силу того, что коэффициент Пуассона имеет значения, лежащие в интервале от 0 до 0.5 ($0 \leq \mu_{\text{soft}} \leq 0.5$), погрешность, вносимая им, пренебрежимо мала. За счёт этого можно упростить выражение (2) до вида $E^* \approx E_{\text{soft}}$.

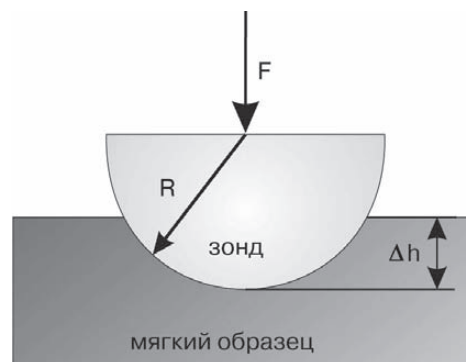


Рис. 1. Схема взаимодействия полусферы с бесконечной плоскостью в рамках модели Герца.

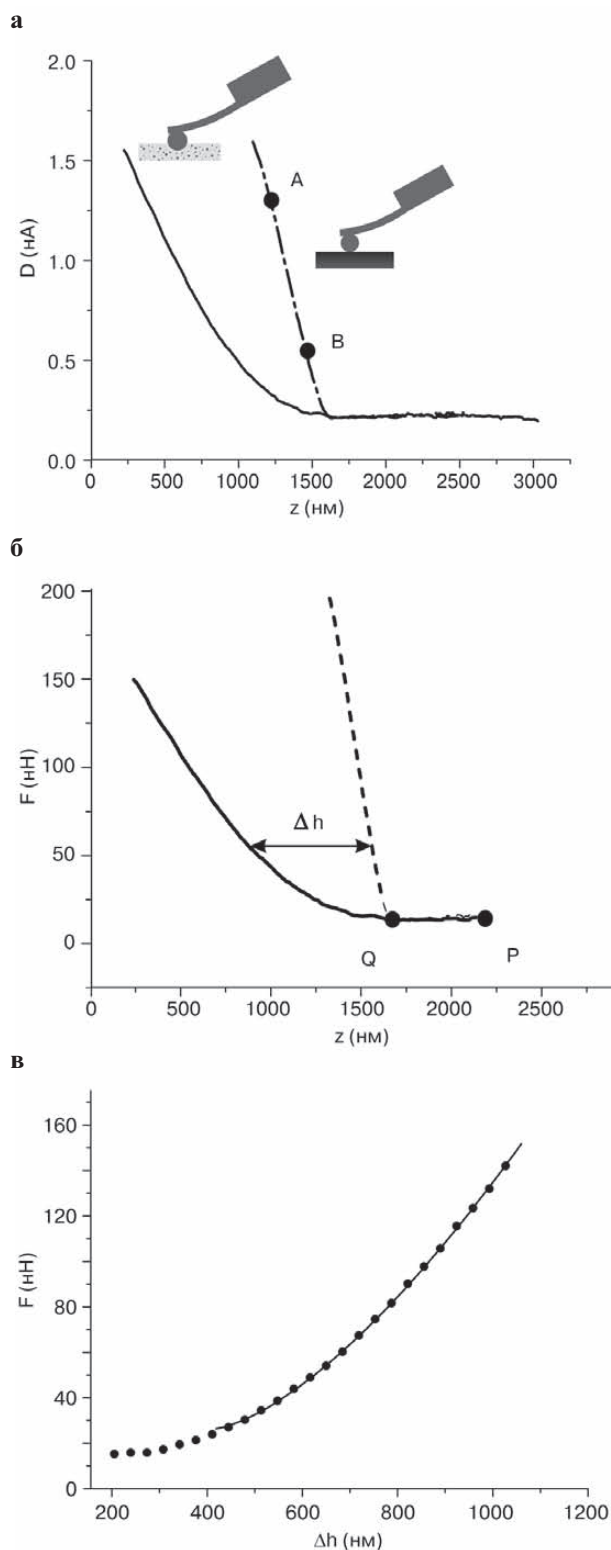


Рис. 2. а Силовые кривые, полученные из АСС-эксперимента в координатах D - z : сплошная кривая – биологический объект, штрих-пунктирная – стекло, А-В – прямолинейный участок, по которому рассчитывается тангенс угла наклона. б Силовые кривые в координатах F - z после преобразования по формуле (3): сплошная кривая – биологический объект, штриховая – стекло. Участок Q-Р соответствует отсутствию взаимодействия зонда с поверхностью; в Зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения зонда в образец (точки) и результат аппроксимации этой зависимости функцией (1) – сплошная линия.

Для получения значений модуля Юнга с использованием модели Герца следует преобразовать “силовые кривые”, получаемые в эксперименте. С этой целью осуществляется переход от системы координат D - z к системе F - z (рис. 2а, б), где D – ток рассогласования фотодиода; z – расстояние, на которое перемещается кантилевер пьезосканером АСМ при подводе к поверхности; F – сила действия зонда на образец; Δh – глубина проникновения зонда в образец. Такое преобразование необходимо, так как отклонение балки от положения равновесия регистрируется с помощью четырёхсекционного фотодиода и выражается через ток рассогласования между верхней и нижней секциями.

Данный переход осуществляется в несколько этапов. В первую очередь, надо перевести сигнал рассогласования фотодиода в силу взаимодействия по формуле [6]:

$$F = \frac{k_{\text{tip}}}{a} D_{\text{soft}}, \quad (3)$$

где k_{tip} – коэффициент жёсткости АСМ-зонда; D_{soft} – ток рассогласования фотодиода, полученный на биологическом образце; $a = D_{\text{glass}}/z_{\text{glass}}$ – тангенс угла наклона на линейном участке А-В силовой кривой, полученной на стекле (рис. 2а). Параметр a показывает, на сколько изменяется ток рассогласования фотодиода в зависимости от прогиба балки кантилевера.

Для дальнейших расчётов модуля Юнга на одном графике строятся силовые кривые, полученные на исследуемом образце и на стекле (реперная кривая). При определении точки касания зондом поверхности (точка Q) предполагается, что пока участки Q-Р кривой, полученной на стекле, и кривой, полученной на биологическом образце, совпадают, зонд не коснулся образца (рис. 2б). При совмещении кривых в точке касания Q (рис. 2б) разность перемещений пьезосканера ($z_{\text{glass}} - z_{\text{soft}}$), при которых зонд оказывает одинаковое давление на стекло и мягкий биологический образец, показывает на какую глубину Δh зонд проникает в поверхность исследуемого образца. После этого строится зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения в образец зонда: $F(\Delta h)$. Для нахождения E^* полученная зависимость аппроксимируется формулой (1) с использованием метода наименьших квадратов (рис. 2в). Значение параметра E^* , при которой экспериментальная и расчётная кривые совпадают, соответствует абсолютному значению модуля Юнга исследуемого объекта (при условии, что $E^* \approx E_{\text{soft}}$).

Данный метод определения модуля Юнга поверхности является относительно простым с теоретической точки зрения, однако для получения количественных данных желательно, чтобы АСМ-зонд представлял собой шарик известного диаметра.

Главное отличие созданных нами зондов от стандартных состоит в том, что вместо обычной острой конической иглы на кантилевере закреплён шарик из кварцевого

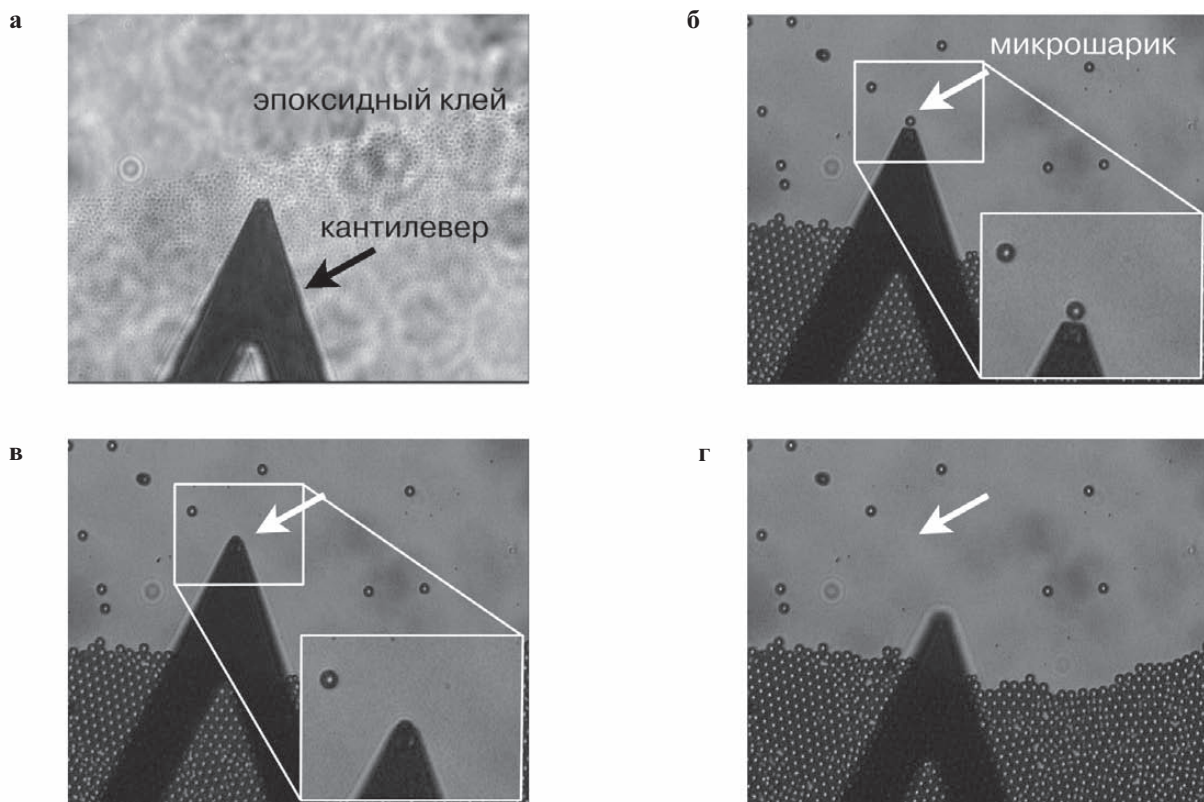


Рис. 3. Процесс изготовления зонда (фотографии получены на оптическом микроскопе). **а** Кантилевер опускается на каплю эпоксидной смолы; **б** кантилевер располагается над отдельно лежащим микрошариком; **в** кантилевер опускается на микрошарик; **г** микрошарик приклеивается к балке кантилевера.

стекла с известным диаметром (5 мкм). Для получения таких зондов использовался атомно-силовой микроскоп Solver-Bio (фирмы НТ-МДТ), оснащённый оптическим микроскопом с CCD-камерой. Изготовление зонда включает несколько последовательных этапов: а) на стеклянную подложку высаживаются отдельно лежащие кварцевые шарики; б) на другую часть той же стеклянной под-

ложки наносится небольшое количество эпоксидного клея (рис. 3а, б); в) специальный tipless кантилевер (без выращенного на вершине зонда, марки CSC12 фирмы Mikro-Masch, жёсткость $k_{\text{цп}} = 0.6$ Н/м) устанавливается в держатель АСМ, пьезосканер которого используется в качестве прецизионного манипулятора; г) свободный конец кантилевера приводится в соприкосновение с каплей

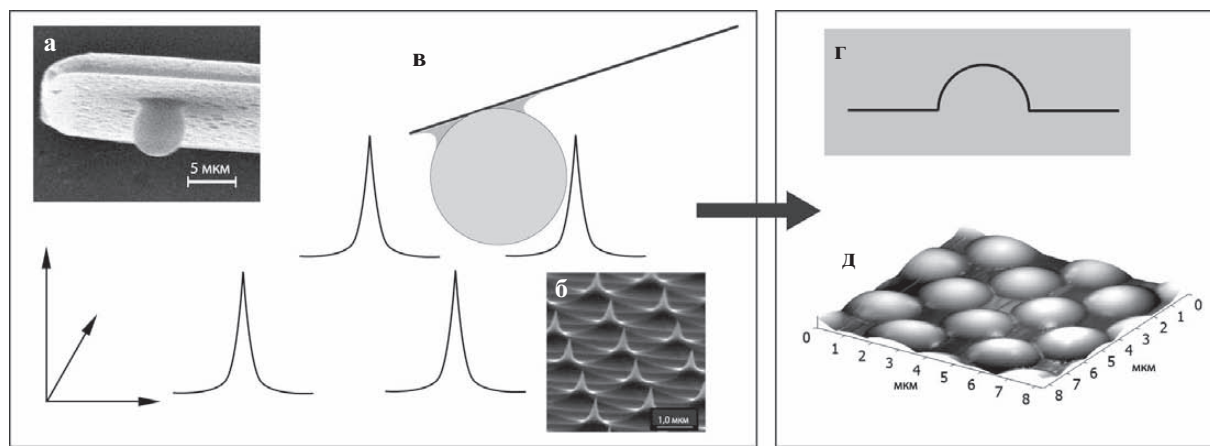


Рис. 4. **а** Изображение АСМ-зонда, полученное в электронном микроскопе; **б** изображение тестовой структуры TGT01; **в** схематическое представление процесса сканирования тестовой структуры; **г** результат конволюции (свёртки) профиля АСМ-зонда с профилем тестовой поверхности; **д** АСМ-изображение тестовой структуры TGT01, полученное зондом с микрошариком на конце.

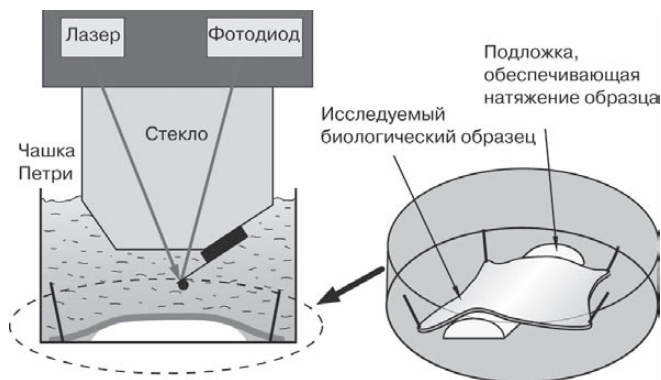


Рис. 5. Схематическое изображение жидкостной ячейки, в которой проводились измерения: лазерный луч проходит через специальную стеклянную насадку, отражается от кантилевера и попадает на четырёхсекционный светодиод; образец закрепляется на дне чашки Петри.

эпоксидной смолы, а затем опускается на отдельно лежащий кварцевый шарик (этот процесс контролируется с помощью оптического микроскопа) (рис. 3); д) на финальной стадии полученный зонд извлекается из микроскопа и оставляется до полного затвердевания эпоксидной смолы. Данный способ приклеивания шарика к концу балки близок к методу, описанному в работе [7]. Пример полученного нами зонда с шариком диаметром 5 мкм представлен на рис. 4а. Для проверки качества получаемых зондов, было получено АСМ-изображение тестовой структуры TGT01 (рис. 4б). В результате свёртки поверхности тестовой структуры и поверхности зонда (рис. 4г, д) получается изображение, показанное на рис. 4в, где вместо острых игл видны части сфер радиусом 5 мкм, что свидетельствует о сферической форме зонда.

Преимущества таких зондов очевидны: во-первых, благодаря большей контактной площади уменьшается давление на поверхность, что даёт возможность проводить эксперименты на мягких биологических объектах, не повреждая их. Во-вторых, существенно повышается точность в определении модуля Юнга на основе модели Герца, т.к. зонд имеет сферическую форму с точно известным радиусом.

С помощью созданных зондов были проведены *in situ* эксперименты по исследованию в реальном масштабе времени упругих свойств внутренней поверхности брюшной аорты лабораторной крысы. В качестве лекарственного вещества был выбран хлоргексидин. Этот препарат является одним из наиболее активных местных антисептических средств [8, 9]. Молекулярные механизмы его действия подразумевают взаимодействие молекул вещества с компонентами биологической мембраны (липидным бислоем) таким образом, что мембрана становится более жёсткой [10]. Для проведения эксперимента фрагмент кровеносного сосуда разрезался вдоль, разворачивался и закреплялся на твёрдом основании в жидкостной ячейке АСМ. Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе Solver-Bio (фирмы НТ-

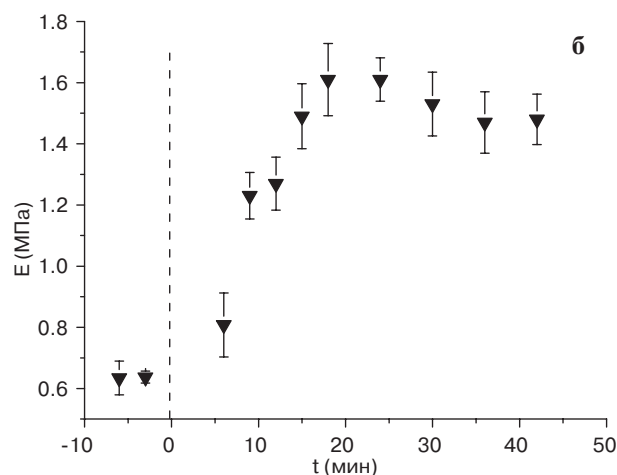
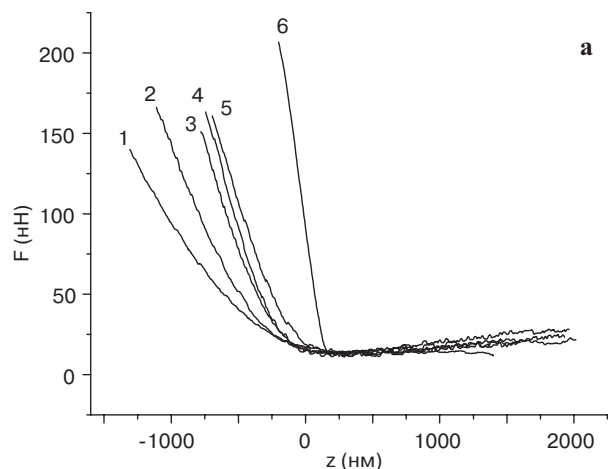


Рис. 6. Результаты экспериментов по измерению *in situ* модуля Юнга внутренней стенки кровеносного сосуда крысы. **а** Силовые кривые, полученные из эксперимента (1 — до добавления хлоргексидина, 2–5 соответственно через 6, 12, 25 и 42 мин после добавления хлоргексидина, 6 — силовая кривая, полученная на стекле); **б** зависимость модуля Юнга от времени (хлоргексидин добавлен в момент времени $t = 0$).

МДТ), схема жидкостной ячейки и крепления образца представлена на рис. 5.

Вначале была получена серия силовых кривых на поверхности образца, находящегося в физиологическом растворе. Затем в жидкостную ячейку с исходным раствором вводилось 50 мкл 0.05% раствора хлоргексидина и эксперимент продолжился: на протяжении 50 мин через каждые 3 мин регистрировалось по 7 силовых кривых. На рис. 6а представлен ряд силовых кривых, полученных до добавления хлоргексидина и через определённые интервалы времени после добавления хлоргексидина (для сравнения показана кривая, полученная на стекле), а результат их статистической обработки — на рис. 6б. Из результатов эксперимента видно, что при взаимодействии с хлоргексидином в течении 20 мин поверхность кровеносного сосуда становится более жёсткой: её модуль Юнга увеличивается с 0.65 до 1.61 МПа. Важно отметить, что относительная ошибка изме-

рений составляет 15–20%, это довольно хорошая точность для биологических исследований в жидкой среде.

Таким образом, созданные нами специальные АСМ-зонды могут быть использованы для наблюдения *in situ* в реальном масштабе времени за изменением модуля Юнга находящихся в жидкой среде биологических объектов, при взаимодействии последних с химическими веществами или лекарственными препаратами, изменяющими их упругие свойства. АСС с использованием таких зондов может найти применение в биологии и медицине.

Авторы статьи выражают благодарность О. С. Дружининой (Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН) за помощь в приготовлении образцов.

Литература

1. Takeuchi M., Miyamoto H., Sako Y., Komizu H., Kusumi A.: Biophys. J. **74**, 2171–2183 (1998)
2. Alonso J.L., Goldmann W.H.: Life Sci. **72**, 2553–2560 (2003)
3. Mouritsen O.G., Jørgensen K.: Pharm. Res. **15**, 1507–1519 (1998)
4. Bukharaev A.A., Mozhanova A.A., Nurgazizov N.I., Ovchinnikov D.V.: Phys. Low-Dim. Struc. **3/4**, 31–38 (2003)
5. Cappella B.: Surf. Sci. Rep. **34**, 1–104 (1999)
6. Butt H.-J., Cappella B., Kappl M.: Surf. Sci. Rep. **59**, 1–152 (2005)
7. Gan Y.: Microscopy Today **13**, 48–49 (2005)
8. Abu-Elteen K.H., Whittaker P.A.: Mycopathologia **140**, 69–76 (1998)
9. Audus K.L., Tavakoli-Saberi M.R., Zheng H., Boyce E.N.: Dent. Res. **71**(6), 1298–1303 (1992)
10. Стробыкина О.С., Файзуллин Д.А., Скоринкин А.И.: Сб. ст. “Структура и динамика молекулярных систем” (Грунин Ю.Б. и др., ред.), вып. XII, ч. 2, с. 229–232. Йошкар-Ола: МГПИ 2005.

Углеродные нанотрубные автоэммитеры с большой плотностью эмиссионного тока: синтез и эмиссионные характеристики

Е. Ф. Куковицкий, В. А. Шустов, С. Г. Львов, Н. А. Саинов

Группа роста кристаллов

Получены углеродные нанотрубные слои на подложке Si методом химического осаждения из пара при реактивном напылении каталитического слоя. Образующийся при таком способе подслои силицида никеля обеспечивает высокую адгезию нанотрубных слоёв к поверхности подложки. Сформированные структуры показали перспективные электронно-эмиссионные характеристики – коэффициент усиления поля 780, плотность тока эмиссии до 1 A/cm^2 и величину флуктуаций плотности тока эмиссии около 0.1% на уровне 0.9 A/cm^2 по крайней мере в течение 60 мин.

Введение

Выращивание углеродных нанотруб на кремниевых подложках имеет важное технологическое значение для потенциальных применений в различных микроэлектронных устройствах. Как правило, для выращивания используют различные варианты CVD-роста* с нанесённым катализатором, в качестве которого используют плёнки переходных металлов (Fe; Ni; Co), полученные каким-либо способом на поверхности кремния [1]. При высоких температурах синтеза ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$ для термического CVD) твёрдофазные химические реакции между нанесённым металлом и кремнием приводят к образованию силицидов в поверхностном слое подложки. Имеются экспериментальные свидетельства того, что образование силицидов деактивирует катализатор и подавляет рост углеродных нанотрубок на кремниевых подложках [2]. Для предотвращения взаимодействия с подложкой обычно наносят барьерный слой – Ti; W; SiO_2 ; TiN и др. Действие такого слоя не всегда эффективно, а появление дополнительных границ раздела часто порождает проблемы, связанные с адгезией нанесённого слоя, взаимодействием с катализатором и влиянием на рост нанотруб. Ранее нами уже была предложена методика синтеза углеродных нанотрубных слоёв, обеспечивающая необходимую адгезию на поверхности металлических никелевых подложек [3]. В применении к кремниевым подложкам кажется привлекательной идея использовать сами силициды в качестве переходного слоя между нанотрубной плёнкой и кремниевой подложкой. Предполагается при этом, что химическое взаимодействие металла-катализатора с кремнием обеспечит сильную связь металлических наночастиц с нижележащим силицидным слоем, а отсутствие искусственных межфазных границ раздела предотвратит расслоение структуры при высоких температурах синтеза нано-

труб. Это позволило бы получить гетероструктуры углеродные нанотрубы–силициды–кремний, которые могут иметь практическое значение для интегрирования углеродных нанотрубных структур в современные технологии кремниевой микроэлектроники.

Синтез углеродных нанотрубных слоёв

Получение углеродных нанотрубных слоёв на подложках кристаллического кремния (100) размером $10 \times 10 \text{ мм}$ осуществлялось методом термического CVD при температуре 800°C с использованием полиэтилена в качестве углеродного прекурсора [4]. Предварительно подложки травились в растворе HF для удаления окисного слоя. Катализатором служили плёнки металлического никеля, полученные термическим распылением в вакууме никеля марки НП-3 (содержание никеля с примесью кобальта не менее 99.3% по массе). Для измерения автоэмиссионных характеристик были получены нанотрубные слои малой площади. Для этого напыление никеля на кремниевые подложки проводилось через маску с круглым отверстием диаметром 0.3 мм . Температура подложки при напылении была выше 400°C . Для проведения рентгеновских исследований приповерхностных слоёв напыление никеля было осуществлено в идентичных условиях на всю площадь (1 см^2) подложек. Рентгендифракционные измерения выполнены в геометрии скользящего пучка. Дифракционный спектр снимался в $\text{CuK}\alpha$ излучении в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}75^\circ$ при комнатной температуре. Дифракционный спектр поверхностного слоя подложки после напыления никеля приведён на рис. 1, а после процесса CVD – на рис. 2. Для идентификации образующихся фаз проводился полнопрофильный анализ спектра с помощью программы MAUD 2.64 [5].

Как известно, никель способен образовывать при взаимодействии с кремнием силициды никеля, при этом последовательность образования силицидных фаз на поверхности кремния с напылённой плёнкой никеля оп-

* CVD-рост – выращивание методом химического осаждения из пара (Chemical Vapor Deposition в английской транскрипции).

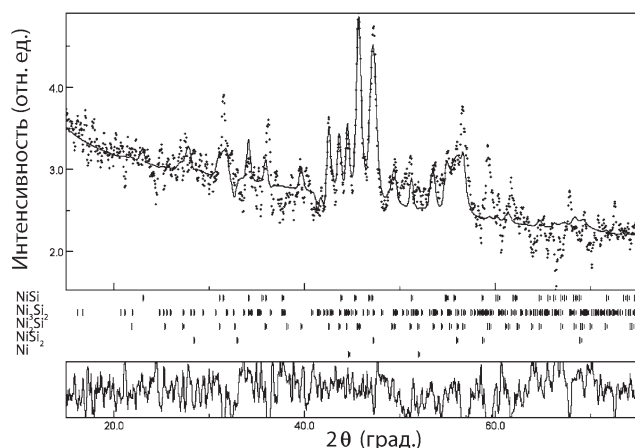


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр поверхностного слоя на кремнии (100), снятый после напыления никеля в геометрии скользящего пучка. Верхняя часть: точки – экспериментальный спектр; сплошная линия – спектр, моделированный методом Редфила (программа MAUD). Средняя часть – штрих-диаграммы соответствующих фаз. Нижняя часть – разностная кривая подгоночного и экспериментального спектров.

ределяется кинетикой протекания твёрдофазных реакций, на которую оказывает влияние присутствие примесей [6, 7]. В отсутствие термодинамического равновесия фазовый состав силицидной плёнки зависит от толщины плёнки никеля и скорости нагрева и охлаждения. При нанесении плёнки никеля толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров с последующим отжигом установлена следующая последовательность образования силицидных фаз: около 200 °C образуется Ni_2Si ; при 400 °C – NiSi ; около 800 °C – NiSi_2 [7]. Фазовые составы приповерхностного слоя, сформировавшегося в реализованных в настоящем эксперименте неравновесных условиях напыления никеля с одновременным протеканием химического взаимодействия с подложкой, как до, так и после процесса CVD, приведены в таблице 1.

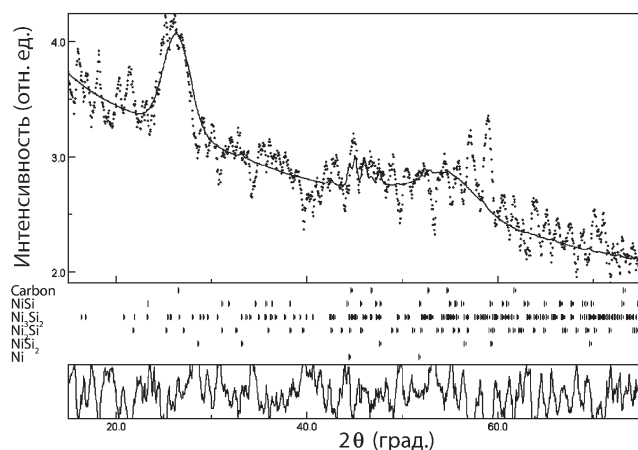


Рис. 2. Рентген-дифракционный спектр поверхностного слоя на кремнии (100), снятый после процесса выращивания углеродных нанотрубок в геометрии скользящего пучка. Обозначения как на рис. 1.

Таблица 1. Фазовый состав поверхностного слоя подложек кремния после напыления никеля и после процесса выращивания нанотрубок.

Фаза	Содержание после напыления никеля (%об.)	Содержание после процесса CVD (%об.)
Ni	0	0
Ni_3Si	2	0
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	11	0
Ni_2Si	62	0
Ni_3Si_2	19	0
NiSi	6	0
NiSi_2	0	0
C	0	100.0

Данные получены из обработки спектров, представленных на рис. 1 и 2.

Все установленные силицидные фазы проявляют по данным обработки спектра явно выраженную текстуру. Обращает внимание присутствие после напыления большого количества силицида Ni_2Si и отсутствие металлического никеля. Нужно отметить, что количество никеля, достаточное для роста углеродных нанотрубок, значительно меньше предела чувствительности использованной методики определения фазового состава. Проведённые на таких подложках процессы CVD показали, что на их поверхности происходят осаждение каталитического углерода и рост углеродных нанотрубок, указывая на то, что не весь никель был израсходован на образование силицидов при горячем напылении. В условиях высокой температуры, характерной для процесса CVD, происходит дальнейшее изменение фазового состава приповерхностных слоёв кремниевых подложек (рис. 2). Кроме небольшого количества различных силицидов (в сумме менее 1%), спектр обнаруживает присутствие только графитоподобного углерода (таблица 1). Это согласуется с известным фактом, что образующийся при 800 °C за счёт других силицидов дисилицид никеля NiSi_2 образует эпитаксиальную плёнку на поверхности кремния и в использованной нами геометрии рентгеновских измерений не даёт дифракционных рефлексов [7]. Таким образом, рентгенодифракционные исследования позволяют сделать вывод о том, что полученные гетероструктуры (малой и большой площади) представляют собой углеродные нанотрубные слои на поверхности монокристаллической плёнки дисилицида никеля NiSi_2 , находящейся в эпитаксиальном отношении с подложкой кремния.

Измерение эмиссионных характеристик

Такие структуры продемонстрировали отличные адгезионные свойства на площади до 1 см² и позволили проведение автоэмиссионных измерений в электрическом поле большой напряжённости. В настоящей работе описаны характеристики полученных нанотрубных слоёв с плотностью эмиссионного тока около 1 А/см². Такие

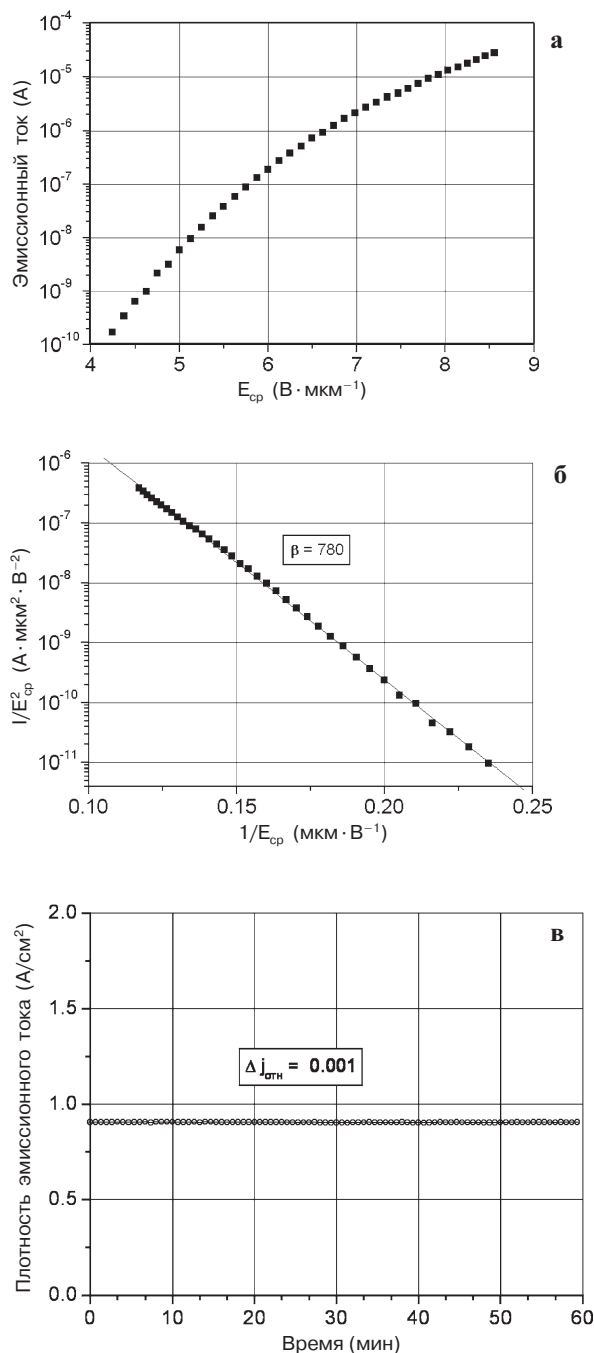


Рис. 3. Эмиссионные характеристики нанотрубного автоэмиттера на кремнии. $E_{cp} = V/d$, где V – приложенное напряжение, а d – расстояние между анодом и эмиттером.

плотности тока необходимы для практического использования нанотрубных автоэмиттеров в ряде электронных приборов, например, в мощных СВЧ-устройствах. Следует отметить, что исследования эмиссионных характеристик автоэлектронных эмиттеров в области больших токов осложняются сильным нагревом анода и/или сетки эмиссионным током. Исследования проводились на планарных эмиттерах малой площади ($\sim 10^{-3}$ см ^{2}) в виде круглого пятна диаметром 0.3 мм. Поэтому при плотностях тока j до 1 А/см ^{2} , величина эмиссионного тока, как

правило, не превышала 1 мА, так что нагрев анода был не очень велик (2–3 Вт).

Эмиссионные измерения проводились в конфигурации и на оборудовании, описанном в [8]. На рис. 3а представлена вольтамперная характеристика эмиссионного тока, измеренная для одного из автоэлектронных эмиттеров. Характеристика приведена в координатах $I = f(E_{cp})$, где E_{cp} – среднее электрическое поле в области между эмиттером и анодом. $E_{cp} = V/d$, где V – приложенное напряжение, а d – расстояние между анодом и эмиттером. На рис. 3б приведена та же характеристика, перестроенная в координатах Фаулера-Нордгейма ($\log(I/E_{cp}^2) = f(1/E_{cp})$). Как видно из рисунка, вольтамперная характеристика в таких координатах прямолинейна, т.е. соответствует теории Фаулера-Нордгейма. Основываясь на этой теории и полагая, что работа выхода углеродных нанотрубок равна $\phi = 4.7$ эВ, мы получили, что коэффициент усиления электрического поля β , равный отношению локального электрического поля у кончика нанотрубки к среднему электрическому полю между анодом и эмиттером, имеет значение 780.

На рис. 3в представлена зависимость плотности эмиссионного тока от времени $j(t)$ для одного из автоэлектронных эмиттеров при большой плотности эмиссионного тока. Величина плотности эмиссионного тока равна 900 мА/см ^{2} при площади эмиттера $S \sim 7 \cdot 10^{-4}$ см ^{2} . Как видно на рисунке, такая плотность эмиссионного тока сохранялась в течение 60 мин. Для этого эмиттера величина относительной флуктуации эмиссионного тока равна $\Delta j_{отн} \approx 0.1\%$.

Эмиссионные характеристики образцов были измерены в Институте радиотехники и электроники РАН им. В. А. Котельникова.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы”.

Литература

1. Bower C., Zhou O., Zhu W., Weder D.J., Jin S.: Appl. Phys. Lett. **77**, 2767–2769 (2000)
2. de los Arcos T., Vonan F., Garnier M.G., Thommen V., Boyen H.G., Oelhafen P., Düggelin M., Mathis D., Guggenheim R.: Appl. Phys. Lett. **80**, 2383–2385 (2002)
3. Kukovitsky E.F., L'vov S.G., Sainov N.A., Shustov V.A.: Appl. Surf. Sci. **215**, 201–208 (2003)
4. Kukovitsky E.F., L'vov S.G., Sainov N.A., Chernozatonsky L.A., Mel'nik N.N.: Chem. Phys. Lett. **266**, 323–328 (1997)
5. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
6. Canali C., Catellani F., Ottaviani G., Prudenziati M.: Appl. Phys. Lett. **33**, 187–190 (1978)
7. Tu K.N., Ottaviani G., Gösele U., Föll H.: J. Appl. Phys. **54**, 758–763 (1983)
8. Kiselev N.A., Musatov A.L., Kukovitskii E.F., Hutchison J.L., Zhigalina O.M., Artemov V.V., Grigoriev Yu.V., Izrael'yants K.R., L'vov S.G.: Carbon **43**, 3112–3123 (2005)

Модификация ионно-синтезированных наночастиц серебра в натриево-кальцевом силикатном стекле при отжиге эксимерным лазером

А. Л. Степанов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, И. А. Файзрахманов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Исследовано воздействие излучения KrF эксимерного лазера на композиционный метаматериал на основе натриево-кальцевого силикатного стекла, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, в зависимости от числа лазерных импульсов наносекундной длительности. Установлено, что с увеличением числа лазерных импульсов происходит монотонное уменьшение размеров наночастиц серебра в имплантированном слое. При этом обнаружено, что при лазерном отжиге происходит диффузия серебра вглубь стекла, а также частичное испарение металла с поверхности образца. Наблюдаемое уменьшение размеров наночастиц серебра обсуждается с точки зрения одновременного плавления, как наночастиц серебра, так и матрицы стекла.

Введение

В настоящее время композиционные метаматериалы, содержащие металлические наночастицы (МН), рассматриваются как основа для создания новых фотонных сред с перспективой их применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики [1]. Параллельно с поиском и развитием современных технологий по синтезу наночастиц, определённое внимание на практике уделяется методикам контроля и управления за размером МН. Это обусловлено тем, что некоторые уникальные физические свойства, такие, как квантовый размерный эффект, одноэлектронная проводимость и др. проявляются в МН до определённого размера [1]. Одним из известных и применяемых на практике способов контролируемой модификации МН в различных диэлектрических средах является термический отжиг, который позволяет управлять размером частиц и распределением их по размерам путём их плавления [2].

Относительно недавно было показано, что для этой цели можно использовать лазерный отжиг [3, 4]. В работе [5] была продемонстрирована возможность уменьшения среднего размера МН, находящихся в натриево-кальцевом силикатном стекле (НКСС), путём облучения композиционного метаматериала несколькими импульсами эксимерного KrF лазера на длине волны фундаментального поглощения стеклянной матрицы. Однако, несмотря на результаты работы [5], имеется ряд принципиальных вопросов в понимании механизмов модификации МН под воздействием мощных импульсов эксимерного лазера. В частности, представляется актуальным исследовать процесс лазерного отжига метаматериалов с ионно-синтезированными МН в зависимости от количества прикладываемых лазерных импульсов.

Методики эксперимента

Синтез наночастиц серебра в НКСС был осуществлён имплантацией ионов Ag^+ с энергией 60 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16}$ ион/см² при плотности тока в ионном пучке 10 мкА/см², как подробно описано в работах [4, 6]. Лазерная обработка имплантированного образца Ag:НКСС проводилась различным числом импульсов (от 1 до 20) эксимерного KrF лазера ($\lambda = 248$ нм) с длительностью 25 нс, с частотой следования 1 Гц при плотности энергии в импульсе 0.25 Дж/см². Длина волны лазерного излучения лежала в области фундаментального поглощения НКСС (край поглощения расположен ~ 300 нм). Разброс энергии от импульса к импульсу не превышал 2%. Оптические спектры отражения измерялись на установке Monolight в интервале 400–800 нм. Спектры оптического пропускания были измерены на двухлучевом спектрометре Perkin Elmer Lambda 19. Экспериментальные спектры пропускания сопоставлялись с расчётными спектрами экстинкции, полученными в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теорией Ми) [7]. Распределение атомов серебра по глубине в стекле было определено методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР) на электростатическом ускорителе Ван де Грааф.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Лазерное облучение двадцатью импульсами исходной подложки НКСС не вызывало изменения пропускания в видимом спектральном диапазоне. Оптические спектры пропускания имплантированного образца Ag:НКСС до и после импульсной лазерной обработки представлены на рис. 1. Все спектры Ag:НКСС характеризуются наличием селективных полос поглощения за счёт эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра [1]. Из рис. 1 следует, что с ростом числа лазер-

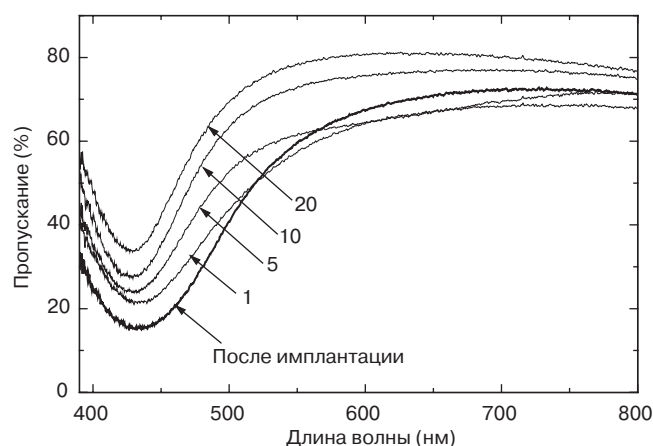


Рис. 1. Спектры оптического пропускания НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, после воздействия различным числом импульсов лазерного излучения. (1–20 – число лазерных импульсов).

ных импульсов интенсивность полосы пропускания имплантированного образца Ag:НКСС монотонно возрастает от 17 в минимуме до 35% после 20 импульсов, а минимум пропускания синфазно смещается в коротковолновую область спектра от 480 до 470 нм.

Согласно теории Ми [7], наблюдаемый сдвиг спектрального положения минимума на спектре пропускания, связанного с ППР поглощением МН, свидетельствует о том, что импульсная лазерная обработка имплантированных образцов Ag:НКСС ведёт к уменьшению среднего размера МН. Основываясь на результатах расчётов спектров экстинкции, соответствующим экспериментальным полосам ППР-поглощения (рис. 1), можно заключить, что после облучения двадцатью лазерными импульсами Ag:НКСС средний размер наночастиц серебра уменьшается примерно в два раза от ~ 20 нм (для исходного имплантированного образца) до ~ 10 нм. С другой стороны, в работе [8] было высказано предположение о том, что при облучении SiO_2 с наночастицами серебра лазером Nd:YAG в области прозрачности стекла и вблизи ППР-поглощения МН ($\lambda = 532$ нм), происходит окисление частиц. Для проверки этого в настоящей работе было проведено моделирование спектров экстинкции частиц сложного состава серебряное ядро/оболочка Ag_2O (рис. 2) по теории Ми [7]. Как видно из рисунка, появление оболочки из Ag_2O на поверхности серебряных наночастиц ведёт к смещению спектров экстинкции ППР в длинноволновую область спектра, т.е. в противоположную от наблюдаемого в эксперименте смещения (рис. 1). Поэтому для данных условий эксперимента по лазерному отжигу ($\lambda = 248$ нм) более вероятной причиной изменения спектров является уменьшение размеров МН, а не образование у них оксидной оболочки.

Повышение интенсивности полос ППР-пропускания также можно объяснить уменьшением фактора заполнения серебром в имплантированном слое образца. Для оценки такой возможности были проведены измерения

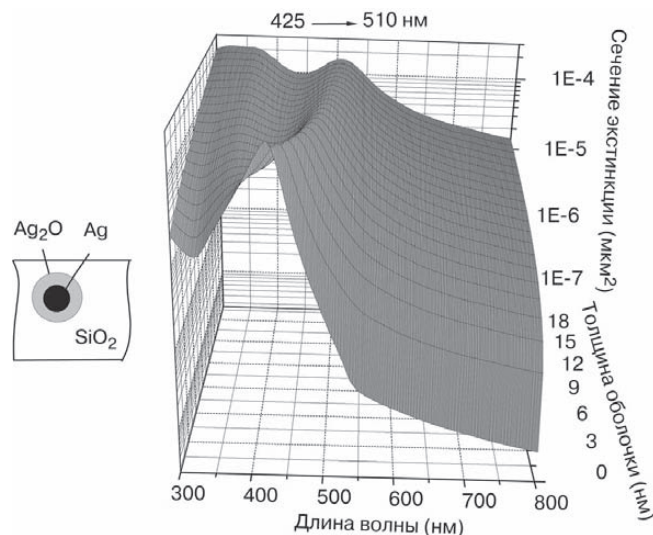


Рис. 2. Расчётные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра размером 10 нм с оболочкой из оксида серебра, находящихся в матрице силикатного стекла, в зависимости от толщины оболочки.

профиля распределения по глубине атомов серебра в образце Ag:НКСС после отжига пятью лазерными импульсами методом ОРР. На рис. 3 приведены спектры ОРР образца Ag:НКСС до и после лазерного отжига. Из рисунка видно, что в результате лазерного отжига происходит заметное изменение профиля распределения серебра по глубине в НКСС по сравнению с исходным образцом. Во-первых, наблюдается уменьшение концентрации серебра в максимуме распределения по глубине, а его положение сохраняется. Аналогичное изменению спектров ОРР при отжиге эксимерным лазером наблюдалось в кварцевом стекле, имплантированном ионами висмута [9]. В этой работе было высказано предположение об испарении части имплантированных атомов с поверхности образца при лазерном отжиге, что может иметь место и при наших условиях отжига. Помимо понижения концентрации в максимуме примесного профиля, также наблюдается его уширение, что указывает на диффузию атомов серебра от поверхности НКСС в объём образца. Очевидно, что повышение диффузионной подвижности атомов серебра обусловлено разогревом стеклянной матрицы под действием мощных лазерных импульсов. Тогда значительное повышение температуры стеклянной матрицы должно вести к частичному растворению наночастиц серебра. Это, в свою очередь, ведёт к тому, что приповерхностный слой стекла оказывается насыщенным растворёнными атомами примеси и возникает существенный градиент концентрации примеси, что также способствует диффузии примеси вглубь образца. Таким образом, из наблюдаемых ОРР-закономерностей, можно заключить, что в результате воздействия мощными импульсами эксимерного лазера на композиционный метаматериал типа Ag:НКСС происходит разогрев его приповерхностного слоя с имплантированной примесью до такой степени, чтобы стимулировать процессы разрушения МН.

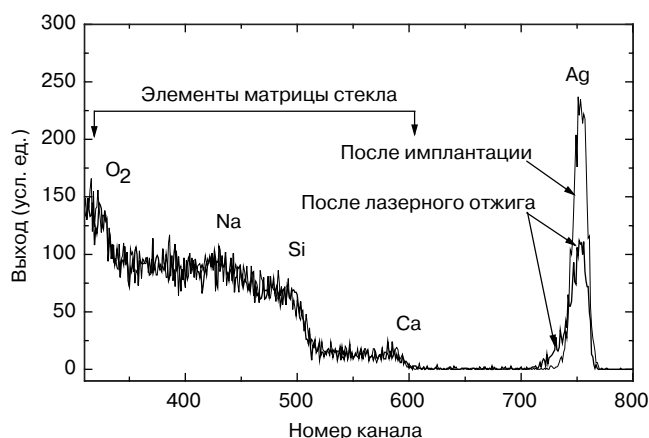


Рис. 3. Спектры ОРР НКСС, содержащего ионносинтезированные наночастицы серебра, до и после воздействия пятью импульсами лазерного излучения.

Оптические свойства композиционного метаматериала можно описать в рамках теории эффективной среды [1]. При таком подходе метаматериал считается однородным, что позволяет применить для него законы геометрической оптики, например, оценить оптическую глубину проникновения (α^{-1}) лазерного импульса, где α – линейный коэффициент поглощения. На данной толщине НКСС происходит поглощение лазерного излучения, которое трансформируется в тепло матрицы. Значение α^{-1} для НКСС, по оценкам [10], составляет несколько микрон, что значительно превышает толщину имплантированного слоя (~ 60 нм) в образце Ag:НКСС [4]. Процесс разогрева матрицы вследствие импульсного лазерного отжига принято также характеризовать длиной тепловой диффузии [11], которая выражается как $l(\tau) = \sqrt{\tau D}$, где D – коэффициент диффузии тепла и τ – длительность лазерного импульса. Для рассматриваемого случая $\tau = 25$ нс, величина $l(\tau)$ для НКСС составляет примерно 115 нм. Таким образом, при наносекундных длительностях импульсного лазерного воздействия, толщина поглощающего слоя НКСС заметно превышает длину тепловой диффузии ($l(\tau) < \alpha^{-1}$). Из этого можно заключить, что вклад тепловой диффузии в процесс разогрева Ag:НКСС во время действия лазерного импульса несущественен. К тому же, величина $l(\tau)$ полностью перекрывает толщину имплантированного слоя в НКСС. Для оценки возрастания температуры мишени при воздействии на неё лазерного импульса воспользуемся решением теплового уравнения [11]:

$$T \approx \frac{F_{\text{laser}}(1 - R_{\text{surf}})}{l(\tau)\rho C_p} + T_0, \quad (1)$$

где F_{laser} – флюенс одиночного импульса, R_{surf} – оптическое отражение, T_0 – начальная температура НКСС, ρ – плотность и C_p – теплоёмкость материала. Соотношение (1) верно при следующих условиях: $l(\tau) < \alpha^{-1}$; поток теп-

ла строго перпендикулярен облучаемой поверхности образца; большой диаметр лазерного пучка (~ 0.5 см, как в настоящем эксперименте) [11]. Воспользуемся значением R_{surf} НКСС на длине волны 248 нм из работы [12]. Оценка температуры поверхности стекла при поглощении одного лазерного импульса даёт величину около 800 °С, что выше температуры плавления НКСС (~ 700 °С [12]). Экспериментальным доказательством плавления НКСС служат наблюдения в оптическом микроскопе: поверхность стекла после лазерного воздействия слегка оплаивается и приобретает волнистую форму. Трансформация в тепло энергии лазерного излучения происходит в относительно тонкой поверхностной области стекла, содержащей и имплантированный слой, что приводит к его разогреву и плавлению. При этом известно, что в случае серебра температура плавления объёмного материала понижается с 960 до ~ 500 °С при уменьшении размеров частиц до значений менее 50 нм [14]. Все приведённые в работе данные позволяют заключить, что при разогреве стеклянной матрицы до столь высокой температуры ~ 800 °С будет происходить плавление МН. Под воздействием лазерного излучения образуется жидкий расплав металл-стекло, который практически мгновенно замораживается после прохождения наносекундного импульса. Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность использования на практике импульсного лазерного облучения диэлектрических метаматериалов, содержащих в своём объёме МН, для контролируемой модификации их размеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-97505) и Программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”. А. Л. Степанов выражает благодарность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер.

Литература

1. Sarychev A., Shalaev V.: *Electrodynamics of metamaterials*. New York: World Sci. Publ. 2007. 293 p.
2. Mei Q.S., Lu K.: *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1175–1262 (2007)
3. Link S., Burda C., Mohamed M.B., Nikoobakht B., El-Sayed M.A.: *J. Phys. Chem. A* **103**, 1165–1170 (1999)
4. Stepanov A.L., Khaibullin I.B.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9**, 109–129 (2005)
5. Степанов А.Л., Попок В.Н.: *Журн. прикл. спектроскопии* **68**, 120–124 (2001)
6. Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.: *Способ получения нелинейно-оптического материала*. Патент РФ № 2156490. 2000.
7. Stepanov A.L. in: *Metal-polymer nanocomposites* (Nikolaï L., Carotenuto J., eds.), pp. 241–263. Danvers: John Wiley & Sons Publ. 2004.
8. Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Cattaruzza E., Arnold G.W., Battaglin G., Calvelli P., Polloni R., Betroncello R., Haglund R.H., Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3101–3104 (1996)
9. Park S.Y., Isobe T., Senna M.: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2688–2689 (1998)
10. Townsend P.D., Olivares J.: *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 275–282 (1997)
11. Grigoropoulos C.P. in: *Laser ablation and desorption: experimental methods in physical science* (Miller J.C., Haglund R.F., Jr., eds.), pp. 267–305. San Diego: Academic Press 1998.
12. Izumitani T.S.: *Optical glass*. New York: Am. Inst. of Phys. 1986. 324 p.

Синтез наночастиц серебра при ионной имплантации вязко-текучей эпоксидной смолы

А. Л. Степанов, Р. И. Хайбуллин, В. Ф. Валеев, Ю. Н. Осин, В. И. Нуждин, И. А. Файзрахманов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Представлена методика ионного синтеза наночастиц серебра в эпоксидной смоле, находящейся в вязко-текучем состоянии (вязкость 30 Па·с). Ионная имплантация вязко-текучего и стеклообразного полимера проводилась ионами серебра с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² в интервале доз от $2.2 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см². В результате были сформированы эпоксидные слои, содержащие в своём объёме наночастицы серебра, которые исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической абсорбционной спектроскопии. Установлено, что при использовании вязко-текучего состояния полимера удаётся повысить коэффициент диффузии имплантируемой примеси, что стимулирует зарождение и рост наночастиц при малых дозах имплантации и позволяет достигнуть более высоких значений фактора заполнения металлом полимера.

Введение

Актуальной задачей настоящего времени является поиск и создание новых композиционных материалов на основе полимеров, содержащих металлические наночастицы (МН) для приложений в области нелинейной оптики и магнитооптики [1, 2]. Перспективным методом формирования МН в полимерной матрице является ионная имплантация, позволяющая осуществлять контролируемый синтез МН на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при неограниченной доле вводимой примеси в образец [3]. Первыми исследованиями по ионному синтезу МН в полимерах следует признать работу Н. Куна с коллегами в 1984 г. [4]. В последние годы рост публикаций по ионному синтезу МН в полимерах неуклонно растёт.

Недавно был предложен новый подход, заключающийся в ионном синтезе МН в органических матрицах, находящихся на момент имплантации в вязко-текучем релаксационном состоянии в противоположность традиционному облучению стеклообразного полимера [5]. Было продемонстрировано влияние релаксационного состояния имплантируемой ионами кобальта вязко-текучей эпоксидной смолы на процессы зарождения и роста наночастиц кобальта. Установлено, что размер, форма и кристаллическая структура синтезированных МН определяются диффузионной подвижностью атомов и малых кластеров кобальта. Были получены различные слоистые структуры из ферромагнитных МН. В работе [6] было высказано предположение, что при имплантации полимеров ионами магнитных материалов (железо, кобальт и др.) на процесс синтеза МН, в частности, на формирование частиц различных форм (от сферических до игловидных), оказывает влияние магнитное диполь-дипольное взаимодействие между МН.

Данная работа направлена на изучение особенностей ионного синтеза наночастиц серебра в вязко-текучей

эпоксидной смоле. Подобные системы представляют большой интерес с точки зрения реализации нелинейно-оптических свойств.

Методики эксперимента

Имплантация в стеклообразную и вязко-текучую эпоксидную смолу была проведена ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² в интервале доз от $2.2 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см² при комнатной температуре приёмника ионов, на котором крепились образцы. Для сравнительных экспериментов образцы из эпоксидной смолы были также имплантированы ионами Ar^+ с энергией 40 кэВ, с плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² и дозами $3.2 \cdot 10^{16}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Для этих режимов имплантации средняя расчётная глубина проникновения ионов серебра в эпоксидную смолу составляет 30 нм, тогда как для ионов аргона она составляет ~50 нм.

В качестве вязко-текучей полимерной матрицы использовалась жидкая эпоксидная смола в смеси с дибутилфталатом и полиэтиленполиамином. Жизнеспособность вязко-текучей полимерной матрицы составляла около двух часов, после чего на её физико-механические свойства начинает сказываться формирование пространственной сетчатой структуры полимера. На момент облучения вязкость эпоксидного композита составляла 30 Па·с и за время облучения увеличилась примерно на 12 Па·с. Таким образом, интервал времени, затраченный на процесс ионной имплантации, не превышал времени жизнеспособности композита. Зависимость динамической вязкости эпоксидного композита от времени отверждения измерялась с помощью капиллярного вязкозиметра по стандартной методике [7]. Эпоксидные слои толщиной ~10 мкм наносились методом центрифугирования на тонкие стеклянные подложки. Температура

эпоксидной подложки с учётом радиационного нагрева не превышала 60 °С, что на несколько десятков градусов меньше верхней границы интервала допустимого неразрушающего нагрева данного полимера. По окончании процесса облучения эпоксидный композит переходил в стеклообразное состояние в соответствии с кинетикой отверждения (полимеризации) данного полимера [5].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии имплантированных ионами серебра слоёв эпоксидной смолы, находящейся на момент облучения в стеклообразном и вязко-текучем состояниях. Как видно из рисунка, для обоих типов образцов имплантация приводит к формированию наночастиц серебра в полимерной матрице. Отметим, что образование различных на микрофотографии МН в вязко-текучем образце происходит при меньшей дозе (порядка $2.2 \cdot 10^{16}$ ион/см²), чем в стеклообразном полимере ($\sim 5.2 \cdot 10^{16}$ ион/см²). Данное обстоятельство указывает на более эффективное зарождение МН в вязко-текучем материале. Кроме того, в вязко-текучей среде при всех использованных значениях доз имплантации МН оказываются сферическим, тогда как в

стеклообразной матрице наночастицы имеют иррегулярную каплевидную форму.

Для всех полимерных образцов с ионно-синтезированными МН были проведены наблюдения электронной микродифракции. Обнаружено, что дифракционная картина состоит из узких колец, соответствующих гранцентрированной кубической решётке серебра, которые наложены на широкие диффузные кольца малой интенсивности от полимерной матрицы. Следует также отметить, что интенсивность дифракционных колец в случае стеклообразного полимера оказывается значительно слабее по сравнению с дифракционной картиной, полученной от облучённого в вязко-текучем состоянии полимера, что указывает на наличие большего содержания металлической фазы в последнем случае. Образование каких-либо химических соединений с ионами серебра в облучаемых матрицах не наблюдается.

Количественные оценки размерных параметров синтезированных МН таких, как средний размер (d_{mean}), плотность частиц на единицу площади образца (N_{implant}) и среднее квадратичное отклонение (Δ_{implant}) размеров частиц от d_{mean} , представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 и рис. 1, величины d_{mean} и Δ_{implant} монотонно увеличиваются при одновременном снижении величины N_{implant} с возрастанием дозы внедряемых ионов серебра в

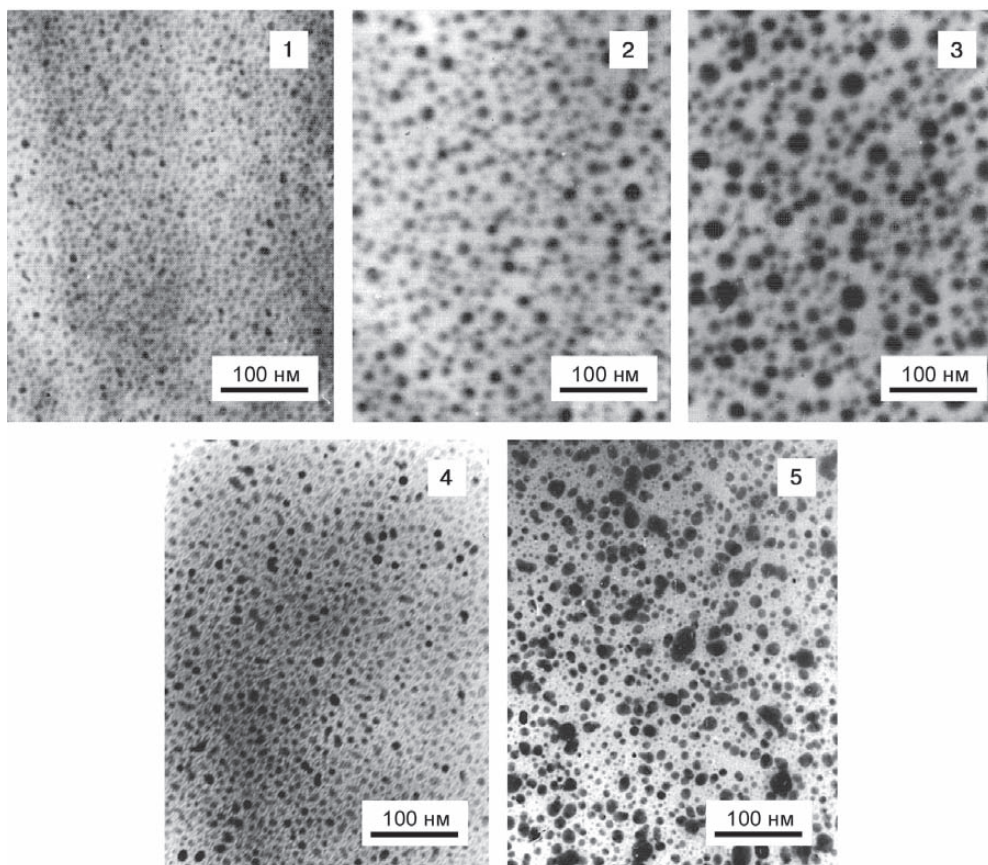


Рис. 1. Электронные микрофотографии эпоксидных слоёв с МН, синтезированными имплантацией ионов серебра с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² в вязко-текучие (1), (2), (3) и в стеклообразные (4), (5) полимерные матрицы при различных дозах: (1) $2.2 \cdot 10^{16}$; (2) $5.2 \cdot 10^{16}$; (3) $7.5 \cdot 10^{16}$; (4) $5.2 \cdot 10^{16}$ и (5) $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Таблица 1. Гранулометрические характеристики ионно-синтезированных наночастиц серебра в стеклообразной и вязко-текучей эпоксидной смоле.

Образец	Состояние полимера	Доза ($\times 10^{16}$ ион/см ²)	d_{mean} (нм)	Δ_{implant} (нм)	N_{implant} ($\times 10^{11}$ см ⁻²)	f_{implant}
1	Вязко-текуч.	2.2	5.0	2.0	3.90	0.12
2	Вязко-текуч.	5.2	16.3	6.0	2.10	0.35
3	Вязко-текуч.	7.5	22.0	11.1	1.38	0.49
5	Стеклообр.	5.2	8.3	10.2	1.20	0.25
6	Стеклообр.	7.5	13.8	14.2	0.90	0.35

эпоксидную смолу, находящуюся в различных релаксационных состояниях. При этом значения d_{mean} и N_{implant} выше, а разброс по размерам Δ_{implant} ниже в вязко-текучей среде по сравнению со стеклообразным полимером для ионно-синтезированных МН при одинаковых дозах. Поэтому можно заключить, что количество имплантированных ионов серебра, объединившихся в МН, выше, и, следовательно, соответствующий фактор заполнения (f_{implant}) должен быть выше для вязко-текучей матрицы. Оценка фактора заполнения металлическим серебром эпоксидной матрицы при ионной имплантации может быть получена из оптических спектров поглощения сформированных композиционных материалов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в оптических спектрах всех исследованных образцов эпоксидной смолы, имплантированных ионами серебра, присутствует широкая селективная полоса, обусловленная поверхностным плазмонным резонансным (ППР) поглощением МН [8]. Подобная полоса отсутствует в спектре поглощения эпоксидной смолы, облучённой ионами аргона (рис. 2, кривая 6). Во всех спектрах наблюдается интенсивное поглощение,

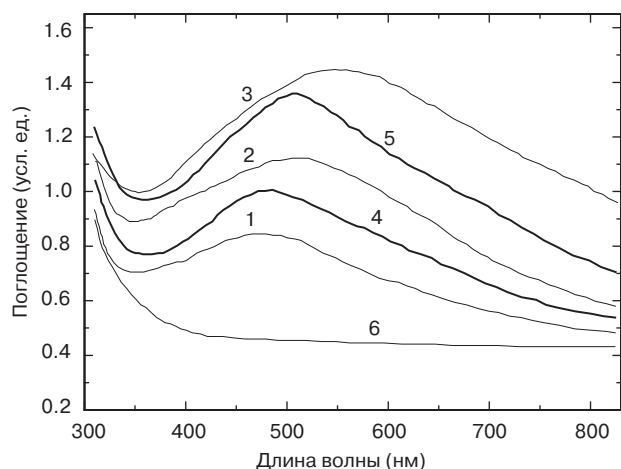


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ($\ln(1/A)$, где A — пропускание) эпоксидных слоёв с МН, синтезированными имплантацией ионов серебра с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см² в вязко-текучие (1), (2), (3) и в стеклообразные (4), (5) полимерные матрицы при различных дозах: (1) $2.2 \cdot 10^{16}$, (2) $5.2 \cdot 10^{16}$, (3) $7.5 \cdot 10^{16}$, (4) $5.2 \cdot 10^{16}$ и (5) $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Спектр поглощения стеклообразной эпоксидной смолы (6) после её облучения ионами аргона при дозе $3.2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

доминирующее в ультрафиолетовой области спектра, обусловленное радиационными дефектами и структурными нарушениями полимера [9]. При наименьшей дозе ($2.2 \cdot 10^{16}$ ион/см²) максимум ППР-поглощения вязко-текучего образца расположен вблизи 490 нм (рис. 2, кривая 1). С ростом ионной дозы интенсивности поглощения ППР-полосы монотонно увеличивается одновременно со смещением её максимума в длинноволновую область спектра до 570 нм (рис. 2, кривые 1, 2 и 3). Подобные изменения оптических спектров происходят с ростом дозы и в стеклообразной эпоксидной смоле (рис. 2, кривые 4 и 5). Однако при этом длинноволновое смещение максимума поглощения (до 520 нм) и его интенсивность заметно меньше, чем для вязко-текучего полимера при одинаковых значениях ионных доз (рис. 2, ср. кривые 3 и 5). Более интенсивные полосы ППР-поглощения ионно-синтезированных серебряных наночастиц в вязко-текучей эпоксидной смоле также указывают на более эффективное зарождение и рост МН при имплантации по сравнению со стеклообразным полимером.

В соответствии с теорией Максвелла-Гарнета, существует зависимость положения максимума полосы поглощения МН от значения фактора заполнения металлом композиционного материала [8, 10]. Положение максимума ППР-поглощения МН при большей длине волны соответствует более высокому значению f_{implant} металла. Предполагая отсутствие сильного взаимодействия между МН, размер которых меньше длины волны света в исследуемых образцах, и используя значения диэлектрических констант серебра [11] и полимерной матрицы [12] на длинах волн максимумов ППР-поглощения МН, можно определить соответствующие значения f_{implant} по известному выражению [8]

$$\varepsilon_1^{\text{Ag}} = \frac{2 + f_{\text{implant}}}{1 - f_{\text{implant}}} n_{\text{polymer}}^2, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1^{\text{Ag}}$ — действительная часть диэлектрической константы серебряных наночастиц, а n_{polymer} — коэффициент преломления диэлектрической матрицы, содержащей МН. Полученные величины f_{implant} для исследованных образцов приведены в таблице 1. Из таблицы следует, что для равных значений ионных доз f_{implant} заметно выше в вязко-текучих эпоксидных слоях, по сравнению со стеклообразным полимером.

Как уже было отмечено, ионная имплантация материалов приводит к появлению в них радиационных структурных повреждений, таких как разрыв химических связей макромолекул, образование свободных радикалов, кросс-связей, оксидизация и карбонизация [9]. Образование таких дефектов в полимерах вызывает увеличение поглощательной способности в оптическом диапазоне спектра и в большей степени в ультрафиолете. Как следует из рис. 3, интенсивность ультрафиолетового поглощения, а, следовательно, и количество радиационных дефектов в стеклообразном полимере выше, чем в вязко-

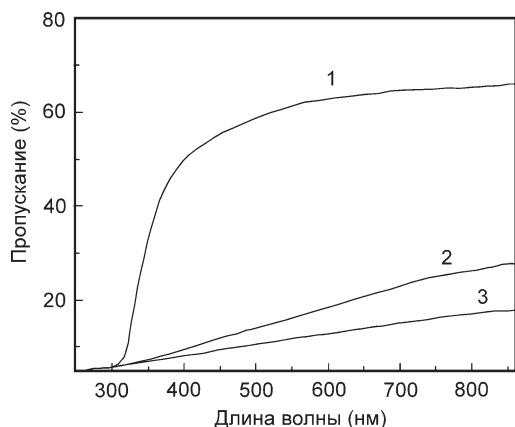


Рис. 3. Спектры пропускания (1) необлученной стеклообразной эпоксидной смолы и этого же полимера, имплантированного ионами аргона с энергией 40 кэВ, плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см² и дозой 10¹⁷ ион/см². Эпоксидная смола находилась на момент облучения в вязко-текучем (2) и стеклообразном состояниях (3).

текучей эпоксидной смоле для равных ионных доз. Меньшее число структурных нарушений в имплантированной вязко-текучей среде проявляется в большей оптической прозрачности данных образцов почти во всём видимом спектральном диапазоне (рис. 3). Из рис. 3, на котором приведены спектры пропускания стеклообразного и вязко-текучего полимеров, облученных в идентичных условиях ионами аргона, способными вызывать только структурные нарушения облучаемой матрицы, отчетливо видно повышенное пропускание вязко-текучей эпоксидной смолы. Вероятно, высокая подвижность макромолекул в вязко-текучей матрице способствует быстрому восстановлению оборванных связей и молекулярной структуры полимера во время её облучения. Можно также предположить, что при ионной имплантации вязко-текучей среды эффективность процесса корбанизации понижена по сравнению со стеклообразным полимером, поскольку именно углеродные образования вызывают заметное поглощение в длинноволновой спектральной области облучаемого полимера [9].

Для понимания особенностей образования МН в настоящем эксперименте следует учитывать специфику процесса полимеризации эпоксидной смолы. При стекловании эпоксидный композит проходит последовательно несколько стадий: от жидкостного состояния начальной смеси до полностью отвержденного полимера. В соответствии с этими стадиями изменяется по времени и вязкость эпоксидной смолы [5]. При вязкости полимера 30 Па·с эпоксидные группы молекул ещё только начинают раскрываться, и эпоксидная система может рассматриваться как низковязкостная однородная молекулярная жидкость. Полимерные блоки и надмолекулярная сетчатая структура полимера ещё не образуются.

Ионная имплантация в эпоксидный полимер при её вязкости 30 Па·с (однородная жидкая среда) приводит к формированию пересыщенного раствора атомов серебра в облучаемом органическом слое. В отсутствие внутрен-

них дефектов матрицы, присущих твёрдотельным материалам, в жидкой среде возможен гомогенный механизм зарождения серебряных наночастиц подобно конденсации металлических капель в среде инертного газа [13]. Дальнейший рост МН будет поддерживаться диффузией примесных атомов к их зародышам. Такие условия обеспечивают образование частиц сферической формы, а также достаточно высокую однородность распределения МН по размерам (рис. 1) [14]. Напротив, в твёрдотельных облучаемых материалах присутствие собственных и радиационных дефектов стимулирует зарождение на них МН, обусловленное гетерогенным механизмом [13]. При таком механизме формирование МК и распределение их по размерам зависит от системы дефектов и, одновременно, обусловлено низкой подвижностью атомов серебра в стеклообразном полимере [14]. Как результат, МН приобретают несимметричную каплевидную форму, и разбросы по размерам МН достаточно велики (см. таблицу 1). Однако, следует заметить, что в ряде случаев в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, ионносинтезированные серебряные наночастицы имеют сферическую форму [3]. Возможно, данные полимеры, характеризующиеся меньшей температурой размягчения и стеклования, чем эпоксидная смола, разогреваются под ионным пучком и переходят в жидкоподобное состояние, при котором примесные атомы обладают высокой подвижностью, что и ведёт к формированию сферических МН.

При ионной имплантации в вязко-текучую среду относительно невысокими дозами ($\leq 10^{16}$ ион/см²), высокая подвижность атомов серебра может приводить к размытию профиля распределения примесных атомов. Коэффициент диффузии атомов серебра в эпоксидной смоле можно оценить, используя формулу Стокса-Эйнштейна [15]

$$D = kT/3\pi\phi\mu, \quad (2)$$

где μ – динамическая вязкость полимера (30 Па·с), T – абсолютная температура полимера, ϕ – диаметр атома серебра и k – константа Больцмана. Согласно этим оценкам, коэффициент объёмной диффузии атомов серебра в эпоксидной смоле составляет $\sim D_{Ag} = 5 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Данная величина оказывается примерно на пять-шесть порядков больше по сравнению с D_{Ag} в стеклообразных полимерах [16]. Очевидно, что на ранней стадии имплантации слишком высокое значение D_{Ag} может существенно понижать локальную концентрацию атомов серебра в приповерхностном слое полимера, и тем самым снижать эффективность зарождения МН. Однако, при нескольких меньших значениях D_{Ag} подвижность атомов серебра приводит к повышению вероятности образования зародышей, которые являются стоками для внедряемых последующих атомов примеси. И, как видно из полученных результатов (рис. 1), зарождение МН в вязко-текучей эпоксидной смоле, находящейся при вязкости 30 Па·с, происходит при меньшей ионной дозе, чем

в стеклообразном полимере. Таким образом, при данном выбранном значении вязкости эпоксидной смолы подвижность атомов серебра не приводит к понижению их локальной концентрации в имплантированном слое, а напротив, ведёт к эффективному зарождению МН. Очевидно также, что и скорость роста МН выше в вязко-текучем полимере, что и наблюдается в формировании более крупных частиц (см. таблицу 1).

Повышенная подвижность атомов серебра в вязко-текучей среде ведёт к высокой эффективности их накопления на сформировавшихся зародышах МН вследствие увеличения радиуса сферы самособирания (R_{gett}), которая пропорциональна D_{Ag} [17]:

$$R_{\text{gett}} \propto \sqrt{D_{\text{Ag}} t_{\text{growth}}}, \quad (3)$$

где t_{growth} – время роста МН. Если предположить, что t_{growth} равна во всех облучаемых образцах, то тогда величина R_{gett} будет на три порядка больше в вязко-текучей эпоксидной смоле по сравнению со стеклообразным полимером. По данным работ [16, 17], чем большее значение R_{gett} , тем МН крупнее, что и наблюдается в настоящем эксперименте (рис. 1 и таблица 1).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод ионной имплантации полимерной матрицы, находящейся на момент облучения в вязко-текучем состоянии, позволяет реализовать синтез наночастиц благородных металлов. При использовании вязко-текучего состояния полимера удаётся повысить коэффициент диффузии имплантируемой примеси без специального повышения температуры полимера, что стимулирует зарождение и рост наночастиц уже при малых дозах имплантации и позволяет достигнуть более высоких значений фактора заполнения металлом полимера. Применение вязко-текучей среды позволяет снизить формирование структур-

ных радиационных дефектов облучаемого органического материала по сравнению с имплантированным стеклообразным полимером, что повышает однородность распределения по размерам ионносинтезированных МН.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-97505) и Программы ОФН РАН “Новые материалы и структуры”. А. Л. Степанов выражает благодарность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер. Авторы также благодарят С. Н. Абдуллина за помощь в синтезе образцов.

Литература

1. Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Хайбуллин И.Б.: Патент РФ № 2125286. 1997.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.: Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия 2000. 410 с.
3. Stepanov A.L. in: Metal-polymer nanocomposites (Nikolais L., Carotenuto G., eds.), pp. 241–265. Daveners: John Wiley & Sons Publ. 2004.
4. Koon N.C., Weber D., Pehrsson P., Schindrel A.I.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **27**, 265–269 (1984)
5. Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Khaibullin I.B.: Surf. Coat. Technol. **106**, 214–219 (1998)
6. Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р., Шульдин С.В., Осин Ю.Н., Жеглов Е.П., Вахонина Т.А., Хайбуллин И.Б.: Высокмолекулярные соединения **43**, 1973–1983 (2001)
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е.: Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Наука 1979. 304 с.
8. Kreibitz U., Vollmer M.: Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer 1995. 468 p.
9. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.: Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press 1994. 280 p.
10. Maxwell Garnet J.C.: Philos. Trans. R. Soc. Lond. **203**, 385–420 (1904)
11. Quinten M.: Z. Phys. B **100**, 211–217 (1996)
12. Степанов А.Л.: Оптика и спектроскопия **91**, 868–873 (2001)
13. Zettlemoyer A.C.: Nucleation. New York: Marcel Dekker 1969. 289 p.
14. Морехов И.Д., Трусков Л.И.: Ультрадисперсные металлические среды. М.: Металлургия 1977. 264 с.
15. Reif F.: Fundamentals of statistical and thermal physics. New York: McGraw-Hill 1965. 278 p.
16. Zener C.: J. Appl. Phys. **20**, 950–953 (1949)
17. Maurer R.D.: J. Appl. Phys. **29**, 1–8 (1958)

Исследование микроструктуры, оптических и магнитных свойств тонких плёнок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами никеля

Р. Р. Хакимова, В. В. Базаров, Ю. И. Гатиятова, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, Ю. Н. Осин,
Р. И. Хайбуллин, И. А. Файзрахманов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Исследовано влияние имплантации ионов Ni^+ с энергией 40 кэВ дозами $(0.25\text{--}1.25) \cdot 10^{17}$ ион/см² и последующего термического отжига в атмосфере воздуха ($T_{\text{отж}} = 1000$ °С в течение 30 мин) на структуру и физические свойства тонких (~100 нм) плёнок ZnO. Микроструктура, элементно-фазовый состав, оптические и магнитные свойства плёнок ZnO исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии и индукционной магнитометрии. Установлено, что ионное облучение с ростом дозы имплантированной примеси никеля вызывает почернение и потерю прозрачности плёнок ZnO, на поверхности образуются микротрещины. При максимальных значениях дозы имплантации имеет место преципитация примеси в форме наноразмерных частиц никеля. Последующая термическая обработка ведёт к восстановлению кристаллической структуры имплантированных плёнок, дефрагментации наночастиц никеля, диффузионному перераспределению примеси по объёму плёнки ZnO и формированию новой фазы, край оптического поглощения которой сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с исходной плёнкой ZnO.

Введение

Оксид цинка (ZnO) является прямозонным полупроводником, ширина запрещённой зоны которого при комнатной температуре составляет 3.37 эВ, что соответствует ультрафиолетовой области спектра. Этот материал является стойким к высоким температурам и агрессивным средам и используется в пьезоэлектрических устройствах, оптических волноводах, применяется в качестве прозрачных электропроводящих покрытий. Оксид цинка, легированный примесями 3d-переходных металлов, из-за особенностей своих физико-химических свойств находит широкое применение в различных областях науки и техники. В частности, он является наиболее привлекательным материалом для изготовления оптоэлектронных приборов нового поколения, работающих в синей и в ближней ультрафиолетовой областях спектра [1].

Одним из перспективных методов получения оксида цинка, содержащей примесь 3d-элементов, является ионная имплантация. В данной работе нами исследовалось влияние имплантации ионов никеля и последующего термического отжига на структурные, оптические и магнитные свойства тонких плёнок ZnO.

Экспериментальная часть

Образцами для ионного облучения служили монокристаллические плёнки (001) ZnO толщиной 100 нм, полученные методом магнетронного распыления объёмной керамической мишени оксида цинка (99.9%) на монокристаллические подложки (100) Al_2O_3 с последующим продолжительным высокотемпературным отжигом в атмосфере кислорода. Образцы были приготовлены в Ин-

ституте экспериментальной физики Рурского университета (г. Бохум, Германия).

Тонкие плёнки оксида цинка были имплантированы ионами никеля с энергией 40 кэВ в широком диапазоне значений доз $D = (0.25\text{--}1.25) \cdot 10^{17}$ ион/см². Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛЮ-3 в остаточном вакууме 10^{-5} Торр при постоянной плотности ионного тока равной 8.0 ± 0.5 мкА/см². Образцы крепились на держателе образцов с водяным охлаждением. Была получена серия из пяти образцов NiZnO: 1, $D = 0.25 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 2, $D = 0.5 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 3, $D = 0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 4, $D = 1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 5, $D = 1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Оценка глубины залегания имплантированных ионов никеля в матрице ZnO была проведена с использованием компьютерной программы SRIM-2006 [2]. Эта программа позволяет моделировать процесс внедрения и торможения различных ионов в твёрдом теле, используя квантово-механический подход для описания столкновений ионов с атомами облучаемой мишени. Следует отметить, что процесс ионной имплантации приводит к образованию радиационных дефектов. Кроме того, большинство имплантационных атомов занимают нерегулярные (междоузельные) положения в решётке и поэтому не являются электрически и оптически активными. В связи с этим необходимо проведение последующей термической обработки облучённой матрицы для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации структуры и активации внедрённой примеси.

Высокотемпературный отжиг имплантированных образцов был выполнен в муфельной печи с кварцевым держателем образцов в атмосфере воздуха при температуре $T_{\text{отж}} = 1000$ °С в течение 30 мин.

Элементный состав и морфология поверхности имплантированных плёнок ZnO были исследованы на скани-

рующем электронном микроскопе Zeiss EVO-50XVP. Микроскопический анализ проводился в низковакуумном режиме (15 Па), позволяющем исследовать образцы с низкой проводимостью.

Оптические спектры пропускания, отражения и поглощения плёнок ZnO были записаны на спектрофотометре Hitachi 330 в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн (от 200 до 800 нм).

Магнитные свойства образцов исследовались методами индукционной магнитометрии. Зависимости величины наведённого и остаточного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного либо в плоскости, либо перпендикулярно плоскости образца, регистрировались на коэрцитивном спектрометре при комнатной температуре с развёрткой магнитного поля до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от корундовой подложки (Al_2O_3) и плёнки ZnO был вычтен.

Результаты и их обсуждения

С помощью SRIM-2006 алгоритма, для заданных в наших экспериментах параметров режима ионного облучения рассчитаны глубинные профили распределения концентрации имплантированной примеси никеля в матрице ZnO (рис. 1) и значения толщины распылённого слоя облучённой подложки (рис. 2). Согласно расчётам, средний пробег ионов никеля с энергией 40 кэВ в матрице ZnO ($\rho = 5.6 \text{ г/см}^3$) составляет величину $R_p \cong 20 \text{ нм}$, а статистический разброс от среднего пробега $\Delta R_p = 11.3 \text{ нм}$. Как видно из рисунков, основная часть ($\sim 98\%$) внедрённой примеси никеля сосредоточена в тонком приповерхностном слое с толщиной $\sim 50 \text{ нм}$ (рис. 1). Высокоэнергетичное ионное облучение приводит к интенсивному распылению облучаемой подложки ZnO и при максимальной дозе имплантации $1.25 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$ тол-

щина распыляемого слоя превышает величину среднего пробега более, чем в 3 раза (рис. 2). Этот результат показывает, что часть внедрённой примеси никеля может распыляться во время процесса имплантации, а фактическая концентрация ионов никеля в облучённом слое ZnO будет значительно ниже расчётной.

Результаты электронно-микроскопических исследований морфологии поверхности как исходных, так и имплантированных никелем плёнок ZnO, а также плёнок, подвергнутых последующему высокотемпературному термическому отжигу, показали, что практически гладкая поверхность необлучённой плёнки (рис. 3а), вследствие ионного облучения, приобретает развитый рельеф – на поверхности плёнок наблюдается образование микротрещин, количество которых возрастает с ростом дозы имплантации (рис. 3б и 3в). В результате последующего высокотемпературного отжига морфология поверхности практически полностью восстанавливается и приобретают гладкий вид (рис. 3г), характерный для необлучённых плёнок ZnO.

Элементный состав приповерхностного слоя исследуемых плёнок представлен в таблице 1. Из анализа данных таблицы 1 следует, что с ростом дозы имплантации концентрация структурообразующего элемента цинка падает (см. колонку Zn/Al). Это свидетельствует об интенсивном распылении плёнки ZnO в результате ионного облучения, что согласуется с расчётами, выполненными в рамках SRIM-2006 алгоритма (рис. 2). С другой стороны, как и следовало ожидать, с ростом дозы концентрация примеси никеля в облучённой плёнке ZnO растёт (см. колонку Ni/Zn). При высоких дозах, за счёт интенсивного распыления мишени, концентрация никеля становится сравнимой с концентрацией цинка, и даже больше. Сравнительный микроанализ имплантированных и затем отожжённых плёнок ZnO показывает, что высокотемпературный отжиг практически не меняет элементный состав плёнки.

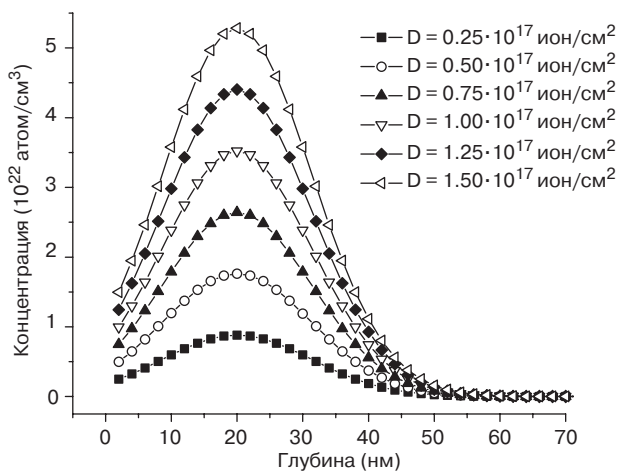


Рис. 1. Глубинные профили распределения концентрации имплантированной примеси никеля в матрице ZnO для различных доз имплантации, рассчитанные с использованием SRIM-2006 алгоритма.

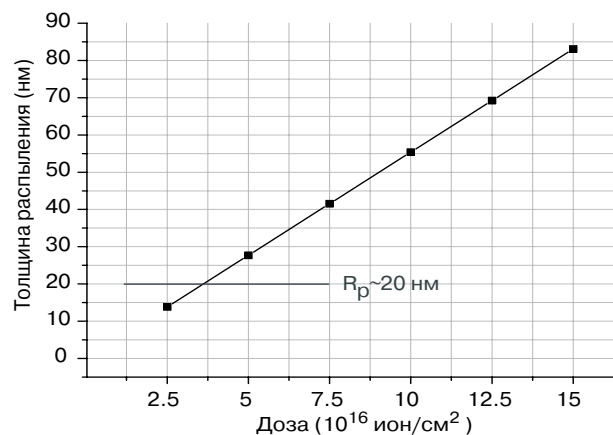


Рис. 2. Значение толщины распылённого слоя ZnO для различных доз имплантации, рассчитанные с использованием SRIM-2006 алгоритма.

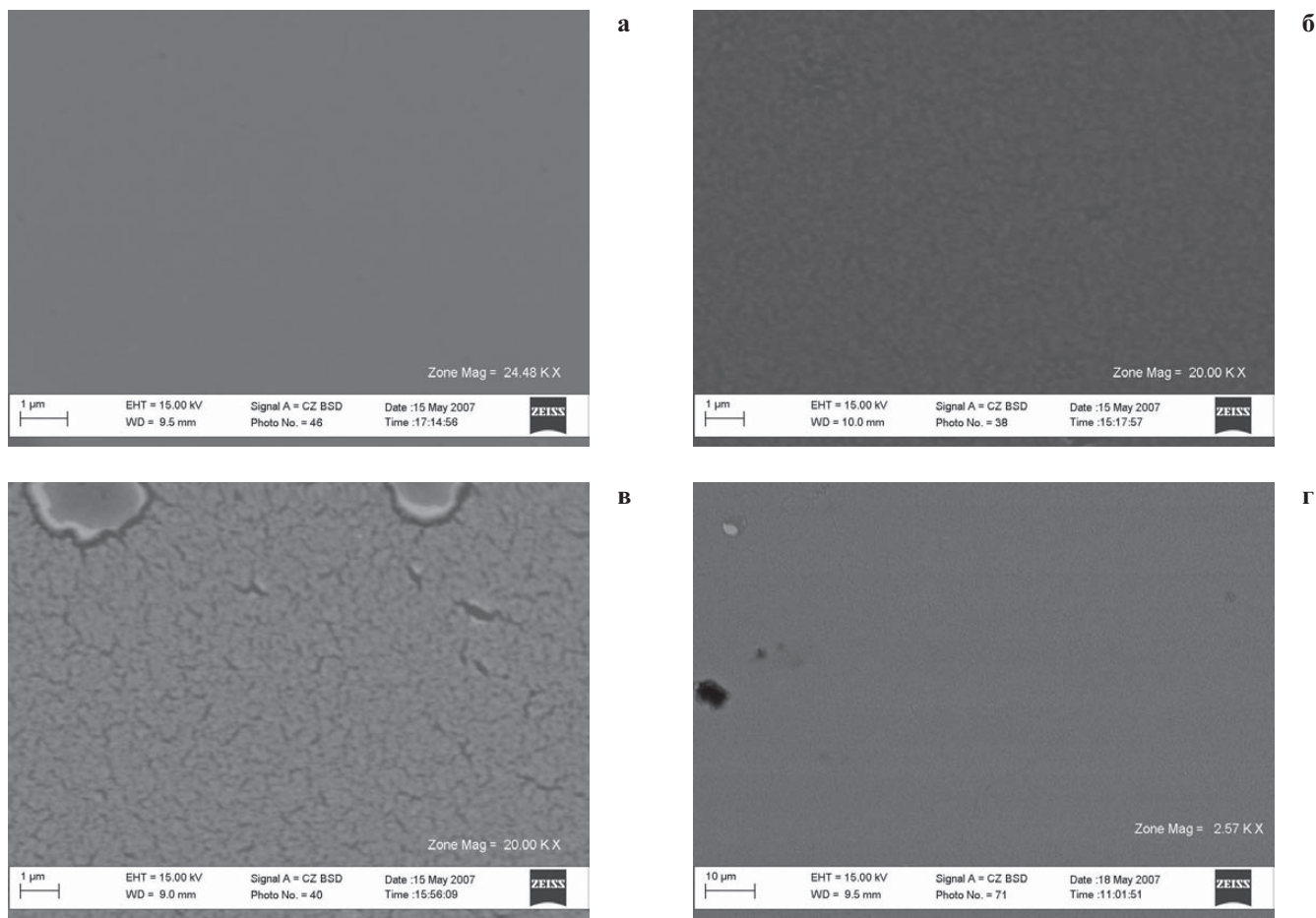


Рис. 3. Морфология поверхности плёнок ZnO: **а** до имплантации; **б** после имплантации ионами Ni⁺ с дозой $0.5 \cdot 10^{17}$ ион/см²; **в** после имплантации с дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² и затем **г** подвергнутых термическому отжигу на воздухе при 1000 °С в течение 30 мин.

Высокодозная имплантация ионов никеля приводит к существенному изменению оптических свойств плёнок ZnO. В частности, исходные, практически бесцветные плёнки оксида цинка в результате ионного облучения приобретают тёмносерый оттенок, что связано с их радиационным повреждением и изменением элементно-фазового состава. При максимальной дозе облучения, вследствие высокой концентрации внедрённой примеси никеля, приповерхностные слои плёнок ZnO проявляют металлический блеск.

На рис. 4 представлены оптические спектры пропускания плёнок ZnO как имплантированных ионами никеля с различной дозой, так и подвергнутых последующему высокотемпературному отжигу в атмосфере воздуха. Хорошо видно, что с ростом дозы величина пропускания во всем исследуемом диапазоне длин волн монотонно падает (рис. 4а). В спектрах наблюдается и ряд других особенностей, связанных с дозой имплантации. А именно, край оптического поглощения плёнок ZnO ($\lambda = 375$ нм) с ростом дозы имплантации постепенно

Таблица 1. Элементный состав различных образцов тонких плёнок ZnO на корундовой (Al₂O₃) подложке.

Образец	Доза имплантации (ион/см ²)	Отжиг при $T = 100$ °С, $t = 30$ мин	Элементный состав (атомные %)						
			Al	O	Zn	Ni	Σ	Zn/Al	Ni/Zn
Al ₂ O ₃	—	—	31.3	68.7	—	—	100	—	—
ZnO_Al ₂ O ₃	—	—	28.3	70.4	1.3	—	100	0.05	—
ZnO_Al ₂ O ₃ _отж	—	+	28.8	70.3	0.9	—	100	0.03	—
NiZnO-1	$0.25 \cdot 10^{17}$	—	30.8	67.7	1.5	—	100	0.05	—
NiZnO-2	$0.50 \cdot 10^{17}$	—	30.8	67.9	0.7	0.6	100	0.02	0.86
NiZnO-3	$0.75 \cdot 10^{17}$	—	не исследовался						
NiZnO-4	$1.00 \cdot 10^{17}$	—	27.7	71.5	0.3	0.5	100	0.01	1.67
NiZnO-5	$1.25 \cdot 10^{17}$	—	30.2	68.7	0.4	0.7	100	0.01	1.75
NiZnO-5_отж	$1.25 \cdot 10^{17}$	+	28.1	70.9	0.4	0.6	100	0.01	1.50

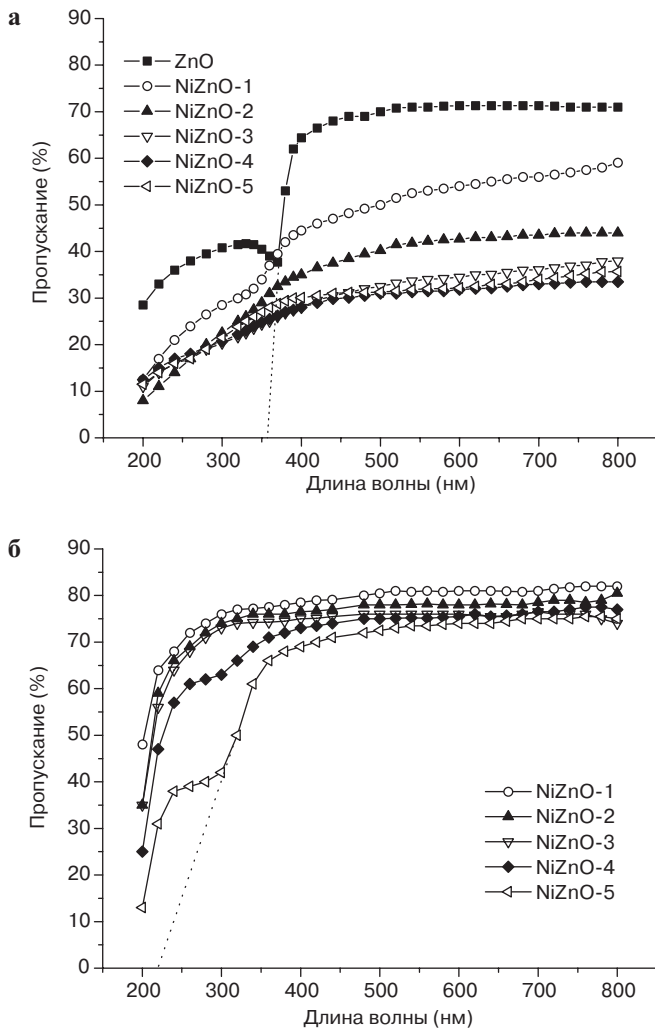


Рис. 4. Спектры пропускания плёнок ZnO, имплантированных ионами никеля до и после отжига (а и б, соответственно). Дозы имплантации: 1) $0.25 \cdot 10^{17}$; 2) $0.5 \cdot 10^{17}$; 3) $0.75 \cdot 10^{17}$; 4) $1.00 \cdot 10^{17}$; 5) $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см². Штрих-пунктирная линия показывает край оптического поглощения для исходной плёнки ZnO.

размывается, а при максимальной дозе, равной $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см², наблюдается широкий пик селективного поглощения с максимумом на длине волны $\lambda = 550$ нм.

Природа наблюдаемых изменений оптических свойств ZnO с ростом дозы имплантации хорошо известна и заключается в радиационном повреждении кристаллической структуры облучаемой матрицы [3]. Порождаемые имплантацией радиационные дефекты различного структурного вида обуславливают интенсивное поглощение света во всём видимом диапазоне, что приводит к почернению и потере прозрачности имплантированных слоёв матрицы. Наблюдаемый при максимальных значениях дозы облучения металлический блеск связан с формированием наноразмерных частиц металлического никеля и появлением в оптических спектрах поглощения широкого пика на длине волны поверхностного плазменного резонанса, характерного для малых металлических частиц в диэлектрической матрице. Размытие края оптического поглоще-

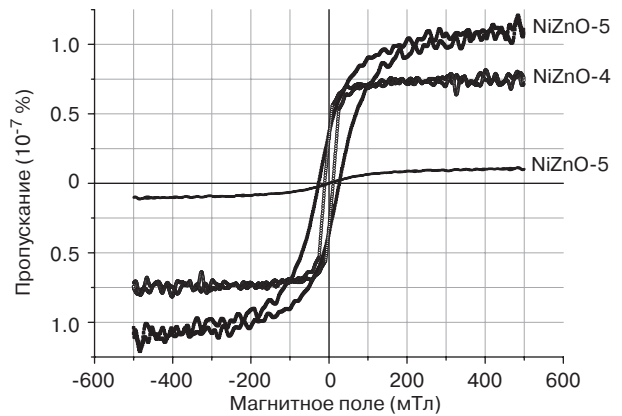


Рис. 5. Полевые зависимости магнитного момента, регистрируемые в плоскости плёнки ZnO, имплантированной ионами никеля дозами $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (NiZnO-4) и $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² (NiZnO-5) до отжига и $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² (NiZnO-5_отж) после термического отжига.

ния с ростом дозы, очевидно, связано с аморфизацией плёнок ZnO.

Последующая термическая обработка в атмосфере воздуха ведёт к восстановлению кристаллической структуры и морфологии поверхности имплантированных плёнок ZnO. Величина пропускания в видимом диапазоне спектра (400–800 нм) для плёнок, имплантированных никелем и затем подвергнутых высокотемпературному отжигу, имеет значения, равные 70–80% (рис. 4б), что соответствует пропусканию необлучённой плёнки ZnO (кривая ZnO на рис. 4а). При этом в спектрах наблюдаются две особенности, обусловленные активацией примеси никеля в результате высокотемпературного отжига. Первая особенность – край оптического поглощения плёнок, имплантированных дозами в диапазоне 0.25 – $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см², смещается в ультрафиолетовую область, приближаясь к краю оптического поглощения монокристаллической подложки корунда (для Al_2O_3 край поглощения при $\lambda = 160$ нм). Подобный эффект наблюдался ранее в работах [4, 5] для плёнок ZnO, легированных Mn или Mg с высокой концентрацией. По мнению авторов этих работ, наблюдаемый сдвиг края поглощения обусловлен структурным замещением катионов Zn^{2+} ионами примеси в кристаллической решётке ZnO. Это приводит к изменению параметров элементарной ячейки и, соответственно, к сильному изменению зонной структуры легированной матрицы ZnO. Вторая особенность, связанная с отжигом, заключается в появлении в спектрах пропускания оптического отклика от новой фазы, формирующейся в плёнках ZnO, имплантированных высокими дозами – $1.0 \cdot 10^{17}$ и $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см². Край оптического поглощения новообразованной фазы соответствует длине волны $\lambda_{ph} = 250$ нм и значительно смещён в ультрафиолетовую область спектра по сравнению с краем поглощения исходной плёнки ZnO ($\lambda_{ZnO} = 375$ нм) (см. рис. 4а, кривая для исходной плёнки ZnO). Исходя из данных элементного анализа имплантирован-

ной и отожженной плёнки NiZnO-5_отж, можно предположить, что эта фаза соответствует соединениям (шпинелям) с химической формулой: NiZn_2O_4 , ZnNiO_3 или ZnNi_2O_4 . Формирование последнего соединения наиболее вероятно, учитывая факт повышенного содержания никеля по сравнению с цинком в имплантированной и, затем, отожжённой плёнке ZnO (см. данные таблицы 1).

Магнитные свойства имплантированных плёнок ZnO ионами никеля зависят от ориентации приложенного магнитного поля к плоскости образца, что свидетельствует о магнитной анизотропии в плоскости образца. Для малых значений доз $(0.5\text{--}0.75) \cdot 10^{17}$ ион/см² имплантированные плёнки ZnO проявляют очень слабый парамагнитный отклик при комнатной температуре. С последующим ростом количества внедрённой примеси никеля плёнки оксида цинка проявляют ферромагнитные свойства, о чем свидетельствует наблюдение петли магнитного гистерезиса в образцах, имплантированных дозами $1.00 \cdot 10^{17}$ ион/см² (NiZnO-4) и $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² (NiZnO-5) (рис. 5). Последующая термическая обработка образцов приводит к исчезновению ферромагнитного отклика и фрагментации наночастиц металлического никеля (рис. 5).

Заключение

Проведенные исследования показали, что с ростом количества (дозы) имплантированной примеси никеля проис-

ходит почернение и уменьшение пропускания плёнок ZnO, а на поверхности плёнок образуются микротрещины. При максимальных значениях дозы имплантации в облучённом слое плёнки ZnO имеет место процесс преципитации примеси в форме наноразмерных частиц металлического никеля. Последующая высокотемпературная термическая обработка ведёт к восстановлению кристаллической структуры имплантированных плёнок, фрагментации наночастиц никеля, диффузионному перераспределению примеси по объёму имплантированной плёнки ZnO и формированию новой фазы, край оптического поглощения которой сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с исходной матрицей ZnO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00559a) и Программы ОФН РАН “Новые материалы и структуры”.

Литература

1. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkocd H.J.: *Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005)
2. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.: *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press 1985. (SRIM-2006 software at www.srim.org)
3. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.: *Optical effects of ion implantation*. Cambridge: University Press 1994. 280 p.
4. Akyuz I., Kose S., Atay F., Bilgin V.: *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1620–1626 (2006)
5. Kumar S., Gupta V., Sreenivas K.: *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 3343–3354 (2006)

Импульсная обработка кремния, имплантированного ионами эрбия

Р. М. Баязитов, Р. И. Баталов, Г. А. Новиков

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория интенсивных радиационных воздействий

Представлены результаты изучения воздействия мощных наносекундных ионных и лазерных импульсов на слои кремния, имплантированные ионами редкоземельной примеси (эрбий). Тонкоплёночные структуры Si:Er/Si перспективны для кремниевой оптоэлектроники в качестве излучателей света на коммуникационной длине волны 1.54 мкм. В данной работе проведено формирование тонкослойных твёрдых растворов эрбия в кремнии, а также синтез силицидов эрбия с использованием непрерывной имплантации кремния ионами эрбия и последующей импульсной ионной обработки. Структурные и оптические свойства сформированных слоёв Si:Er исследованы методами резерфордовского обратного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной фотолюминесценции. Установлена зависимость перераспределения атомов эрбия, микро-структуры слоёв Si:Er и их фотолюминесценции в ближней ИК-области от концентрации атомов эрбия и режимов импульсных воздействий.

Введение

Основной тематикой работ лаборатории интенсивных радиационных воздействий в последние годы является формирование светоизлучающих (в видимой и ближней ИК-области) тонкоплёночных структур на основе кремния путём имплантации монокристаллов кремния различными ионами (железо, углерод, эрбий) с последующей обработкой аморфных имплантированных слоёв мощными импульсными лазерными или ионными пучками наносекундной длительности (10–100 нс). Ранее нами были представлены результаты по импульсному синтезу слоёв орторомбического дисилицида железа (β -FeSi₂) и кубического карбида кремния (β -SiC) при имплантации кремния ионами железа и углерода, соответственно, с последующим отжигом имплантированных слоёв мощными наносекундными лазерными или ионными импульсами и исследованию их структурных и оптических свойств [1–3]. Кроме того, нами совместно с коллегами из ИАПУ ДВО РАН (г. Владивосток) проведено формирование тройной гетероструктуры Si/ β -FeSi₂/Si комбинацией методов ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [4].

На этапе 2008 года проводились эксперименты по изучению воздействия мощных наносекундных ионных и лазерных импульсов на слои кремния, имплантированные ионами редкоземельной примеси (эрбий). Интерес к эрбию в кремнии обусловлен тем фактом, что оптический переход между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er³⁺ сопровождается испусканием излучения на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм, которое попадает в область прозрачности кремния и диоксида кремния, являющихся основными материалами в микроэлектронике. Кроме того, люминесценция эрбия имеет малую ширину линии, слабо зависит от температуры и матрицы, в которую введён атом Er [5]. Указанные факторы делают тонкоплёночные струк-

туры Si:Er/Si перспективными для интеграции на одном кристалле кремния микро- и оптоэлектронных приборов.

Метод ионной имплантации широко применяется для формирования светоизлучающих твёрдых растворов Si:Er [6], а также плёнок силицидов эрбия на кремнии, перспективных в микроэлектронике в качестве барьеров Шоттки [7]. Существенным недостатком метода ионной имплантации является значительное повреждение кристаллической решётки Si при введении тяжёлых ионов Er³⁺. Для устранения радиационных нарушений, а также для оптической и электрической активации примеси обычно проводится высокотемпературный отжиг ($T > 900$ °C). Однако, наряду с устранением простых форм дефектов, такая термообработка может приводить к образованию более сложных протяжённых дефектов (дислокации, дислокационные петли) [8] и преципитатов силицидов эрбия, уменьшающих эффективность люминесценции Er. Кроме того, в процессе высокотемпературного отжига имеет место интенсивная диффузия атомов Er вглубь кристалла Si, что создаёт трудности при изготовлении светоизлучающих диодов ввиду сильного размытия профиля внедрённых атомов.

Импульсные воздействия на имплантированные слои Si наносекундными лазерными, ионными или электронными пучками могут быть альтернативой термическому отжигу. Импульсные обработки позволяют локализовать отжиг аморфного материала по его глубине (менее 1 мкм) и площади. Кроме того, за счёт высоких скоростей нагрева, плавления и кристаллизации в результате импульсных воздействий формируются эпитаксиальные слои с пониженным уровнем дефектов [9]. Необходимо отметить, что использование импульсных воздействий в отношении слоёв Si:Er в литературе весьма ограничено [10], что стимулирует проведение исследований в данном направлении. В данной работе исследовались особенно-

сти импульсной ионной обработки (ИИО) слоёв Si, имплантированных ионами Er^+ .

Эксперимент

С целью формирования тонкоплёночных твёрдых растворов Si:Er, а также силицидов эрбия имплантация пластин Si, выращенных по методу Чохральского с ориентацией (100) n -типа проводимости, проводилась при комнатной температуре ионами Er^+ с энергией $E = 100$ кэВ и с дозами $\Phi = 10^{16}$ и 10^{17} см^{-2} . Для устранения радиационных дефектов образцы Si подвергались ИИО. Импульсный ускоритель генерировал пучки ионов наносекундной длительности ($\tau = 50$ нс) с энергией $E = 300$ кэВ, состоящие из углерода ($\sim 80\%$) и водорода ($\sim 20\%$). Общая доза ионов, вводимых в образец за один импульс, не превышала 10^{13} см^{-2} . В процессе ИИО варьировалась плотность энергии ($W = 1\text{--}2$ Дж/см²) и число импульсов ($N = 1\text{--}10$). Наряду с ИИО, образцы Si подвергались термическому отжигу (ТО) при температуре $T = 800$ °C в течение 20 мин.

Распределение по глубине имплантированных атомов Er после ионной имплантации и ИИО было исследовано методом резерфордского обратного рассеяния (РОР), в т.ч. в режиме каналирования ионов, с использованием пучка ионов гелия с энергией 2 МэВ. Микроструктура и фазовый состав слоёв Si:Er были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотолюминесценция (ФЛ) слоёв Si:Er исследовалась в ближней ИК-области (1–1.7 мкм) при температуре $T = 77$ К. В качестве источника возбуждения сигнала ФЛ использовалось непрерывное излучение аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ нм) с мощностью $P = 200$ мВт. Регистрация ФЛ проводилась с помощью Фурье-спектрометра WOMEM, оснащённого охлаждаемым германиевым детектором.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены неориентированные и ориентированные вдоль направления $\langle 100 \rangle$ Si спектры РОР для образцов Si после ионной имплантации с различными дозами и ИИО. Видно, что, благодаря низкой энергии имплантации, атомы Er сосредоточены в узком пике гауссовой формы вблизи поверхности. Обработка спектров показывает, что полуширина пика Er и толщина аморфного слоя Si увеличиваются с дозой, с 55 и 110 нм для дозы $\Phi = 10^{16}$ см^{-2} до 80 и 130 нм для дозы $\Phi = 10^{17}$ см^{-2} , соответственно. Из рис. 1а видно, что ИИО приводит к эпитаксиальной рекристаллизации аморфного слоя Si (каналирование пучка ионов гелия в области 450–500 каналов), а также к вытеснению части атомов Er к поверхности в узкий пик толщиной около 30 нм (сегрегация) и вглубь кристалла Si (диффузия). Эффект сегрегации обусловлен низкой растворимостью Er в Si

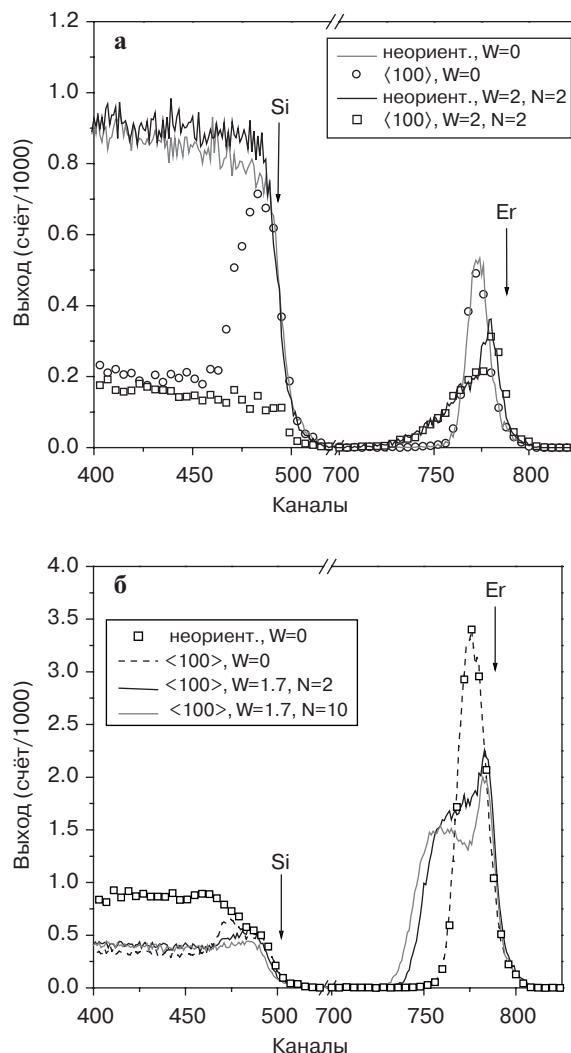


Рис. 1. Спектры РОР и каналирования образцов Si (100) после ионной имплантации и ИИО ($W = 1.7\text{--}2$ Дж/см², $N = 2\text{--}10$). Доза имплантации $\Phi = 10^{16}$ см^{-2} (а) и 10^{17} см^{-2} (б). Вертикальные стрелки с символами Si и Er указывают на положение поверхности для данных элементов.

($\sim 10^{16}$ см^{-3}), а малая ширина пика Er – высокой скоростью (~ 1 м/с) движения фронта кристаллизации в процессе отвердевания расплава кремния. Этот эффект более выражен при меньших дозах имплантации ($\Phi < 10^{16}$ см^{-2}), где практически вся примесь вытесняется в тонкий приповерхностный пик толщиной до 30 нм. В отличие от Si, каналирование в пике Er (750–800 каналов) после ИИО отсутствует, что свидетельствует о междоузельном положении атомов Er в решётке Si.

В случае высокодозной имплантации (рис. 1б) ИИО приводит к значительному подавлению сегрегации Er к поверхности вследствие приближения концентрации эрбия в кремнии к точке эвтектики ($\sim 10^{22}$ см^{-3}) и приближения коэффициента распределения примеси к 1. При этом атомы Er преимущественно диффундируют вглубь кристалла Si, причём с ростом числа импульсов диффузионный «хвост» становится более широким. В результате быстрой диффузии атомов Er в расплаве Si с коэффи-

циентом $D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ первоначальная ширина пика Er увеличивается почти в 2 раза, а его первоначальная высота, приблизительно соответствующая 40 ат.%, падает также почти в 2 раза. При такой высокой концентрации примеси имеет место образование силицидов эрбия, что видно по спаду сигнала РОР вблизи поверхности Si (460–500 каналы). Отметим, что в данном случае каналирование в области Si после ИИО менее выражено, что указывает на некоторую разупорядоченность в имплантированном слое, которая может быть связана с поликристаллической структурой Si и силицидов эрбия. Превалирование диффузионных процессов над сегрегационными, а также образование силицидов при высоких концентрациях малорастворимой примеси также наблюдалось нами в системе Si-Fe при импульсных воздействиях [11].

Микроструктура и фазовый состав слоёв Si, имплантированных ионами Er^+ и подвергнутых ИИО, были исследованы методом ПЭМ и микродифракции. На рис. 2 показаны светлопольные ПЭМ-изображения имплантированных слоёв Si после ИИО. Видно, что в случае

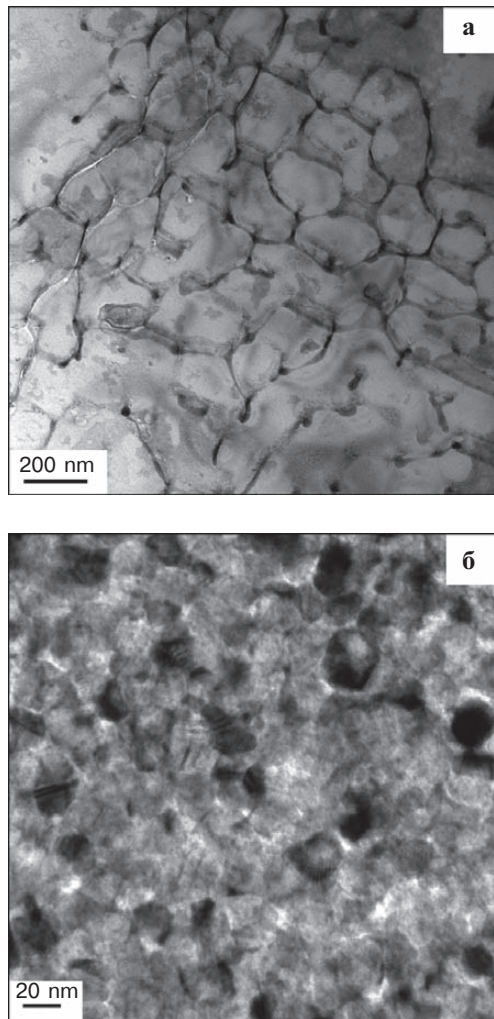


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения имплантированного слоя Si после ИИО ($I = 2 \text{ Дж/см}^2$, $N = 2$). Доза имплантации $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) и 10^{17} см^{-2} (б).

низкодозной имплантации ($\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$) ИИО приводит к образованию ячеистой структуры имплантированного слоя (рис. 2а), представляющей собой крупные ячейки (столбы) Si, прорастающие к поверхности с размерами до 0.2 мкм, в стенках которых сосредоточена примесь Er (тёмные участки) в виде преципитатов силицида эрбия с размерами до 20 нм. Микродифракционные измерения ячеистой структуры демонстрируют присутствие точечных рефлексов, связанных с кремнием и моносилицидом эрбия (ErSi), что свидетельствует об эпитаксиальной рекристаллизации в результате ИИО. Этот результат согласуется с данными РОР (рис. 1а), в которых после ИИО видно каналирование в области имплантированного слоя. Исследование микроструктуры имплантированных слоёв Si после дополнительного термического отжига при температурах до 900 °C показало, что ячеистая структура является весьма термостабильной и не претерпевает существенных изменений.

В случае высокодозной имплантации ионов Er^+ ($\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) наблюдается образование мелких зерен кремния и силицидов эрбия с размерами до 40 нм (рис. 2б). Микродифракционная картина показывает присутствие большого числа колец (до 20), обусловленных формированием в имплантированном слое поликристаллического Si и дисилицида эрбия (ErSi_2). Образование поликристаллического ErSi_2 согласуется с данными работы [7], в которой в результате имплантации с высокой дозой и плотностью тока также наблюдалось образование поликристаллической фазы ErSi_2 , и коррелирует с данными РОР (рис. 1б), согласно которым максимальная концентрация атомов Er в результате ИИО уменьшалась с ~ 40 до ~ 20 ат.%.

Для исследования ФЛ-свойств в ближней ИК-области слои Si:Er, полученные в процессе ионной имплантации и ИИО, были дополнительно отожжены в печи при $T = 800 \text{ °C}$ в течение 20 мин с целью устранения точечных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. На рис. 3 показаны спектры ФЛ ($T = 77 \text{ K}$) образцов Si, концентрация атомов Er в которых ($\sim 10^{21}$ и $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) значительно превышает порог их преципитации ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$). В обоих спектрах присутствуют два интенсивных пика при 0.806 и ~ 1.1 эВ, причём интенсивность второго пика выше примерно в 1.5 раза. Этот пик обусловлен краевой люминесценцией Si, испускаемой с глубины ~ 1 мкм, связанной с глубиной проникновения излучения Ar лазера ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$). Необходимо отметить, что, несмотря на высокую концентрацию атомов Er в Si ($N > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и преципитацию эрбия в оптически неактивные металлические силициды, пик ФЛ при 0.806 эВ, связанный с оптическими переходами между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} , присутствует в спектрах обоих образцов. По нашему мнению, светоизлучающая область, ответственная за ФЛ эрбия при 0.806 эВ, преимущественно локализована в протяжённых хвостовых участках профиля распределения примеси, в которых образуется твёрдый раствор Er в Si с концентрацией Er в области $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что значительно ниже, чем у

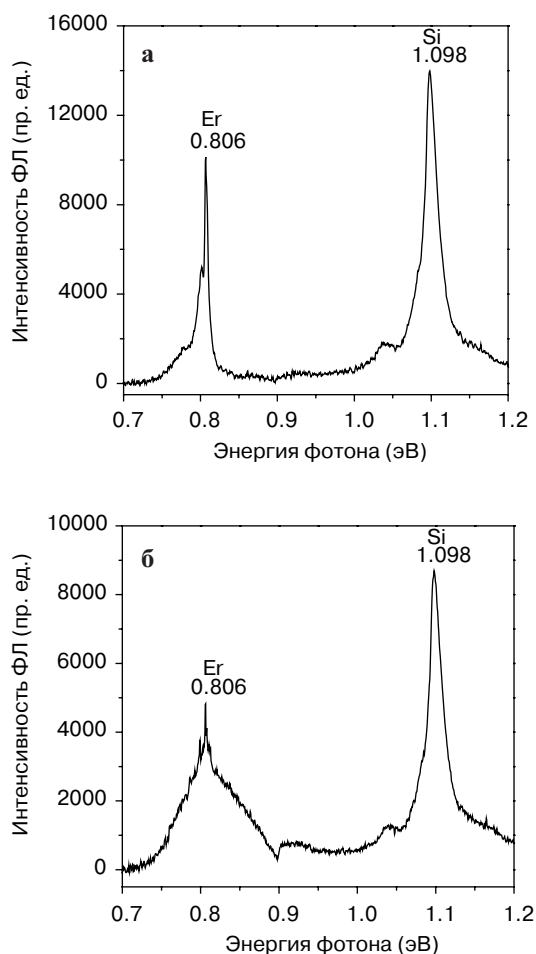


Рис. 3. Спектры ФЛ, измеренные при температуре 77 К, имплантированного слоя Si после ИИО ($W = 1.4 \text{ Дж/см}^2$, $N = 2$) и дополнительного ТО (800 °С, 20 мин). Доза имплантации $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) и 10^{17} см^{-2} (б).

поверхности. Отметим также, что в спектре ФЛ второго образца на излучение Er при 0.806 эВ накладывается широкий пик в области энергий 0.75–0.9 эВ. Этот пик, вероятно, связан с образованием дислокационных структур в слое вследствие высокодозной имплантации и термического отжига. Таким образом, несмотря на высокую концентрация эрбия и его преципитацию в силициды, полученные слои обладают фотолуминесцентными свойствами в ближней ИК-области, что позволяет создать эффективные светоизлучающие диоды на их основе.

Выводы

В результате проведенных исследований по формированию твердых растворов Er в Si, а также синтезу силицидов эрбия с использованием сильно неравновесных методов (непрерывная ионная имплантация и импульсная

ионная обработка) были получены следующие результаты:

1. Импульсная обработка слоев Si, имплантированных сравнительно низкой дозой ионов Er^+ ($\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$), приводит к эпитаксиальной кристаллизации аморфного имплантированного слоя с образованием ячеистых структур с размерами ячеек Si до 0.2 мкм и к преимущественному вытеснению атомов Er в приповерхностный слой толщиной до 30 нм (сегрегация).

2. Импульсная обработка слоев Si, имплантированных высокой дозой ионов Er^+ ($\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$), приводит к неориентированной кристаллизации аморфного слоя с образованием поликристаллического дисилицида эрбия (ErSi_2) с размерами зерен до 40 нм и к диффузионному перераспределению примеси Er вглубь кристалла Si.

3. Высокодозная ионная имплантация и наносекундные импульсные воздействия позволяют формировать светоизлучающие в ближней ИК-области слои с концентрацией примеси эрбия, значительно превышающей порог преципитации.

Полученные результаты указывают на перспективу импульсных воздействий для создания светоизлучающих структур на основе эрбия. В дальнейшем предполагается формирование заглубленных светоизлучающих слоев Si:Er путём их заращивания кремнием с использованием метода МЛЭ с целью создания тройных гетероструктур Si/Si:Er/Si и светодиодов на их основе.

Литература

1. Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2002. Ежегодник, с. 51–53. Казань: ФизтехПресс 2003.
2. Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2003. Ежегодник, с. 76–79. Казань: ФизтехПресс 2004.
3. Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2004. Ежегодник, с. 107–109. Казань: ФизтехПресс 2005.
4. Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2007. Ежегодник, с. 52–57. Казань: ФизтехПресс 2008.
5. Kenyon A.J.: *Semicond. Sci. Technol.* **20**, R65–R84 (2005)
6. Polman A.: *J. Appl. Phys.* **82**, 1–39 (1997)
7. Cheng X.Q., Liu B.X.: *J. Alloys Compounds* **336**, 253–258 (2002)
8. Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shek E.I., Vdovin V.I., Yugova T.G., Pizzini S.: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13241–13246 (2002)
9. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С.: Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука 1982. 208 с.
10. Michel J., Benton J.L., Ferrante R.F., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Fitzgerald E.A., Xie Y.-H., Poate J.M., Kimerling L.C.: *J. Appl. Phys.* **70**, 2672–2678 (1991)
11. Bayazitov R., Batalov R., Nurutdinov R., Shustov V., Gaiduk P., Dezsi I., Kotai E.: *Nucl. Instrum. Meth. B* **24**, 224–228 (2005)

Возможности ЭПР-спектроскопии для экспресс-мониторинга крови доноров

М. И. Ибрагимова, А. И. Чушников, В. Ю. Петухов, Е. П. Жеглов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной химии и радиобиологии; лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Методом ЭПР исследована венозная кровь доноров, забранная на станции переливания крови. Установлено, что для данной выборки типичные спектры ЭПР крови, содержащие четыре основных сигнала (от метгемоглобина, трансферрина, церулоплазмينا и свободных радикалов), характерны лишь для 30% доноров, у остальных 70% в спектрах ЭПР крови, наряду с известными линиями, обнаружены также дополнительные сигналы, идентифицированные как линии от гистидинового гемихрома. Показано, что метод ЭПР может быть использован для экспресс-диагностики состояния доноров на момент сдачи крови. Определён интервал значений концентрации парамагнитных центров в норме, отклонение от которых свидетельствует о наличии патологических изменений в организме человека.

Введение

Донорская кровь и препараты, изготовленные из неё, широко используются при сложных операциях, родах, лечении пациентов при кровотечениях, тяжёлых травмах, анемии, лейкемии, раковых заболеваниях, болезнях печени и во многих других случаях. Поэтому вопрос о качестве донорской крови является весьма актуальным. Хотя при сдаче крови доноры проходят тщательное обследование, эксперименты показывают, что в ряде случаев в организме доноров на момент сдачи крови происходят патологические процессы, и поэтому качество крови требует дополнительной проверки. Для быстрой и комплексной оценки качества крови необходимо иметь методику экспресс-анализа.

В настоящее время широко используются биохимические методы анализа, которые позволяют выявлять патологические процессы в организме, получая количественную информацию о концентрации таких элементов крови как белки, билирубин, холестерин и т.п. Вместе с тем применяются и другие методы: хромато-масспектроскопия, корреляционная лазерная спектроскопия, электронная и зондовая микроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и др. ЭПР даёт возможность не только выявлять патологические изменения, но и получать гораздо более подробную информацию о структуре исследуемых элементов крови [1–3]. Ключевое преимущество метода ЭПР заключается в его чувствительности (10^{11} спинов), которая намного превосходит чувствительность биохимических методов. Так же метод ЭПР позволяет одновременно получать количественную информацию о содержании парамагнитных центров от метгемоглобина (MetHb), трансферрина (Tf) и церулоплазмينا (Cp). Хотя методы определения концентрации Cp и Tf существуют и используются на практике (например, иммунотурбидиметрия, нефелометрия), разработка новых альтернативных методов представляет научный и практический интерес.

Концентрацию же MetHb обычно при анализе крови не определяют.

Целью данной работы является исследование возможностей метода ЭПР для оценки состояния доноров на момент забора крови на станциях переливания.

Методика эксперимента

В рамках данной работы в качестве исследуемой группы были выбраны доноры, сдающие кровь на станциях переливания крови. Количество доноров, участвовавших в эксперименте, составило 44 человека. Венозную кровь объёмом 1 мл, набранную в одноразовые инсулиновые шприцы, практически сразу помещали в дьюар с жидким азотом.

Спектры записывались на спектрометре ЭПР E-12 фирмы Вариан. Замороженные в жидком азоте образцы крови извлекались из шприцев и быстро перемещались в кварцевый дьюар с жидким азотом, который устанавливался в резонатор спектрометра. Все спектры регистрировались при одинаковых режимах на частоте около 9380 МГц при мощности микроволнового излучения 50 мВт. Для проведения количественной обработки спектров при каждом измерении записывался спектр от эталонного образца (антрацита) с известным g -фактором.

Количественный анализ спектров проводился по интенсивности производной сигнала поглощения для образцов одинаковой массы.

Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1 приведены два характерных типа спектров ЭПР крови, наблюдаемых для исследованной группы доноров. Первый тип (рис. 1а) – это спектры ЭПР крови, которые содержат четыре основных сигнала: от MetHb с $g \sim 6$, Tf с $g \sim 4.31$, Cp с $g \sim 2.056$ и свободных радикалов R с

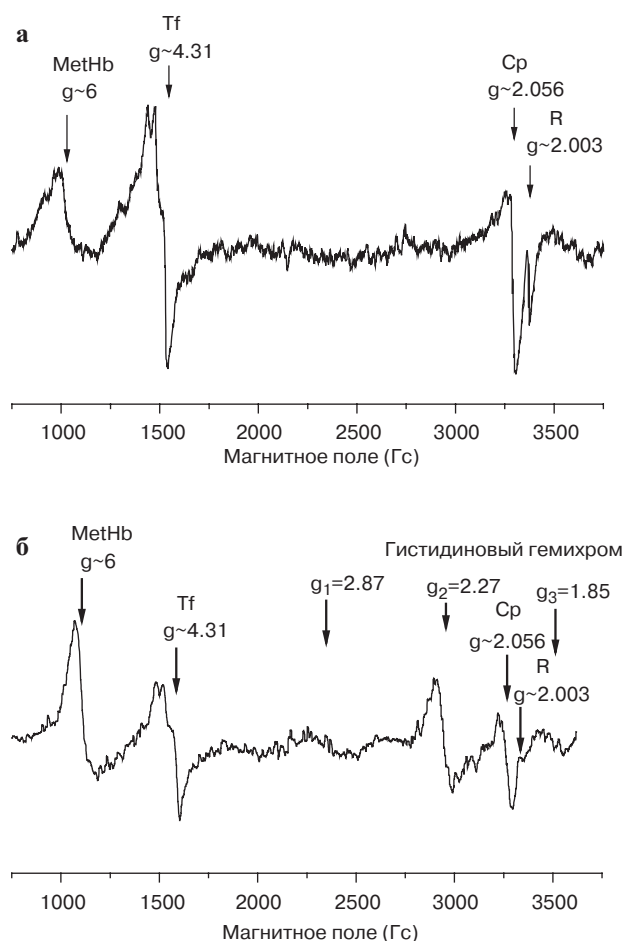


Рис. 1. Спектры ЭПР крови доноров для 1-ой группы (30% из общего числа доноров) (а) и для 2-ой группы (присутствуют дополнительные линии от гистидинового гемихрома) (б).

$g \sim 2.003$ [2, 3]. Такие спектры ЭПР оказались типичными лишь для 30% доноров. Для второго типа спектров ЭПР крови, наряду с традиционно известными линиями, обнаружены дополнительные сигналы, интенсивность которых изменяется от донора к донору. На рис. 1б представлен спектр ЭПР крови с аномально высокой интенсивностью этих сигналов, зарегистрированных для данной выборки доноров. Эти сигналы могут быть идентифицированы как спектр от гистидинового гемихрома с ромбической симметрией с $g_1 = 2.87$; $g_2 = 2.27$; $g_3 = 1.85$ [2]. Гистидиновый гемихром – это продукт деструкции гемоглобина, у которого в шестом координационном положении гема в качестве лиганда присоединён гистидин. По интенсивности этого сигнала ЭПР можно судить об изменении концентрации функционального гемоглобина. Гемихромы обычно возникают в крови при сильных интоксикациях, например, при введении нитросоединений и других окислителей. Следует отметить, что в настоящее время практически не делается анализ на наличие гемихромов, в частности, гистидинового гемихрома. Таким образом, на основании проведённых исследований, можно сделать вывод о том, что ЭПР может быть успешно использован для

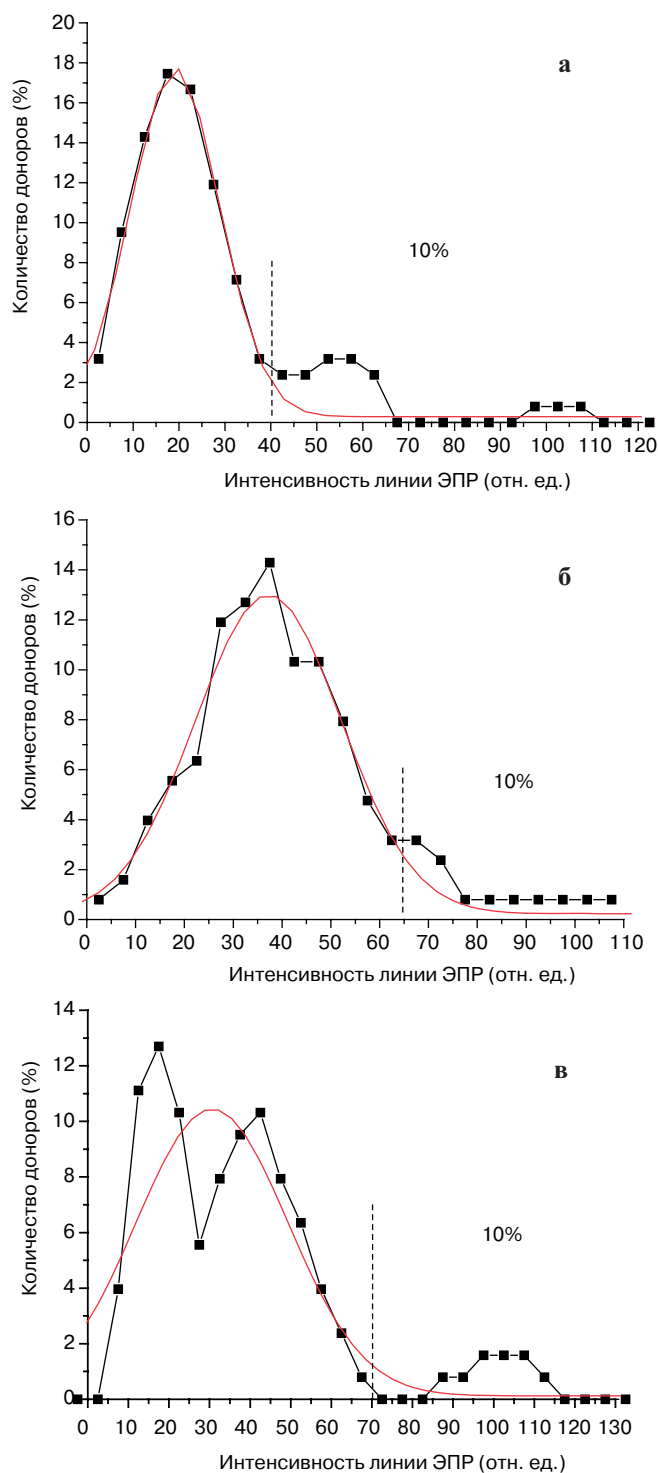


Рис. 2. Статистическая обработка ЭПР-спектров крови доноров: MetHb (а), Cp (б), Tf (в). Температура регистрации 77 К. ■ – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация функцией Гаусса.

проведения экспресс-диагностики интоксикации организма доноров, предшествующей сдаче крови.

На рис. 2 представлены результаты обработки спектров ЭПР крови для исследованной группы доноров. Сплошной линией на рисунках показаны результаты аппроксимации полученных кривых функцией Гаусса.

Таблица 1. Концентрации парамагнитных центров в крови доноров А, Б и В.

Название белка, содержащего парамагнитные центры	Содержание парамагнитных центров (отн. ед.)					
	Донор А		Донор Б		Донор В	
	1 анализ	2 анализ	1 анализ	2 анализ	1 анализ	2 анализ 3 анализ
Tf	38	43	20	23	49	51 47
Ср	17	17	31	27	47	47 42
MetHb	19	6	44	15	61	54 15
Гемихромы	11	2	10	21	2	11 5
R	2	28	2	18	11	12 5

Распределение концентрации MetHb в крови разных доноров проиллюстрировано на рис. 2а. MetHb – это патологическая форма гемоглобина, возникающая в крови за счёт окисления диамагнитного гемового железа (Fe^{2+}) до парамагнитного Fe^{3+} . Реакция перехода Fe^{3+} в Fe^{2+} в норме обратима и обусловлена действием метгемоглобинредуктазы. По уровню MetHb можно судить об интенсивности процесса гемолиза. Согласно современным представлениям, уровень MetHb у здоровых людей составляет 1–1.5% от общего гемоглобина. Примерно для 10% доноров на момент сдачи крови зарегистрирован высокий уровень MetHb, что является, на наш взгляд, показателем необходимости проведения дополнительного медицинского обследования.

Ср – это медьсодержащий гликопротеид, с аминокислотными остатками молекулы которого связано шесть ионов меди, причём два из них диамагнитны. Уровень Ср является одной из важнейших индивидуальных характеристик крови. В организме Ср выполняет ряд важных биологических функций, в частности, этот белок участвует в иммунологических реакциях. Повышенный уровень Ср свидетельствует о наличии воспалительных процессов в организме. Как видно из рис. 2б, примерно у 10% обследованных доноров наблюдается повышенная концентрация этого белка.

Tf – это железотранспортный белок плазмы, одна молекула которой связывает два иона Fe^{3+} . По интенсивности сигнала ЭПР от Tf в крови можно судить об уровне кроветворения. Повышенная концентрация Tf указывает, прежде всего, на железодефицитную анемию, а пониженный уровень – на наличие воспалительного процесса. Высокий уровень этого белка (см. рис. 2в) зафиксирован также примерно у 10% из обследованных доноров. В то же время следует подчеркнуть, что данные общего анализа крови на гемоглобин ($\text{Hb} \sim 120$ г/л) не выявили никаких патологий у данных доноров.

У трёх доноров забор крови осуществлялся повторно. В таблице 1 просуммированы результаты обработки спектров ЭПР для этих доноров. Несмотря на относительно малую выборку, полученные результаты, на наш

взгляд, заслуживают внимания. Как видно из таблицы, концентрация парамагнитных белков Tf и Ср остаётся практически неизменной со временем. В то же время, концентрация MetHb, гемихромов и R изменяется в относительно широких пределах. Эта группа парамагнитных центров имеет, по нашему мнению, одну общую характерную черту. Все эти элементы отражают антиоксидантный статус человека на текущий момент. Гемихромы и MetHb – это реакция эритроцитов на различные окислительные процессы в организме. Природа парамагнитного сигнала с $g = 2.003$ до конца не выяснена. Мы полагаем, что интенсивность этой линии может свидетельствовать об интенсивности некоторых окислительных процессов в организме. Отметим, что явной корреляции между изменениями интенсивностей линий от MetHb, гемихромов и R не наблюдается, поскольку все они отражают различные антиоксидантные процессы в организме.

Таким образом, показано, что метод ЭПР может быть весьма полезным для экспресс-мониторинга состояния доноров и определять возможность забора крови у конкретного донора в данный момент времени. Установлено, что у 70% лиц, сдавших кровь на станции переливания, достаточно высок уровень окислительных процессов крови, что указывает на наличие продуктов деструкции гемоглобина – гистидинового гемихрома. Этот факт является свидетельством интоксикации организма. Поэтому возможность использования такой донорской крови требует дополнительного медицинского подтверждения.

Литература

1. Ажипа Я.И.: Медико-биологические аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса. М.: Наука 1983. 528 с.
2. Пулатова М.К., Рихирева Г.Т., Куроптёва З.В.: Электронный парамагнитный резонанс в молекулярной радиобиологии. М.: Энергоатомиздат 1989. 232 с.
3. Svistunenko D.A., Patel R.P., Voloshenko S.V., Wilson M.T.: J. Biol. Chem. **272**, 7114–7121 (1997)

Формирование дендритных структур при ионно-лучевом синтезе в магнитном поле

Г. Г. Гумаров, В. Ю. Петухов, А. А. Бухараев, Д. А. Бизяев

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной химии и радиобиологии;
отдел химической физики, лаборатория физики и химии поверхности

Методом атомно-силовой микроскопии было впервые обнаружено образование дендритных структур на поверхности кремния в результате высокодозной имплантации ионов Fe^+ во внешнем магнитном поле. Построена модель роста дендритных структур при ионной имплантации в магнитном поле на основе модифицированной модели агрегации, ограниченной диффузией. При расчётах учитывается магнитное диполь-дипольное взаимодействие между диффундирующими имплантированными атомами и формирующимися ферромагнитными кластерами. Результаты расчётов показывают, что в рамках данной модели форма дендритной структуры в основном определяется эффективным магнитным моментом и коэффициентом диффузии.

В настоящее время низкоразмерные магнитные наноструктуры привлекают значительный интерес из-за их необычных свойств. Наноструктуры на основе силицидов 3d-переходных металлов имеют особенно большое значение, поскольку они хорошо интегрируются в кремниевую наноэлектронику. Одним из перспективных методов получения тонких наноструктурированных плёнок является ионно-лучевой синтез (ИЛС). Ранее [1] было показано, что методом ИЛС в кремниевой матрице могут быть сформированы наноструктурированные ферромагнитные силициды. Было исследовано влияние дозы, плотности ионного тока и температуры образца во время имплантации на появление различных силицидных фаз, их кристалличность и магнитные свойства [2].

Хорошо известно, что иногда для создания анизотропных магнитных плёнок их синтез и последующая обработка проводятся в постоянном магнитном поле [3]. Однако термический отжиг во внешнем магнитном поле (термомагнитная обработка) обычно проводится при достаточно высокой температуре, при этом возможен распад метастабильных фаз, в частности обладающих уникальными свойствами. С этой точки зрения более предпочтительным является воздействие магнитным полем непосредственно во время синтеза магнитной плёнки. Р. Гупта и др. [4] получали магнитно-анизотропные плёнки путём ионно-лучевого перемешивания во внешнем магнитном поле. Мы также предложили использовать магнитное поле при ИЛС для создания анизотропных магнитных плёнок в кремнии [5]. Однако процессы роста магнитной фазы при ИЛС в магнитном поле до сих пор оставались неизученными.

Целью данной работы являлось установление механизмов роста ферромагнитных плёнок при ИЛС в магнитном поле, а также установление влияния величины и направления внешнего поля на магнитные характеристики и поверхностные свойства синтезированных силицидных плёнок.

Имплантация проводилась ионами Fe^+ с энергией 40 кэВ на установке ИЛУ-3. В качестве исходных использовались монокристаллические пластины кремния марки КЭФ-1, вырезанные вдоль плоскости (111). Образцы крепились к охлаждаемой водой кассете. Доза имплантации варьировалась от $1 \cdot 10^{17}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, плотность ионного тока составляла 5 мкА/см^2 . Синтез проводился в магнитном поле напряжённостью 200 Э, ориентированном параллельно поверхности образца. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции при скользящих лучах и с использованием мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ). Изучение поверхности плёнок проводилось на атомно-силовом микроскопе Solver P47 (NT-MDT).

Для образцов, имплантированных как в магнитном поле, так и без него, спектры МСКЭ показывают присутствие как ферромагнитной, так и неферромагнитной фазы. Основной фазой при этом является ферромагнитный силицид Fe_3Si (около 80%), немагнитной – моносилицид FeSi [4]. Рентгеновская дифракция при скользящих лучах ($\sim 1^\circ$) подтверждает формирование вышеупомянутых силицидных фаз.

Для образцов, имплантированных ионами железа с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в магнитном поле 200 Э, были обнаружены дендритоподобные структуры (рис. 1). Наблюдаются как отдельные дендриты с размерами $\sim 5 \text{ мкм}$, так и большие агломераты. Длина стволов дендритов составляет $\sim 1500 \text{ нм}$, веток второго порядка $\sim 1000 \text{ нм}$, третьего $\sim 500 \text{ нм}$ (рис. 2). Ширина веток варьируется от 100 до 200 нм, высота $\sim 1 \text{ нм}$. Поверхностная дендритная структура может быть описана двумерной фрактальной моделью [6]. Фрактальная размерность наблюдаемых структур может быть рассчитана с использованием формулы $D_s = \ln C_1 / \ln K_1$, где C_1 – число ветвей более высокого порядка, приходящихся на одну ветку более низкого; $K_1 = L_n / L_{n+1}$; L_n , L_{n+1} – длина веток n -го и $n+1$ -го порядка, соответственно. Для дендритов, представленных на рис. 2, фрактальная размерность равна $D_s \approx 1.7$.

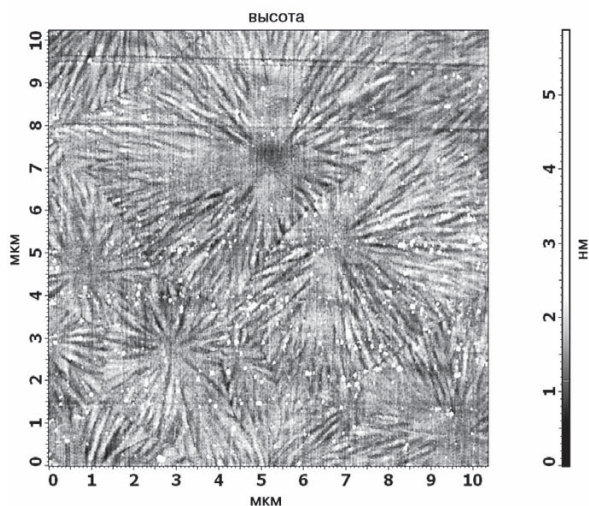


Рис. 1. ACM-изображение поверхности Si, имплантированного ионами Fe^+ при $H_i = 200$ Э.

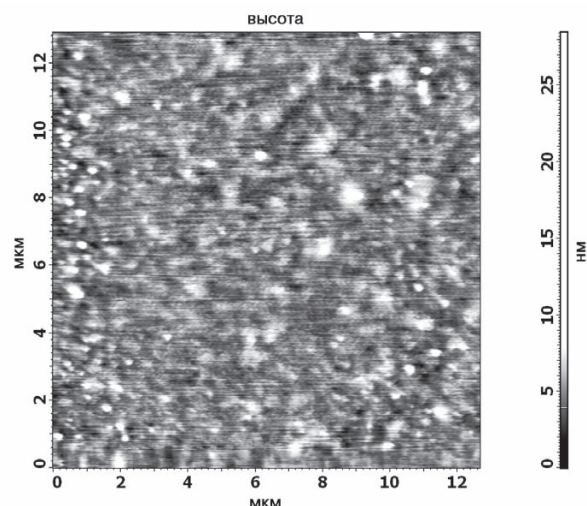


Рис. 3. ACM-изображение поверхности Si, имплантированного ионами Fe^+ без магнитного поля.

Наши эксперименты показывают формирование дендритных структур только при имплантации во внешнем магнитном поле. Тестовые эксперименты, проведённые при аналогичных условиях и режимах, но без магнитного поля, не показали образования дендритов (рис. 3). Ранее Т. Виттен и Л. Сандер [7] предложили модель, описывающую формирование дендритных структур на поверхности. Эта модель известна как модель агрегации, ограниченной диффузией (АОД). Для компьютерного моделирования процессов зарождения и роста дендритной структуры при ИЛС мы составили специальную программу, основанную на стандартной сеточной модели АОД. Расчёты проводились на квадратной решётке для 1400 частиц. На рис. 4 показаны результаты расчёта для стандартной модели, в которой частицы вводятся на границе решётки. В случае ионной имплантации новые частицы

вводятся по всей поверхности случайным образом. Как видно из рис. 5, в этом случае дендритная структура становится более плотной.

Влияние магнитного поля на рост дендритной структуры может быть двояким: в результате действия лоренцевой силы и магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Сила Лоренца может оказывать влияние на рост при электроосаждении, где ионы движутся на поверхности дольше, чем при имплантации. При электроосаждении дендритные структуры ранее наблюдались экспериментально, и их рост был промоделирован [8]. В этом случае под действием силы Лоренца дендритные структуры растут геликоидально. В случае имплантации формирование геликоидальных структур не наблю-

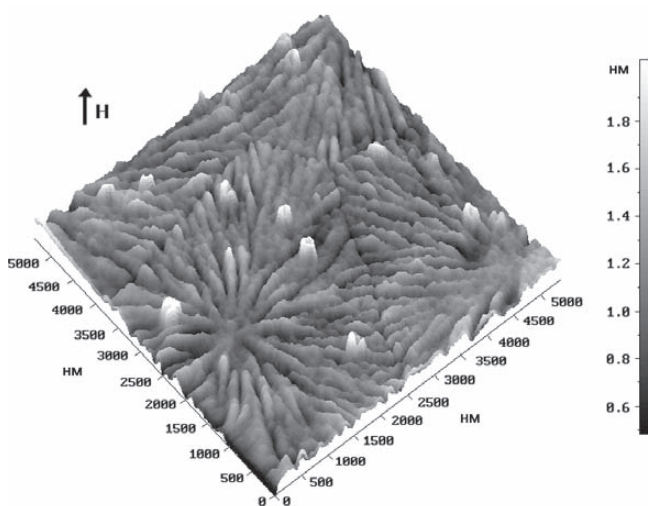


Рис. 2. Увеличенная часть рис. 1.

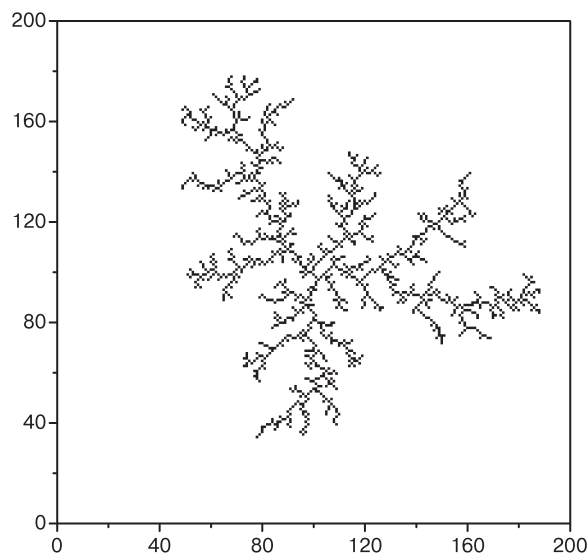


Рис. 4. Дендритная структура, рассчитанная с использованием стандартной модели АОД на квадратной решётке 200×200 . Количество частиц $N = 1400$.

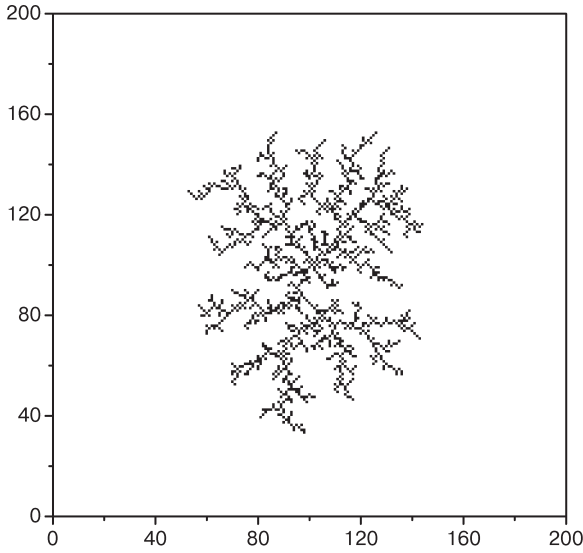


Рис. 5. Дендритная структура, рассчитанная на квадратной решётке 200×200 с использованием модифицированной модели АОД: новые частицы генерируются по всей поверхности случайным образом. $C_f = 0$, $N = 1400$.

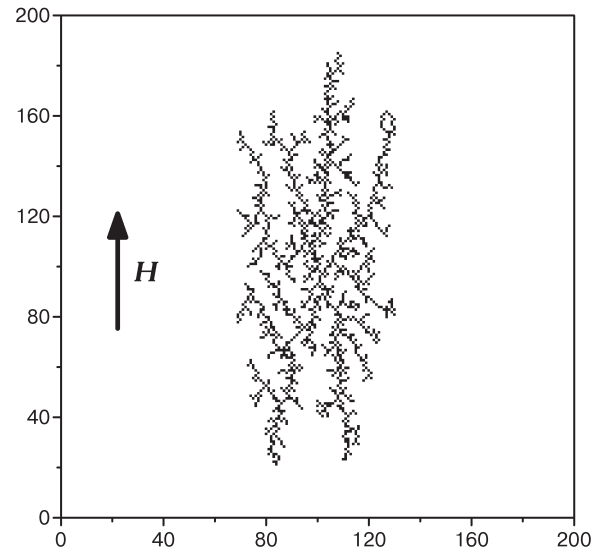


Рис. 6. Дендритная структура, рассчитанная на квадратной решётке 200×200 с использованием модифицированной модели АОД для имплантации во внешнем магнитном поле. $C_f = 0.2$, $N = 1400$.

далось. При ИЛС в магнитном поле мы полагаем, что магнитное поле влияет на рост фазы после образования ферромагнитных частиц. Во время имплантации магнитные моменты как неподвижных кластеров, так и движущихся частиц ориентируются вдоль направления магнитного поля. В этом случае диполь-дипольное взаимодействие инициирует направленное движение магнитных частиц.

Рассмотрим влияние внешнего магнитного поля на агрегацию, ограниченную диффузией, в условиях ИЛС. В предположении, что подвижность не зависит от координат, уравнение диффузии в неоднородном магнитном поле F имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \bar{\nabla}(D\bar{\nabla}c) - \eta\bar{\nabla}(c\bar{F}), \quad (1)$$

где c – концентрация частиц, D – коэффициент диффузии, η – подвижность частиц.

Здесь $\bar{F} = (\bar{p}_w \nabla) \bar{B}_c$, где $\bar{p}_w$ – магнитный момент диффундирующей частицы, $\bar{B}_c$ – магнитная индукция, создаваемая магнитным кластером. Учитывая, что $\nabla \bar{B}_c = 0$ и рассматривая квазистационарный случай, уравнение (1) может быть переписано как

$$D\bar{\nabla}^2 c - \eta\bar{F}\bar{\nabla}c = 0. \quad (2)$$

Используя безразмерные переменные $\bar{c} = c/c_0$, где c_0 – объёмная концентрация; $\bar{x} = x/a$, $\bar{y} = y/a$, a – расстояние между соседними узлами сетки; $\bar{F}_x = (\mu a/D)F_x$ и $\bar{F}_y = (\mu a/D)F_y$; уравнение диффузии в двумерном случае может быть переписано как

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{y}^2} \right) = \bar{F}_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} + \bar{F}_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{y}}. \quad (3)$$

Направим внешнее магнитное поле вдоль оси x и положим, что магнитный момент движущейся частицы направлен вдоль поля. Рассчитывая магнитную индукцию кластера как сумму вкладов от всех частиц, входящих в кластер, для компоненты силы в безразмерном виде можно получить следующие формулы:

$$\bar{F}_x = \frac{3\mu_0}{4\pi a^3} \frac{\eta p_w^2}{D} \sum_i \frac{\cos \varphi_i [2(\cos \varphi_i)^2 - 3(\sin \varphi_i)^2]}{\bar{r}_i^4},$$

$$\bar{F}_y = \frac{3\mu_0}{4\pi a^3} \frac{\eta p_w^2}{D} \sum_i \frac{\sin \varphi_i [4\cos^2 \varphi_i - \sin^2 \varphi_i]}{\bar{r}_i^4}, \quad (4)$$

где φ_i – угол между направлением поля и радиус-вектором $\vec{r}_i$, $\bar{r}_i = r_i/a$ – расстояние (в безразмерном виде) между диффундирующей частицей и i -той частицей, составляющей кластер, μ_0 – магнитная постоянная.

Коэффициент перед знаком суммы в уравнении (4)

$$C_F = \frac{3\mu_0}{4\pi a^3} \frac{\eta p_w^2}{D} \quad (5)$$

может рассматриваться как свободный параметр.

Для расчётов в рамках плоской сеточной модели необходимо определить вероятность движения частицы в четырёх направлениях. Эти вероятности могут быть найдены, решая уравнение (4) в конечных разностях и

используя выражение для вероятности случайного движения (блуждания) [8, 9]. С учётом диполь-дипольного взаимодействия мы получили следующие выражения для вероятности движения:

$$\begin{aligned} P_{\rightarrow} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{C_F}{8} \frac{\cos \varphi (2(\cos \varphi)^2 - 3(\sin \varphi)^2)}{\bar{\rho}^4} \right), \\ P_{\leftarrow} &= \left(\frac{1}{4} + \frac{C_F}{8} \frac{\cos \varphi (2(\cos \varphi)^2 - 3(\sin \varphi)^2)}{\bar{\rho}^4} \right), \\ P_{\uparrow} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{C_F}{8} \frac{\sin \varphi (4\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)}{\bar{\rho}^4} \right), \\ P_{\downarrow} &= \left(\frac{1}{4} + \frac{C_F}{8} \frac{\sin \varphi (4\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)}{\bar{\rho}^4} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

При расчётах выбирался круг определённого радиуса вокруг движущейся частицы. Если параметр C_F равен нулю, мы имеем случай нулевого магнитного поля, т.е. модель АОД, в которой частицы генерируются случайным образом по всей поверхности. При ненулевых значениях этого параметра диполь-дипольное взаимодействие приводит к изменению формы рассчитываемых структур: они удлиняются в направлении магнитного поля. С увеличением C_F удлиённость фрактальной структуры становится более выраженной. Форма рассчитанных структур и их фрактальная размерность находятся в хорошем согласии с экспериментальными при $C_F = 0.2$ (рис. 2 и 6). Степень удлиённости экспериментальных и модельных структур также находятся в согласии.

Необходимо отметить, что формирование таких структур более вероятно при низких температурах, когда диффузия на границах кластера низка. В предельном случае (режим “hit-and-stick”) адатом прилипает к кластеру и остаётся неподвижным в месте контакта. При

ИЛС магнитное поле может также влиять на эффективность прилипания диффундирующих частиц к кластеру. Необходимо отметить важную роль распыления в визуализации дендритов. Коэффициенты распыления синтезированного силицида и разупорядоченного кремния различаются, что приводит к неоднородному распылению поверхности образца.

Таким образом, нами впервые было обнаружено образование дендритных структур при имплантации ионов Fe в кремний в магнитном поле. Предложена модифицированная модель агрегации, ограниченной диффузией, для случая ИЛС в магнитном поле (в предположении, что частицы генерируются случайным образом на всей поверхности образца). В рамках модели учитывается диполь-дипольное взаимодействие между диффундирующими имплантированными атомами и образующимися ферромагнитными кластерами. Показано, что форма дендритной структуры, главным образом, определяется эффективным магнитным моментом и коэффициентом диффузии.

Работа проводилась при поддержке гранта Президиума РАН в рамках договора с ФТИАН (№ 07/08 от 3/07/2008).

Литература

1. Петухов В.Ю., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М., Манапов Р.А.: ФТТ **26**, вып. 5, 1392–1397 (1984)
2. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Shustov V.A., Khaibullin I.B.: Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B **127/128**, 321 (1997)
3. Maissel L.I., Gland R. (eds.): Handbook of thin film technology. New York: McGraw Hill Book Company 1970. 768 p.
4. Gupta R., Lieb K.P., Muller G.A., Schaaf P., Zhang K.: Hyperfine Interaction **160**, 107 (2005)
5. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Khaibullin I.B., Zhiglov E.P., Dulov E.N., Ivoilov N.G. in: Abstr. of Int. Conf. “Modern Development of Magnetic Resonance”, p. 247–248. Kazan 2004.
6. Хворов М.М., Нигматуллин Р.Р.: ФТТ **32**, 2294 (1990)
7. Witten T.A., Sander L.M.: Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981)
8. Mhiochain T.R.Ni., Coey J.M.D.: Phys. Rev. E **69**, 061404 (2004)
9. Meakin P.: Fractals, scaling and growth far from equilibrium. Cambridge: Cambridge University Press 1998. 674 p.

Оптическая спектроскопия кластеров Yb^{3+} в монокристаллах SrF_2

К. И. Герасимов, М. Л. Фалин

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Методами оптической спектроскопии проведено исследование монокристаллов SrF_2 , активированных ионами Yb^{3+} различной концентрации. Определены линии поглощения и люминесценции, принадлежащие нескольким типам кластеров. Измерены спектры ап-конверсии при различных условиях возбуждения. Показано, что ионы Er^{3+} и Tm^{3+} , излучение которых обнаружено в спектрах ап-конверсии, входят в состав кластеров Yb . Определены уровни энергий некоторых мультиплетов ионов Yb^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} для двух типов кластеров.

Введение

При низких концентрациях примеси редкоземельных ионов (РЗИ) в кристаллах типа флюорита, как правило, образуются только одиночные примесные центры, однако при концентрациях 0.05% и выше в оптических спектрах появляется ряд дополнительных линий, которые, вероятно, обусловлены кластерами, состоящими из РЗИ и ионов F^- . Здесь и далее по тексту под концентрацией (c) понимается количество трифторида РЗИ в шихте в процентном отношении. В литературе предлагаются несколько различных структурных моделей кластеров. Присутствие кластеров в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , легированных ионами Nd^{3+} , со структурой, показанной на рис. 1а (М-центр), обнаружено в [1]. В частности, наблюдался спектр ЭПР пары взаимодействующих ионов Nd^{3+} - Nd^{3+} , расположенных по оси второго порядка. Аналогичные спектры наблюдались для ионов Tm^{2+} в [2]. Методами лазерной спектроскопии М- и N-центры (рис. 1б) ионов неодима исследовались в [3]. Обнаружены также кластеры М-типа, в которых позицию одного из ионов Nd занимает другой РЗИ (Ce, Gd, Yb). Методами оптической спектроскопии и аккумулярованного фотонного эха [4] показано, что для М- и N-центров Nd^{3+} электрическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие имеет большую величину, и для ряда переходов оно вызывает расщепление спектральных линий поглощения вплоть до $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$. Другая модель кластера предложена в [5]. Линии ЭПР, соответствующие кубическим центрам, в данных работах увеличиваются по интенсивности по отношению к линиям других центров с ростом концентрации РЗИ. Такое поведение объясняется появлением другой фазы в кристалле, элементарная ячейка которой состоит из одного РЗИ, трёх ионов Ca^{2+} и девяти ионов F^- , так что РЗИ занимает позицию с кубической симметрией и происходит локальная компенсация избыточного положительного заряда [5]. С другой стороны, методом ЯМР изучены кристаллы CdF_2 , активированные Er и Yb ($c = 6$ и 10%), и показано, что большая часть РЗИ входит в состав кластеров М-типа [6, 7]. В то же время ЯМР-данные для кристаллов CaF_2 , акти-

вированных ионами Yb , Er [8], Nd , Eu , Dy , Ho , Tm [9], свидетельствуют о наличии кластеров, но не подтверждают ни одну из предложенных моделей. Для кристаллов $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05\%$) обнаружен ЭПР-спектр пары Yb^{3+} - Yb^{3+} с тригональной симметрией, структурная модель такой пары показана на рис. 1в [10]. Предложен-

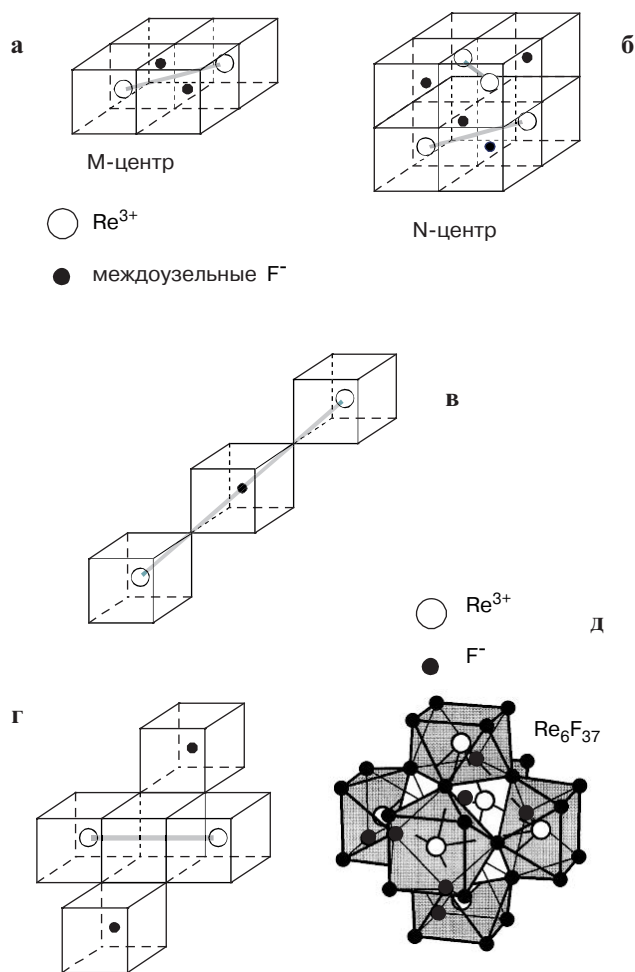


Рис. 1. Структурные модели кластеров Re^{3+} в MeF_2 ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$). Описание кластеров – см. текст.

ная модель хорошо объясняет экспериментальные результаты, но вопрос о компенсации избыточного положительного заряда в такой системе остаётся открытым. Теоретический расчёт энергии различных кластеров РЗИ в MeF_2 показывает, что М- и N-центры являются устойчивыми, а так же предлагается ещё один вид кластера, структурная модель которого показана на рис. 1г [6]. На основе данных рентгеноструктурного анализа иттрофлюорита [7] предполагается, что при высоких концентрациях РЗИ возможно сверхструктурное упорядочение в виде кластеров Re_6F_{37} , структурная модель которых показана на рис. 1д [11–13].

Таким образом, в настоящий момент ни одну из моделей кластеров нельзя считать однозначно экспериментально доказанной. Настоящая работа представляет предварительные результаты исследования кластеров ионов Yb^{3+} в SrF_2 методами ЭПР и оптической спектроскопии.

Экспериментальные результаты

Кристаллы $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях в атмосфере фтора. Оптические спектры регистрировались на самодельном многофункциональном спектрометре [14] при $T = 2, 77$ и 300 К. Люминесценция кристаллов возбуждалась ксеноновой лампой мощностью 1 кВт. В качестве источника лазерного селективного возбуждения люминесценции использовался полупроводниковые лазерные диоды АТС-С1000-100-TMF-965 и АТС-С1000-100-TMF-980 (“Полупроводниковые приборы”, г. Санкт-Петербург) мощностью 1 Вт, с шириной линии излучения порядка 2 нм и возможностью перестройки длины волны излучения 963 – 969 и 976 – 984 нм, соответственно. В качестве детектора использовался охлаждаемый фотомножитель.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ при температуре $T = 2$ К. Стрелками с обозначением типов примесных центров показаны резонан-

сные линии, принадлежащие одиночным примесным центрам [15]. Линий в нижней части спектров показаны группы резонансных переходов (эти же линии наблюдаются и в спектрах поглощения при $T = 2$ К), однозначная идентификация которых в настоящий момент отсутствует. Как видно из рисунка, интенсивность данных переходов, по отношению к линиям одиночных примесных центров, растёт с увеличением концентрации примеси Yb , а при концентрациях, близких к предельным ($\sim 30\%$), линии данных центров вообще перестают наблюдаться [12]. При селективном возбуждении данных линий излучением лазерного диода как при комнатной, так и при температурах жидкого азота и гелия, наблюдается явление ап-конверсии. Перечисленные особенности свидетельствуют в пользу того, что данные спектральные линии принадлежат кластерам, состоящим из двух или более ионов Yb .

Спектры ЭПР исследуемых кристаллов $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05$ – 1%) демонстрируют наличие только двух одиночных парамагнитных центров кубической и тригональной симметрий [15]. На данном этапе исследований не удалось обнаружить линии, характерные для кластеров, модели которых представлены на рис. 1. С повышением концентрации наблюдается увеличение ширины линий ЭПР, это может служить причиной того, что не наблюдаются более слабые по интенсивности линии пар или кластеров. В оптических спектрах при $c = 0.2\%$ линии кластеров наоборот значительно больше по интенсивности и наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция.

Спектры ап-конверсии кристаллов $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ с концентрациями примеси Yb ($c = 0.05, 0.2, 0.5$ и 1%) представлены на рис. 3. Аналогично [1, 12] наблюдается люминесценция, характерная для ионов Er^{3+} (410 – 420 , 540 – 570 и 645 – 680 нм) и Tm^{3+} (465 – 485 нм), и кооперативная Yb^{3+} – Yb^{3+} люминесценция. Интенсивность ап-конверсионной люминесценции в кристаллах сначала уменьшается при переходе от $c = 0.05\%$ к $c = 0.2\%$, а далее растёт с увеличением концентрации примеси Yb . Ано-

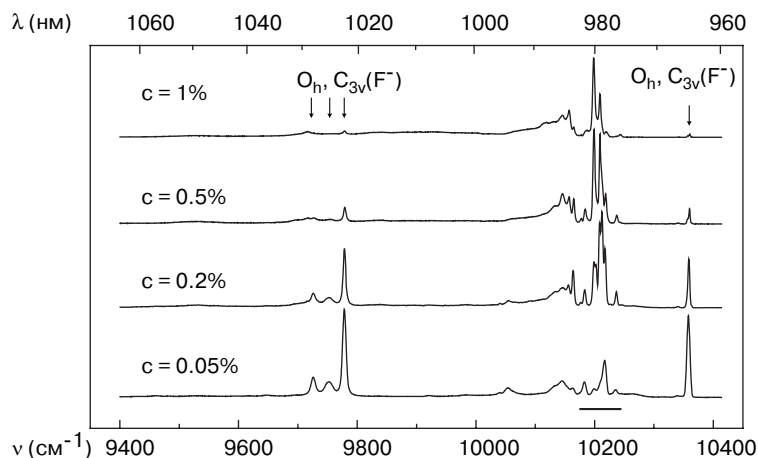


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов SrF_2 , активированных ионами Yb^{3+} различной концентрации, $T = 2$ К.

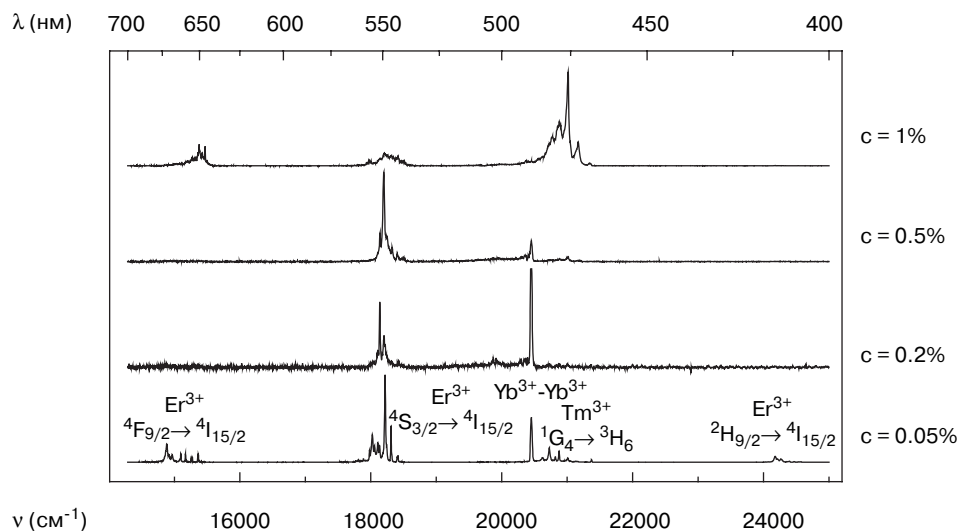


Рис. 3. Спектры ап-конверсии $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ при различных концентрациях Yb (длина волны возбуждения 978 нм). $T = 2$ К.

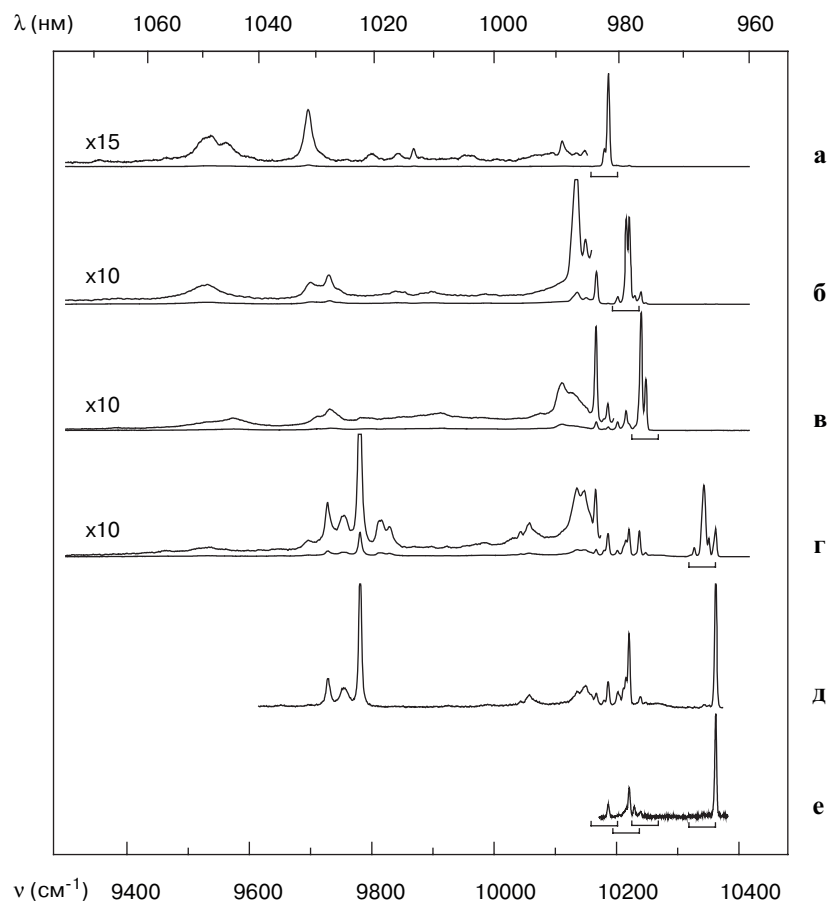


Рис. 4. Спектры люминесценции (а–д) и возбуждения (е) $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05\%$) при возбуждении излучением лазерного диода (а–г) и ксеноновой лампы (д). $T = 2$ К. Горизонтальными скобками показаны полосы излучения лазерного диода.

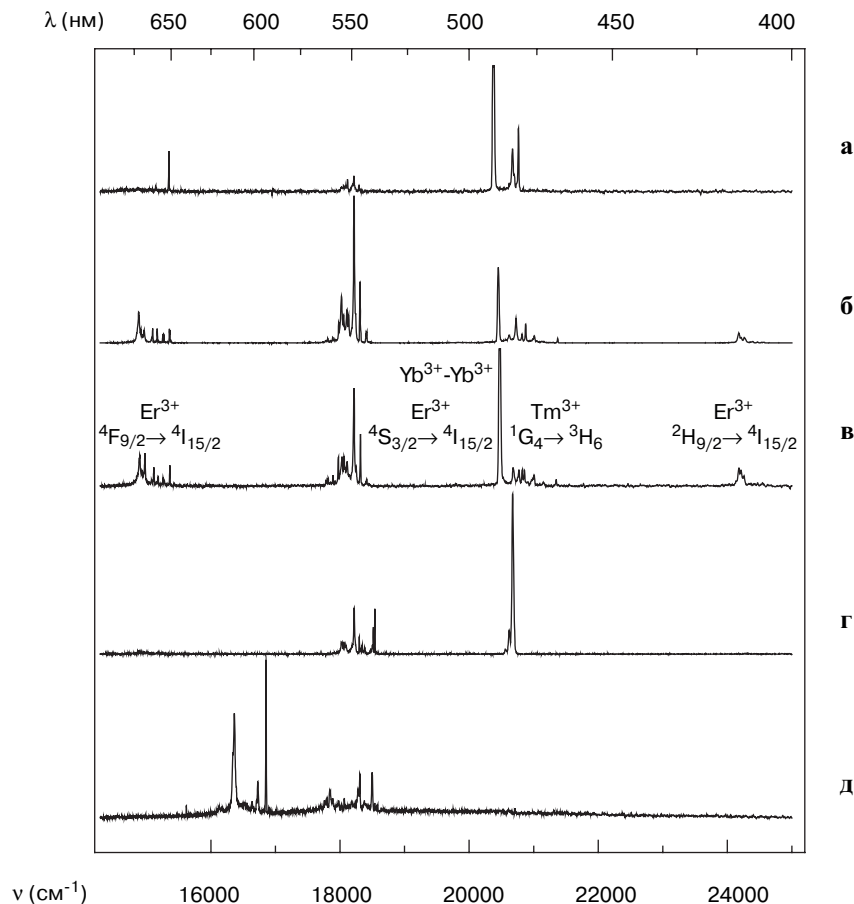


Рис. 5. Спектры ап-конверсии (а–г) и фотолюминесценции (д) $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05\%$) при $T = 2$ К. Обозначения соответствуют рис. 4.

мальное увеличение интенсивности при понижении концентрации иттербия, видимо, связано с тем, что в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05\%$) присутствует неконтролируемая примесь Er^{3+} и Tm^{3+} в большем по сравнению с другими кристаллами количестве. Данное предположение находится в согласии с тем фактом, что только в данном кристалле при возбуждении светом ксеноновой лампы наблюдается слабая фотолюминесценция Er^{3+} . Интенсивность фотолюминесценции Er^{3+} на 2–3 порядка меньше, чем Yb^{3+} . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что концентрация примеси данных ионов, по крайней мере, на несколько порядков ниже, чем Yb^{3+} . Поскольку в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.2\text{--}1\%$) фотолюминесценция Er^{3+} не наблюдается, концентрация примеси данных ионов, видимо, ещё ниже и следует ожидать, что в спектрах ап-конверсии линии люминесценции Er^{3+} будут, по крайней мере, не большей ширины, чем в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($c = 0.05\%$). На самом деле наблюдается обратная картина. С увеличением концентрации Yb^{3+} спектральные линии Er^{3+} становятся более широкими и при $c = 1\%$ люминесценция Er^{3+} ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) имеет вид широкой полосы (рис. 3). Такое поведение можно объяснить, если предположить, что ионы Er^{3+} и Tm^{3+} , участвующие в процессах ап-конверсии, входят в состав кластеров, образуемых ионами Yb^{3+} , и увеличение кон-

центрации Yb^{3+} приводит к неоднородному уширению линий ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} и Tm^{3+} . При концентрации Yb^{3+} , равной 0.05% , в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции наблюдаются пять резонансных переходов, которые соответствуют различным типам кластеров (рис. 4д, е). Спектры люминесценции при различных частотах излучения лазерного диода, используемого для возбуждения люминесценции, представлены на рис. 4а–г. Области возбуждения люминесценции показаны горизонтальными скобками в нижней части рисунка. Спектры ап-конверсионной люминесценции при данных условиях возбуждения показаны на рис. 5а–г. Для сравнения на этом же рисунке представлен спектр фотолюминесценции данного кристалла (рис. 5д). Как видно из рис. 5, характер ап-конверсионных спектров сильно зависит от условий возбуждения:

1) при возбуждении переходов $(10351, 10342) \text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция Er^{3+} (переход $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и кооперативная люминесценция $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$;

2) при возбуждении переходов $10248, 10240 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4в и 5в) и $10222, 10216 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4б и 5б) наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция Er^{3+} (переходы $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$),

Tm^{3+} (переход $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) и кооперативная люминесценция $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$;

3) при возбуждении перехода 10187 см^{-1} (рис. 4а и 5а) наблюдается люминесценция Tm^{3+} (переход $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), кооперативная люминесценция $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ и слабая люминесценция Er^{3+} (переходы $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$);

4) спектры ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} (переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) отличны от спектра люминесценции Er^{3+} при возбуждении светом ксеноновой лампы (рис. 5);

5) число и частоты линий ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} и Tm^{3+} меняются в зависимости от условий возбуждения.

Перечисленные особенности спектров ап-конверсии и тот факт, что во всех спектрах (рис. 5а–г) наблюдается интенсивная кооперативная люминесценция $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, находятся в согласии с предположением, что ионы Er^{3+} и Tm^{3+} входят в состав кластеров, образуемых ионами Yb^{3+} . Следовательно, Er^{3+} и Tm^{3+} служат дополнительным спектроскопическим зондом для получения информации о структуре различных типов кластеров.

Уровни энергий Yb^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} , входящих в состав двух типов кластеров, представлены в таблице 1. Уровни мультиплета $^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} определены из переходов с нижних уровней трёх различных мультиплетов. Полученные три набора уровней энергий в пределах

Таблица 1. Уровни энергий (в см^{-1}) ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , входящих в состав двух типов кластеров Yb^{3+} , определённые из спектров ап-конверсии и люминесценции ($T = 2$ и 77 K).

Частоты возбуждения		10200–10235			10233–10268		
Er ³⁺							
Переход		² H _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	² H _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}
² H _{9/2}		24668			24664		
⁴ S _{3/2}	E ₂		18556*				
	E ₁		18510			18507	
⁴ F _{9/2}	D ₃			15437*			
	D ₂			15402*			
	D ₁			15367			15370
⁴ I _{15/2}	Z ₈	485	485	484	475	475	470
	Z ₇	401	402	401	394	391	387
	Z ₆	267	265	268	254	251	251
	Z ₅	199	199	198	187	185	183
	Z ₄	106	107	107	113	110	111
	Z ₃	92	92	92	88	88	91
	Z ₂			9			2
	Z ₁	0	0	0	0	0	0
Tm ³⁺							
Переход		¹ G ₄ → ³ H ₆		¹ G ₄ → ³ H ₆			
¹ G ₄		21377		21356			
³ H ₆	H ₅	647		637			
	H ₄	554		528			
	H ₃	498		494			
	H ₂	361		343			
	H ₁	0		0			
Yb ³⁺							
Переход		² F _{5/2} → ² F _{7/2}		² F _{5/2} → ² F _{7/2}			
² F _{5/2}		10222		10240			
² F _{7/2}	F ₄	694		663			
	F ₃	524		528			
	F ₂	492		509			
	F ₁	0		0			

* Определены из спектров при 77 K .

погрешности эксперимента совпадают между собой, что свидетельствует о правильной интерпретации оптических спектров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-17481) и фонда CRDF (программа BRHE № Y3-P-07-03).

Литература

1. Каск Н.Е., Корниенко Л.А.: ФТТ **9**, вып. 5, 2291–2297 (1967)
2. Baker J.M., Marsh D.: Phys. Lett. A **35**, no. 6, 415–416 (1971)
3. Han T.P.J., Jones G.D., Syme R.W.G.: Phys. Rev. B **47**, no. 22, 14706–14723 (1993)
4. Basiev T.T., Fedorov V.V., Karasik A.Ya., Pukhov K.K.: J. Luminescence **81**, 189–197 (1999)
5. O'Hare J.M.: J. Chem. Phys. **57**, no. 9, 3838–3843 (1972)
6. Banks E., Greenblatt M., McGarvey B.R.: J. Chem. Phys. **58**, no. 11, 4787–4791 (1973)
7. Mustafa M.R., Jones W.E., McGarvey B.R., Banks E., Greenblatt M.: J. Chem. Phys. **62**, no. 7, 2700–2706 (1975)
8. Booth R.J., Mustafa M.R., McGarvey B.R.: Phys. Rev. B **17**, no. 11, 4150–4159 (1978)
9. Booth R.J., McGarvey B.R.: Phys. Rev. B **21**, no. 4, 1627–1635 (1980)
10. Velter-Stefanescu M., Nistor S.V., Grecu V.V.: Phys. Rev. B **34**, no. 3, 1459–1466 (1986)
11. Казанский С.А., Рыскин А.И.: ФТТ **44**, вып. 8, 1356–1366 (2002)
12. Ito M., Goutaudier Ch., Guyot Y., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G.: J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1501–1521 (2004)
13. Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Nikiforov A.E., Zakharov A.Yu., Ougrumov M.Yu., Shakurov G.S.: Phys. Rev. B **72**, 014127 (2005)
14. Falin M.L., Gerasimov K.I., Kazakov B.N., Yakshin M.A.: Appl. Magn. Reson. **17**, 103–112 (1999)
15. Falin M.L., Gerasimov K.I., Latypov V.A., Leushin A.M.: J. Phys.: Condens. Matter **15**, no. 17, 2833–2847 (2003)

Исследование керамики $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методом ЭПР

Р. М. Ерёмина, И. И. Фазлижанов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучена серия поликристаллических образцов $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) в X- и Q-диапазонах. Исследованы температурные зависимости положений и интенсивностей линий ЭПР в области $T_c < T < 300$ К. В парамагнитной области от температуры Кюри до $T \approx 260$ К в спектре ЭПР всех образцов наблюдались два сигнала. На основании анализа температурных и частотных зависимостей линий ЭПР, одна линия отнесена к парамагнитному сигналу от ионов марганца, связанных обменным взаимодействием, вторая – к сигналу от ферромагнитных кластеров в парамагнитной фазе. Возможно, наличие двух линий ЭПР связано с существованием фазы Гриффитса в исследованных образцах при температурах ниже 260 К.

Введение

Открытие явления колоссального магнитосопротивления при переходе из ферромагнитного металлического состояния в парамагнитный изолятор в манганитах состава AMnO_3 привело к их многочисленному изучению. В основном изучались образцы состава $\text{A} = \text{L}_{1-x}\text{M}_x$, где L – один или несколько трёхвалентных катионов из группы лантаноидов, а M – двухвалентный щёлочноземельный металл, например, Ca, Ba или Sr. В начале предполагалось, что изменение физических свойств связано только с изменением концентрации допирования x . Но затем было показано, что при неизменном значении x система $\text{A} = (\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ меняет свои свойства от ферромагнитного металла при $y = 0$ к антиферромагнитному зарядово-упорядоченному металлу при $y = 1$ [1]. Очевидно, что физические свойства манганитов связаны с квазислучайным распределением катионов различного радиуса, занимающих положение иона A. Допирование приводит к изменению расстояний и углов в октаэдре MnO_6 , подтверждая выводы о том, что фазовые переходы связаны с искажениями данного октаэдра, обусловленными эффектом Яна-Теллера. В работе [1] показано, что температура Кюри уменьшается линейно с увеличением параметра среднеквадратичного отклонения $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$, где $\langle r_A \rangle$ – радиус катиона.

Диамангнитно-замещённые магнитные оксиды редкоземельных элементов обладают многообразием магнитных и электрических свойств. По магнитному упорядочению это могут быть скошенные антиферромагнетики, ферромагнетики, спиновые стекла, магнитно-двухфазные системы с включением ферромагнитных кластеров в антиферромагнитную матрицу. Разнообразие свойств зависят от типа замещающего катиона, как редкоземельного элемента, так и подрешётки 3d-ионов. Это указывает на необходимость всесторонних комплексных исследований магнитных перовскитов с замещениями структу-

рообразующих катионов. Метод ЭПР позволяет исследовать электронную структуру и фазовое расслоение в манганитах. Манганиты состава $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) исследованы методом ЭПР достаточно подробно, например, [2–4]. Работ по изучению методом ЭПР манганитов, где положение A в перовските занимают другие ионы группы лантана, значительно меньше.

В работе [5] методом ЭПР детально исследовалась серия образцов $\text{Nd}_{0.7}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{0.3}\text{MnO}_3$ в X-диапазоне с фиксированным средним значением $\langle r_A \rangle = 1.21$ Å. Было установлено, что при увеличении параметра σ^2 ширина линии увеличивается, а энергия активации, полученная из температурной зависимости интенсивности линии ЭПР, уменьшается. Наблюдался линейный рост ширины линии ЭПР с увеличением температуры.

В работе [6] изучена серия образцов $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в широком диапазоне температур и концентрации Pr ($0 \leq x \leq 1$). Анализ данных по ширине линии и восприимчивости позволил оценить величины симметричного и антисимметричного обменных взаимодействий ионов марганца. Наблюдалась линейная зависимость ширины линии ЭПР от концентрации ионов празеодима, связанная с дополнительной релаксацией между ионами Mn и Pr.

В работе [7] изучали спектры ЭПР как функцию температуры образцов $(\text{La}, \text{Y})_{2/3}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1/3}\text{MnO}_3$. Авторы пришли к выводу, что реальный парамагнитный режим наблюдается при температурах выше $T_{\min}$ (температура наблюдения минимальной ширины линии ЭПР), где регистрируется линейный рост ширины линии.

В настоящей работе были проведены исследования керамики $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Изучение данных образцов интересно тем, что ион европия может находиться в двух валентных состояниях Eu^{2+} и Eu^{3+} , причём у трёхвалентного европия полный момент J равен нулю. В данном случае, допирование ионами стронция может привести к изменению валентности как ионов марганца, так и ионов европия.

Структурные, транспортные и магнитные исследования образцов изучаемой системы выполнены в [8].

Эксперимент

Образцы керамики $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) были приготовлены методом твёрдофазного синтеза при 800 °С. Измерения спектров ЭПР проводились на спектрометрах фирм Брукер и Вариян в X- и Q-диапазонах в температурном интервале от 90 до 300 К. Вид спектра ЭПР в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.23}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ при температуре 154 К в X-диапазоне приведён на рис. 1. Температурная зависимость положений линий ЭПР в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ представлена на рис. 2.

Во всех образцах ниже $T \approx 260$ К и до температуры Кюри в спектре ЭПР наблюдаются две линии лоренцевой формы. Одна из них является парамагнитным сигналом с эффективным $g \approx 2$, не зависящим от температуры. Этот сигнал обусловлен связанным обменным взаимодействием ионов марганца, поскольку ион Eu по данным мессбауэровской спектроскопии находится в трёхвалентном состоянии. Вторая линия ЭПР является сигналом ферромагнитного резонанса и относится к ферромагнитным кластерам в парамагнитной фазе. Об этом свидетельствуют: а) зависимость эффективного g -фактора данной линии от частоты (его максимальное значение в X-диапазоне равно $g \approx 3$, а в Q-диапазоне $g \approx 2.4$); б) положение данной линии относительно сигнала с $g \approx 2$ не зависит от частоты, на которой зарегистрирован спектр, и составляет примерно 1000 Э.

Температура, при которой начинают наблюдаться линии парамагнитного сигнала, зависит от диапазона измерений. Так в X-диапазоне линия с $g \approx 2$ (резонансное значение магнитного поля ~ 3400 Э) начинает наблюдаться при температуре примерно 120 К, тогда как в Q-диапазоне (резонансное значение магнитного поля ~ 12400 Э) при температуре 135 К. Можно предположить, что

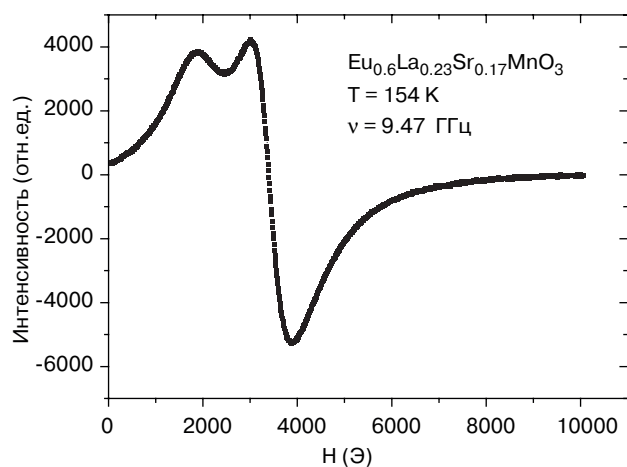


Рис. 1. Вид спектра ЭПР в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.23}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ при температуре 154 К в X-диапазоне.

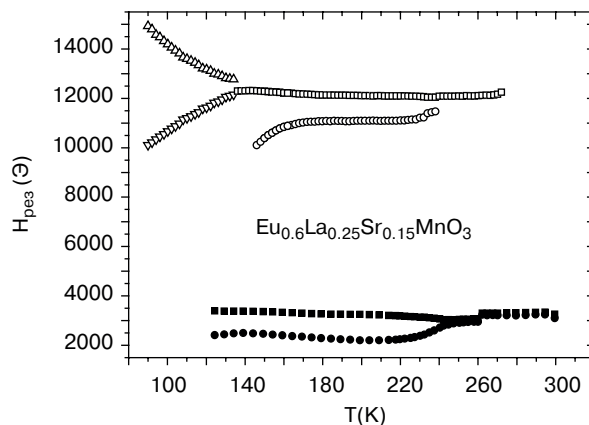


Рис. 2. Температурная зависимость положений линий в спектре ЭПР $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, зарегистрированном в X- (закрашенные символы) и Q-диапазонах. Квадраты показывают положения линии с $g \approx 2$, круги относятся к линии ферромагнитного резонанса. Треугольниками показаны положения линий в магнитной упорядоченной фазе.

это связано с зависимостью температуры Кюри от величины внешнего магнитного поля.

Температурная зависимость интегральных интенсивностей линий в спектре ЭПР $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в X- и Q-диапазонах приведена на рис. 3. В температурной области от температуры Кюри до 260 К в поведении интегральной интенсивности сигнала с $g \approx 2$ наблюдается отклонение от закона Кюри. Интегральная интенсивность линии ферромагнитного резонанса в магнитном поле Q-диапазона много меньше, чем в X-диапазоне. Сравним отношение интегральных интенсивностей сигналов с $g \approx 2$ и линии ферромагнитного резонанса при температуре 200 К. В X-диапазоне это отношение примерно равно 1. В Q-диапазоне интегральная интенсивность сигнала ЭПР с $g \approx 2$ в 4.5 раз больше интенсивности ферромагнитного сигнала. Это говорит о том, что достаточно сильное магнитное поле поляризует спины в парамагнитной фазе. Максимальное значение интегральной интенсивности ферромагнитного сигнала в X-диапазоне наблюдается при $T = 144$ К, а в Q-диапазоне при $T = 172$ К. В Q-диапазоне магнитное поле наблюдения сигнала увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с X-диапазоном, что приводит к подавлению интегральной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса в 4.5 раза и смещению максимума интегральной интенсивности примерно на 30 К.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$ приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что ширина линии ЭПР с $g \approx 2$ в температурном диапазоне от 100 до 300 К не возрастает с увеличением температуры. В то же время, по данным работы [2] в серии манганитов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.18; 0.2; 0.22; 0.25; 0.3$) ширина линии ЭПР при увеличении температуры линейно растёт. Поиск причин этого различия является предметом наших дальнейших исследований.

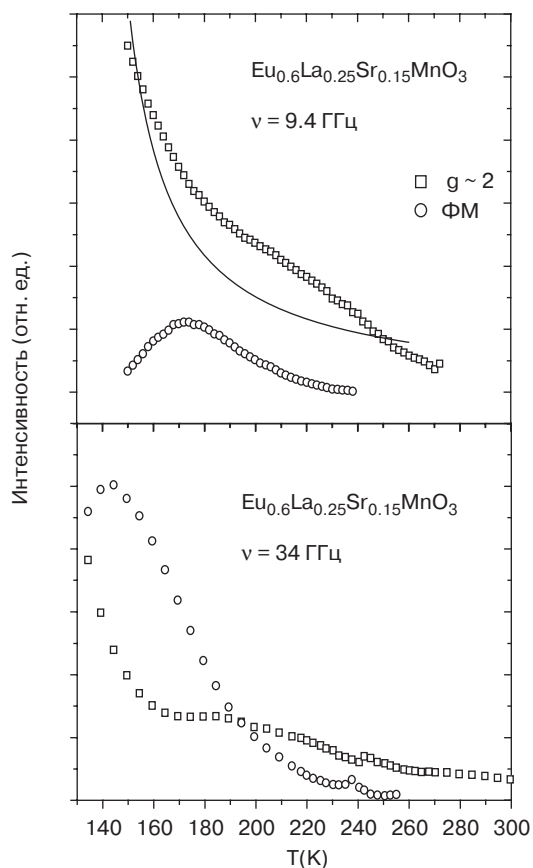


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в X- и Q-диапазонах. Сплошная линия – закон Кюри-Вейсса. Квадраты показывают положения линии с $g \approx 2$, круги относятся к линии ферромагнитного резонанса.

Обсуждение

Мы предполагаем, что наблюдаемые сигналы ферромагнитного резонанса в парамагнитной фазе связаны с существованием в изученных образцах фазы Гриффитса. Согласно модели Гриффитса, случайно разбавленный ферромагнетик проявляет неожиданное подавление тем-

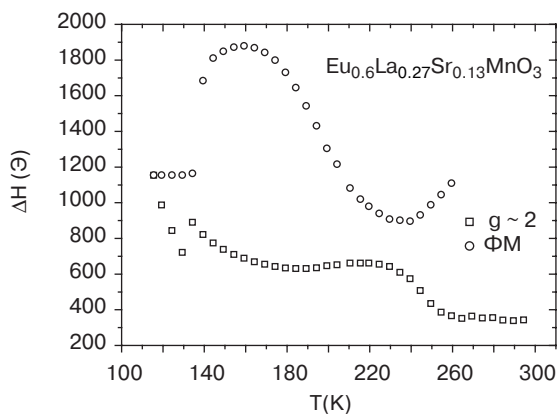


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линий ЭПР и ФМР в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$, зарегистрированная в X-диапазоне.

пературы Кюри длинноупорядоченных областей, и в области температур $T_c(z) < T < T_c(0)$, где z – параметр концентрации или разбавления, а $T_c(0)$ – T_c неразбавленного вещества, термодинамические свойства, например, намагниченность, становятся неаналитическими из-за формирования кластеров с короткой областью упорядочения. Следовательно, $T_c(z)$ – температура, при которой фаза Гриффитса формируется и, которая называется “температурой Гриффитса” T_G . Модель Гриффитса применяется к манганитам, так как допирование, которое создаёт разупорядочение, есть аналогия случайного разбавления. Оригинальная статья Гриффитса и последующие работы показали, что эта фаза имеет следующие характеристики [9]:

- 1) магнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса ниже температуры T_G и до T_c ;
- 2) это отклонение усиливается при измерении в низких магнитных полях из-за вклада ферромагнитных кластеров;
- 3) это отклонение подавляется в сильных магнитных полях из-за поляризации спинов вне кластера;
- 4) температуру T_G можно рассматривать как температуру неразбавленного вещества T_c , т.е. максимальную температуру фазовой диаграммы.

Проведённые нами исследования в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) показывают, что в данных соединениях реализуется фаза Гриффитса. Об этом говорят: а) наблюдающийся сигнал ферромагнитного резонанса в парамагнитной фазе (рис. 2), б) температурная зависимость интегральной интенсивности, пропорциональной восприимчивости (рис. 3), в) уменьшение интегральной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса в более сильном магнитном поле.

Проведённый в работе [8] анализ температурной зависимости проводимости говорит о том, что в данных образцах реализуется прыжковая проводимость. Изучение магнитной восприимчивости на данных образцах в работе [8], даёт основание считать, что в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ наблюдается фазовое расслоение. Температура магнитного упорядочения для образцов состава $x = 0.13; 0.15; 0.17$, согласно [8], составляет 98–100 К.

При температуре 128 К на температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдаются выпуклости для образца с $x = 0.17$, и при $T = 250$ и 260 К для образцов с $x = 0.15; 0.13$, соответственно. Очевидно, что последние связаны с существованием в данных образцах фазы Гриффитса. Это подтверждается нашими данными по измерению спектров ЭПР, где при температуре T_G появляются линии ферромагнитного резонанса в парамагнитной фазе.

В манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, допированных ионами стронция, в спектре ЭПР в температурном диапазоне от температуры Кюри до температуры $T_G \approx 270$ К для $0.07 \leq x \leq 0.175$ наблюдались две линии. Одна линия была отнесена к ионам марганца и имела $g \approx 2$, а вторая представляла собой сигнал ферромагнитного резонанса [3].

Если температуры Гриффитса для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3] и в исследованных нами образцах $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ отличаются несущественно, то зависимость температуры Кюри от концентрации допирования ведёт себя по-разному. При x от 0.07 до 0.175 в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ температура Кюри растёт от 140 до 270 К. В керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ температура магнитного упорядочения для $x = 0.13; 0.15; 0.17$ практически не меняется и, согласно [8], составляет 98–100 К. В то же время, согласно фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ температура Нееля меняется незначительно (от 278 до 286 К) только при больших значениях x (от 0.75 до 1).

Заключение

Проведено изучение магнитных свойств керамики $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) методом ЭПР. Установлено, что в спектрах ЭПР данных соединений в температурном диапазоне от температуры Кюри до 260 К в спектре ЭПР наблюдаются две линии. Линия с $g \approx 2$ связана с ионами марганца. Вторая линия является сигналом ферромагнитного резонанса и связана с формированием фазы Гриффитса в данных соединениях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 06-02-17401). Авторы благодарны Я. М. Муковскому (МИ-СиС) за предоставление образцов и результатов измерений магнитной восприимчивости и проводимости.

Литература

1. Rodriguez-Martinez L.M., Atfield J.P.: Phys. Rev. B **63**, 024424 (2000)
2. Яцык И.В., Ерёмина Р.М., Шакирзянов М.М., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лондл А.: Письма в ЖЭТФ **87**(8), 517 (2008)
3. Deisenhofer J., Braak D., Krug von Nidda H.-A., Hemberger J., Eremina R.M., Ivanshin V.A., Balbashov A.M., Jug G., Loidl A., Kimura T., Tokura Y.: Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005)
4. Ерёмина Р.М., Яцык И.В., Муковский Я.М., Krug von Nidda H.-A., Loidl A.: Письма в ЖЭТФ **85**(1), 57 (2007)
5. Zhou S.M., Yoshizawa M., Lou P., Jin S.Z., Zhang Y.H.: J. Appl. Phys. **89**(6), 3377 (2001)
6. Гуденко С.В., Якубовский А.Ю., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р.: ФТТ **46**(11), 2025 (2004)
7. Yuan S.L., Li G., Jiang Y., Li J.Q., Zeng X.Y., Yang Y.P., Huang Z., Jin S.Z.: J. Phys.: Condens. Matter **12**, L109 (2000)
8. Глазырин К.В., Пестун А.Е., Муковский Я.М.: ФТТ (в печати)
9. He C., Torija M.A., Wu J., Lynn J.W., Zheng H., Mitchell J.F., Leighton C.: Phys. Rev. B **76**, 014401 (2007)
10. Нейло Г.Н., Антоняк О.Т., Прохоров А.Д.: ФТТ **43**(4), 627 (2001)

Двух- и трёхвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии

А. А. Коновалов, В. Ф. Тарасов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Проведён анализ содержания разновалентных форм хрома в форстерите, солегированном хромом и литием, выращенных методом Чохральского в нейтральной и окислительной атмосферах. Установлено, что в образцах, выращенных в нейтральной атмосфере, около половины примесных ионов хрома находятся в виде Cr^{2+} , а в кристалле, выращенном без примеси лития, значительная часть ионов Cr^{3+} ассоциирована с магниевыми вакансиями. Легирование литием приводит к разрушению этих ассоциатов, увеличению количества изолированных ионов Cr^{3+} и возникновению новых ассоциатов Cr^{3+} с литием. Обнаружено, что присутствие кислорода в атмосфере при выращивании образцов уменьшает коэффициент распределения двухвалентного хрома между кристаллом и расплавом почти на порядок.

Введение

В форстерите (Mg_2SiO_4) ионы хрома образуют целый ряд примесных центров, различающихся зарядовым состоянием иона хрома и его локализацией в кристаллической структуре [1–5]. Краткий литературный обзор по результатам исследований форстерита, легированного хромом, и методика наших измерений опубликованы ранее [6]. Цель данной работы состояла в определении относительной доли различных типов примесных центров в кристаллах форстерита, солегированного хромом и литием, и исследовании влияния концентрации лития в расплаве $C_L(\text{Li})$ и присутствия кислорода в атмосфере при выращивании кристаллов на коэффициент распределения двух- и трёхвалентного хрома между кристаллом и расплавом. Кристаллы выращивали методом Чохральского из иридиевых тиглей на ростовой установке Кристалл-2. Были выращены две серии кристаллов. Кристаллы первой серии (№ 507–519), выращенные в атмосфере чистого аргона, описаны в [6]. Кристаллы второй серии (№ 531–538) выращивали в более окислительной атмосфере (аргон + 2 об.% кислорода) из расплава с высокой концентрацией хрома ($C_L(\text{Cr}) \sim 0.5$ масс.%). Образцы имели форму параллелепипедов с размерами $2.5 \times 2.5 \times 5$ мм. Содержание хрома и лития в расплаве при выращивании кристаллов этой серии приведено в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация хрома и лития в расплаве при выращивании монокристаллов форстерита в окислительной атмосфере (вторая серия).

№ образца	531	533	534	535	536	537	538
$C_L(\text{Cr})$ (масс.%)	0.505	0.437	0.437	0.430	0.445	0.423	0.428
$C_L(\text{Li})$ (масс.%)	0	0.011	0.015	0.023	0.047	0.057	0.079

Результаты

В 2008 году для двух серий образцов форстерита, солегированного хромом и литием, были проведены измерения методом субмиллиметровой спектроскопии относительного содержания ионов Cr^{2+} в позициях M1 и M2 и трёх центров, образованных ионами Cr^{3+} в позиции M1: одиночного иона $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$, ассоциата хрома с литием $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-Li}$ и ассоциата хрома с магниевой вакансией $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-v}$.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации центров Cr^{2+} от содержания лития в расплаве $C_L(\text{Li})$ для первой (рис. 1а) и второй (рис. 1б) серий. Более тщательные измерения, проведённые нами, показали, что данные по содержанию ионов Cr^{2+} в образце № 507, приведённые в [6], ошибочны, и зависимости концентрации Cr^{2+} от концентрации лития в шихте могут быть аппроксимированы прямыми линиями. Причём, с возрастанием концентрации лития происходит некоторое уменьшение содержания ионов Cr^{2+} в кристалле форстерита.

На рис. 2 представлены зависимости относительной концентрации центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-Li}$ в кристалле, $C_S(\text{Cr}^{3+})$ и $C_S(\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+)$, соответственно, от содержания лития в расплаве. Видно, что при добавлении небольшого количества лития суммарная концентрация этих центров возрастает примерно на порядок.

Обсуждение

Полученные нами данные об уменьшении концентрации центров двухвалентного хрома при дополнительном легировании литием (рис. 1) согласуются с данными оптических измерений [8, 9].

Поскольку концентрация центров Cr^{2+} в кристаллах обеих серий была примерно одинакова, а концентрация хрома в расплаве для второй серии в 9 раз превышала

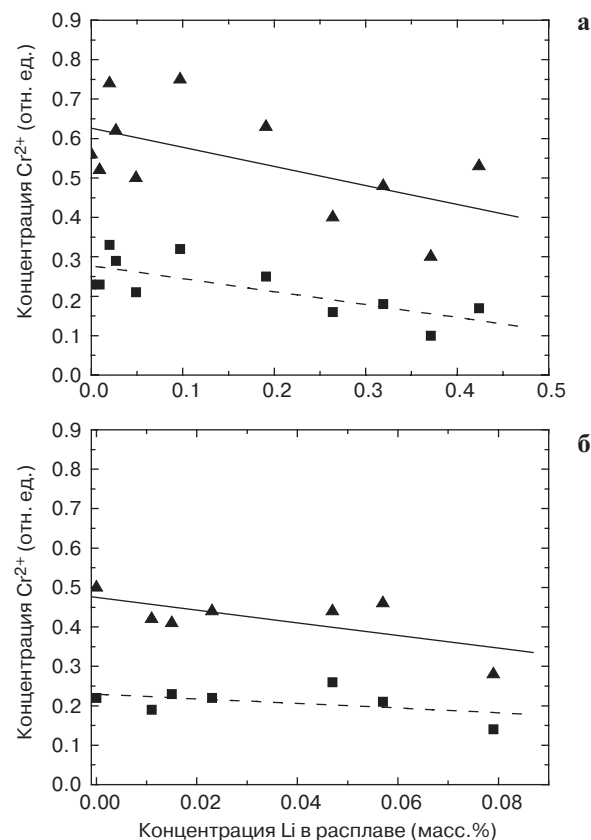


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации двухвалентного хрома по данным ЭПР от содержания лития для первой (а) и второй (б) серий. $\blacktriangle$ и $\blacksquare$ – Cr^{2+} в позициях M1 и M2, соответственно. Сплошная и штриховая линии – аппроксимация экспериментальных данных прямой линией для Cr^{2+} в позициях M1 и M2, соответственно.

концентрацию хрома в расплаве для первой серии, можно сделать вывод, что присутствие кислорода в атмосфере при выращивании кристаллов форстерита, легированного хромом, значительно уменьшает коэффициент распределения Cr^{2+} между кристаллом и расплавом.

Говоря о влиянии лития на концентрацию трёхвалентного хрома, следует отметить, что резкое увеличение $C_S(Cr^{3+})$ в обеих сериях наблюдается уже при самых низких из исследованных в наших опытах значениях $C_L(Li)$ (рис. 1а). Величина $C_S(Cr^{3+}-Li^+)$ в обеих сериях возрастает с увеличением $C_L(Li)$ заметно медленнее. Линии на рис. 2 представляют феноменологические функции вида

$$C_S(Cr^{3+}) = P_1 + P_2 \{1 - \exp[-P_3 C_L(Li)]\}, \quad (1)$$

$$C_S(Cr^{3+}-Li^+) = P_2 \{1 - \exp[-P_4 C_L^2(Li)]\}, \quad (2)$$

описывающие зависимость относительной концентрации центров Cr^{3+} от $C_L(Li)$. Параметры функций P_i подбирались методом наименьших квадратов для наилучшего описания экспериментальных данных.

Сравнение результатов, полученных для двух серий (рис. 2), показывает, что количество центров $Cr^{3+}(M1)$ в

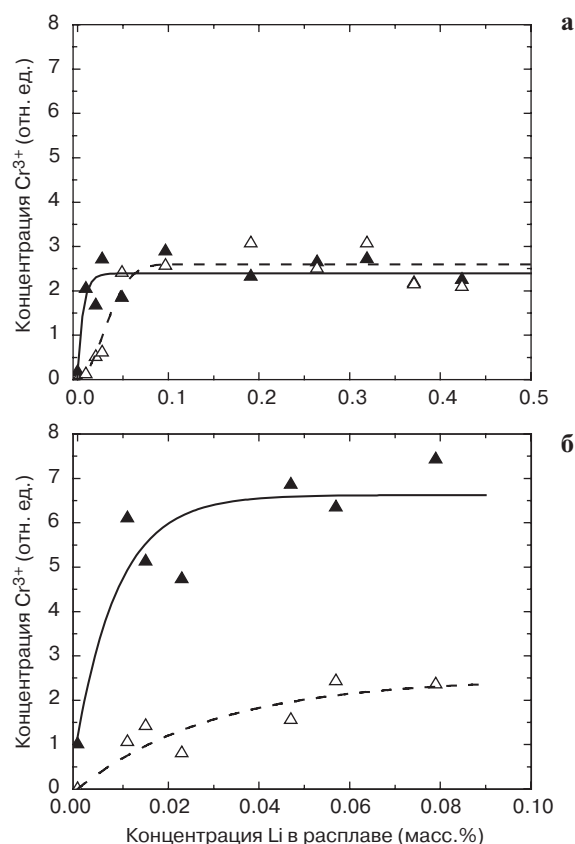


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации центров Cr^{3+} от содержания Li для кристаллов первой (а) и второй (б) серий. $\blacktriangle$ и $\triangle$ – изолированные ионы $Cr^{3+}(M1)$ и ассоциаты $Cr^{3+}(M1)-Li^+$, соответственно. Сплошная и штриховая линии – феноменологические зависимости для центров $Cr^{3+}(M1)$ и $Cr^{3+}(M1)-Li^+$, соответственно.

кристаллах второй серии, с более высоким содержанием хрома, существенно выше, чем в кристаллах первой серии. Это говорит о том, что для одиночных ионов Cr^{3+} коэффициент распределения между кристаллом и расплавом не так сильно зависит от состава атмосферы при выращивании кристаллов, как для Cr^{2+} . Вместе с тем, при одинаковых концентрациях лития количества ассоциированной примеси в виде $Cr^{3+}(M1)-Li^+$ примерно одинаковы, т.е. концентрация лития является лимитирующим фактором, определяющим образование этих ассоциатов. Обращает на себя внимание, что если в первой серии при $C_L(Li) = 0.1$ масс.% концентрации изолированных $Cr^{3+}(M1)$ и ассоциированных $Cr^{3+}(M1)-Li^+$ центров примерно одинаковы, то во второй серии, полученной при существенно более высокой концентрации хрома, при $C_L(Li) = 0.1$ масс.% содержание ассоциированных центров ниже, чем изолированных более, чем в 2 раза. Таким образом, условия для создания ассоциатов $Cr^{3+}(M1)-Li^+$ во второй серии менее благоприятны. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для увеличения количества центров $Cr^{3+}(M1)-Li^+$ недостаточно повышения общей концентрации хрома, а важно, чтобы в кристалле было примерно равное количество ионов Cr^{3+} и Li^+ . Учитывая то, что центры

$\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-Li}^+$ и активные лазерные центры $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})\text{-Li}^+$ ведут себя при увеличении концентрации лития сходным образом [9], можно предположить, что оптимальная концентрация активных лазерных центров может быть достигнута при тех же условиях.

На примере первой серии образцов проведём более детальное рассмотрение поведения центров трёхвалентного хрома. Для центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ параметры аппроксимирующей линии $P_1 = 0.21$, $P_2 = 2.3$, $P_3 = 12.6$. Для центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-Li}^+$ $P_2 = 2.6$, $P_4 = 4.5$. Таким образом, при малых значениях $C_L(\text{Li})$ величина $C_S(\text{Cr}^{3+})$ растёт линейно с ростом $C_L(\text{Li})$, а $C_S(\text{Cr}^{3+}\text{-Li})$ растёт квадратично. Причём, общая концентрация трёхвалентного хрома возрастает почти на порядок. Интересно, что для этой серии образцов нашими соавторами в работе [10] методом рентгеноспектрального микроанализа была измерена общая концентрация хрома в кристаллах. Было установлено, что в области малых концентраций лития в расплаве $0 < C_L(\text{Li}) < 0.1$ масс.% с ростом $C_L(\text{Li})$ полная концентрация хрома в кристаллах резко возрастает примерно на 30%, а затем остаётся примерно постоянной и не зависит от $C_L(\text{Li})$. Очевидно, что на основе полученных данных можно оценить, какую долю примесных центров хрома составляют исследованные нами центры Cr^{3+} . Мы решили более общую задачу и рассчитали относительную долю всех разновалентных центров хрома в форстерите.

Поскольку на нашем спектрометре мы не могли измерить концентрацию центров Cr^{3+} в позиции M2 и ионов Cr^{4+} , для ионов Cr^{3+} и ассоциатов $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ в позициях M1 и M2, а также для Cr^{4+} мы воспользовались экспериментальными данными, приведёнными в [11], а для ассоциата $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$ данными [12].

Вычисления проходили в два этапа. Сначала определялись параметры феноменологических кривых, описывающих зависимость концентрации примесных центров хрома от $C_L(\text{Li})$. Для Cr^{3+} это были выражения (1) и (2), дополненные линейным членом $P_5 C_L(\text{Li})$, учитывающим наблюдавшееся в [11] изменение концентрации центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})$ с увеличением $C_L(\text{Li})$ в области $C_L(\text{Li}) > 0.05$ масс.%. Для центров Cr^{2+} и Cr^{4+} использовались линейные аппроксимационные зависимости, а для $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$ – экспоненциальный спад. При этом, для ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} , замещающих Mg^{2+} в позициях M1 и M2, анализировались суммарное содержание хрома в обеих позициях. Для общей концентрации хрома в кристалле использовалось выражение

$$C_S(\text{Cr}) = P_1 + P_2 \{1 - \exp[-P_3 C_L(\text{Li}) - P_4 C_L^2(\text{Li})]\}. \quad (3)$$

Затем с использованием полученных феноменологических зависимостей методом наименьших квадратов определялся относительный вклад разных центров хрома.

Подгоночными параметрами были коэффициенты пропорциональности для центров Cr^{2+} , $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$ и единый коэффициент для данных из работы [11]. За единицу принималась общая концентрация хрома в образце без

лития. Полученные результаты представлены на рис. 3. Линии представляют феноменологические зависимости. Для общей концентрации хрома сплошная линия получена по экспериментальным данным, штриховая – вычисленная сумма концентраций всех центров хрома.

На рис. 3 видно, что значительная часть ионов хрома находится в двухвалентной форме. В образце без лития, содержащем $1.6 \cdot 10^{-2}$ масс.% хрома, доля Cr^{2+} составляет 46%, центры $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$ составляют 40%, а центры Cr^{3+} и Cr^{4+} – 9 и 5%, соответственно. При добавлении лития в шихту происходит перераспределение относительных концентраций разновалентных ионов хрома. Здесь можно выделить две качественно различных области $C_L(\text{Li})$. При $C_L(\text{Li}) < 0.05$ масс.% исчезают центры $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$, возрастает концентрация одиночных ионов Cr^{3+} и ассоциатов $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$. При этом происходит смена механизма компенсации избыточного катионного заряда при гетеровалентном замещении. Возрастает и общее содержание хрома в образце. В области концентрации лития $C_L(\text{Li}) > 0.05$ масс.% концентрация Cr^{2+} и Cr^{4+} медленно уменьшается, а концентрация одиночных ионов Cr^{3+} и ассоциатов $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ растёт. При этом концентрации центров Cr^{3+} и $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ становятся примерно одинаковыми.

Таким образом, в кристаллах без лития зарядовая компенсация при гетеровалентном замещении происходит за счёт магниевых вакансий. В присутствии лития центры $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-v}$ исчезают и компенсация избыточного заряда хрома происходит за счёт ионов лития. С дальнейшим ростом $C_L(\text{Li})$ количество изолированных и ассоциированных с литием центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ для первой серии становятся сопоставимы (рис. 2). Интересно, что с ростом концентрации лития в области малых $C_L(\text{Li})$ концентрация одиночных ионов Cr^{3+} возрастает значительно быстрее, чем концентрация ассоциатов $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$.

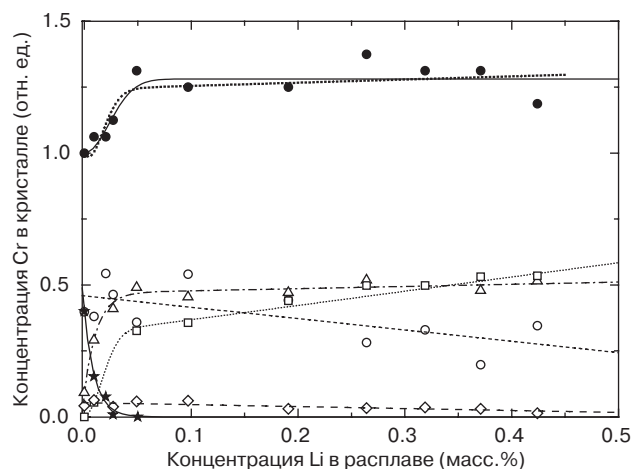


Рис. 3. Зависимости концентрации примесных центров хрома в форстерите, легированном хромом и литием от $C_L(\text{Li})$ для образцов, выращенных в нейтральной атмосфере. ● – общая концентрация хрома в кристалле; ○, △ и ◇ – Cr^{2+} , одиночный Cr^{3+} и Cr^{4+} , соответственно; □ и ★ – $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ и $\text{Cr}^{3+}\text{-v}$, соответственно. Линии – аппроксимирующие феноменологические зависимости.

Это говорит о том, что образование ассоциатов Cr^{3+} -v является вынужденным и происходит в условиях, когда отсутствуют другие возможности компенсации дополнительного катионного заряда при гетеровалентном замещении. Таким образом, по соотношению содержания одиночных ионов Cr^{3+} и ассоциатов $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ можно судить о наличии примесей в кристаллах форстерита, легированного хромом.

Следует отметить, что полученные оценки являются приблизительными, т.к. все экспериментальные точки, использованные нами при вычислениях, имеют заметное отклонение от аппроксимирующих линий. Это может свидетельствовать о сравнительно невысокой точности экспериментальных измерений или о влиянии неучтённых факторов на концентрацию примесных ионов хрома в различных кристаллах.

Выводы

Получены данные об относительном содержании разновалентного хрома в форстерите. Сравнение результатов для серий, выращенных в разных окислительно-восстановительных условиях, свидетельствует о том, что присутствие кислорода в атмосфере при выращивании кристаллов сильно уменьшает коэффициент распределения двухвалентного хрома между кристаллом и расплавом.

Анализ данных о содержании разновалентных составляющих хрома в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$, выращенных в аргоне, показал, что около половины ионов хрома находится в двухвалентной форме, а в кристалле, выращенном без примеси лития, значительная часть трёхвалентного хрома ассоциирована с магниевыми вакансиями. Легирование литием приводит к разрушению этих ассоциатов, при этом возрастает количество изолированных ионов Cr^{3+} и возникают новые ассоциаты $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}$. В це-

лом, легирование литием значительно увеличивает долю ионов Cr^{3+} , уменьшая долю ионов Cr^{2+} в общем содержании хромовых центров. Доля центров Cr^{4+} при легировании литием также несколько уменьшается.

Работа выполнена в сотрудничестве с Е. В. Жариковым (ИОФ им. А. М. Прохорова РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева) и В. Б. Дудниковой (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН) и частично поддержана грантами РФФИ (№ 06-02-16662 и № 06-03-32175) и грантом Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-4531.2008.2).

Литература

1. Rager H.: Phys. Chem. Minerals **1**, 371–378 (1977)
2. Тарасов В.Ф., Шакуров Г.С., Гавриленко А.Н.: ФТТ **37**, 499–504 (1995)
3. Shakurov G.S., Tarasov V.F.: Appl. Magn. Reson. **21**, 597–605 (2001)
4. Рябов И.Д., Гайстер А.В., Жариков Е.В.: ФТТ **45**, 51–55 (2003)
5. Лебедев В.Ф., Рябов И.Д., Гайстер А.В., Подставкин А.С., Жариков Е.В., Шестаков А.В.: ФТТ **47**, 1447–1449 (2005)
6. Коновалов А.А., Тарасов В.Ф.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2007. Ежегодник, с. 67–71. Казань: ФизтехПресс 2008.
7. Дудникова В.Б., Гайстер А.В., Жариков Е.В., Гулько Н.И., Сенин В.Г., Урусов В.С.: Неорган. материалы **39**, 985–990 (2003)
8. Sugimoto A., Nobe Y., Yamazaki T., Yamaguchi Y., Yamaguchi K., Segawa Y., Takei H.: Phys. Chem. Minerals **24**, 333–339 (1997)
9. Lebedev V.F., Gaister A.V., Tenyakov S.Yu., Zharikov E.V. in: Laser Optics 2003: Solid state lasers and nonlinear frequency conversion (Ustugov V.I., ed.), pp. 37–41. Proc. SPIE **5478** (2004)
10. Ryabov I.D., Tarasov V.F., Dudnikova V.B., Gaister A.V., Konovalov A.A., Zharikov E.V.: Electronic Sci. Inform. J. “Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN” **1**(26) (2008) (http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-31e.pdf)
11. Ryabov I.D., Gaister A.V., Zaytseva O.N., Zharikov E.V. in: Abstr. of the Int. Conf. “Modern Development of Magnetic Resonance”, pp. 229–230. Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute 2007.
12. Жариков Е.В., Лебедев В.Ф., Дудникова В.Б., Гайстер А.В., Рябов И.Д.: Сб. “Мир минералов, кристаллов и наноструктур”, с. 157–172. Сыктывкар: Геопринт 2008.

Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в монокристаллах CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6

В. А. Латыпов, М. Л. Фалин

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Представлены результаты экспериментального исследования двойного электронно-ядерного резонанса иона Yb^{3+} , образующего парамагнитные центры кубической симметрии, в монокристаллах Cs_2NaYF_6 и CsCaF_3 . Определены параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) Yb^{3+} с ионами фтора и цезия. Проведена теоретическая оценка параметров ЛСТВ.

Введение

В отличие от широко исследуемых хлор- и бромэлапсолитов, активированных примесными редкоземельными ионами (РЗИ), фторэлапсолитам A_2CBF_6 ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{C} = \text{Na}^+, \text{B} = \text{Y}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$) уделяется значительно меньше внимания. В основном это обусловлено сложными техническими проблемами синтеза таких соединений. В то же время комплексное исследование РЗИ в таких системах методами магнитного резонанса и оптической спектроскопии совместно с другими фторидами, например, с перовскитами ABF_3 ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{B} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), чьи структурные данные весьма близки к фторэлапсолитам, имеет большое значение для понимания магнито-оптических свойств различных веществ, активированных РЗИ. Кристаллы типа перовскита и элапсолита являются как перспективными материалами для практического использования, так и хорошими модельными системами дальнейшего развития теории электронно-ядерного взаимодействия примесных РЗИ с магнитными моментами ионов-лигандов ближайшего окружения (лигандное сверхтонкое взаимодействие, ЛСТВ). Теория, развитая в [1–6], в рамках метода наложения конфигураций на базе представлений вторичного квантования, наряду с ранее используемыми (эффекты перекрытия и ковалентности), рассматривает новые механизмы ЛСТВ: процессы переноса электронов в пустые 5d- и 6s-оболочки; эффекты смешивания 4f- и 5d-состояний виртуальной дыркой на лиганде и нечётным кристаллическим полем на редкоземельном ионе; эффекты спиновой поляризации 5s- и 5p-оболочек. Одним из преимуществ данного метода является появившаяся впервые возможность доступного расчёта вклада в ЛСТВ от спиновой поляризации 5s- и 5p-оболочек РЗИ не только для S-состояний ($4f^7 - \text{Gd}^{3+}$, Eu^{2+}), но и для орбитально-вырожденных состояний ($4f^{11} - \text{Er}^{3+}$ [3, 4], $4f^{13} - \text{Yb}^{3+}$ [5]). Ион Yb^{3+} в кубическом монокристалле Cs_2NaYF_6 был исследован методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) в [7]. Следует отметить, что в данной работе полученные знаки параметров взаимодействия Yb^{3+} с ионами фтора и цезия вызывают сомнение в правильности их определения,

поскольку они противоречат результатам в подобных матрицах [8]. Исследования ЭПР и оптической спектроскопии Yb^{3+} в CsCaF_3 были проведены в [9, 10]. Настоящая работа представляет предварительные результаты экспериментального исследования парамагнитных центров (ПЦ) кубической симметрии Yb^{3+} в Cs_2NaYF_6 и CsCaF_3 методом ДЭЯР. Выбор монокристаллов обусловлен тем, что они имеют одинаковое ближайшее окружение катионов Y^{3+} , Ca^{2+} , Cs^+ и практически одинаковые расстояния, например, между Y^{3+} (Ca^{2+}) и ионами F^- ближайшего окружения ($R_{\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-} = 2.262 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Y}^{3+}-\text{F}^-} = 2.264 \text{ \AA}$ для CsCaF_3 [11] и Cs_2NaYF_6 [12], соответственно).

Монокристаллы Cs_2NaYF_6 , активированные 0.01, 0.1, 1.0 и 10.0 ат.% Yb^{3+} , были синтезированы в ходе химической реакции водных растворов щелочных фторидов с примесью Yb_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 750 К и давлении 100–150 МПа. Кристаллы $\text{CsCaF}_3:\text{Yb}^{3+}$ выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере. Активация кристаллов осуществлялась введением 1.5 мол.% YbF_3 в шихту.

Измерения ЭПР и ДЭЯР проводились на модифицированном трёхсантиметровом спектрометре ERS-231 [13] и спектрометре Elexsys E500 фирмы Брукер при $T = 4.2\text{--}10 \text{ К}$. Анализ спектров ЭПР показал, что в CsCaF_3 ионы Yb^{3+} образуют несколько ПЦ различной симметрии: кубической (T_k), тетрагональной и тригональной. В Cs_2NaYF_6 ионы Yb^{3+} образуют один ПЦ – T_k . Исследование ЛСТВ проводилось только для T_k в обоих кристаллах. Для точной идентификации линий ДЭЯР по их принадлежности к определённым ионам фтора и цезия, а также определения параметров ЛСТВ, регистрировались их угловые зависимости при вращении магнитного поля H в плоскости (001) на чётном изотопе Yb^{3+} (рис. 1). Интерпретация спектров ДЭЯР показала, что при образовании T_k в CsCaF_3 ионы Yb^{3+} замещают Ca^{2+} (неизоморфное замещение), т.е. компенсация избыточного положительного заряда происходит нелокально, а в Cs_2NaYF_6 изоморфно замещают Y^{3+} . На рис. 2 представлены фрагменты кристаллических структур двух исследуемых матриц, где показаны позиции примесного иона Yb^{3+} . Основным состоянием Yb^{3+} в октаэдрическом кри-

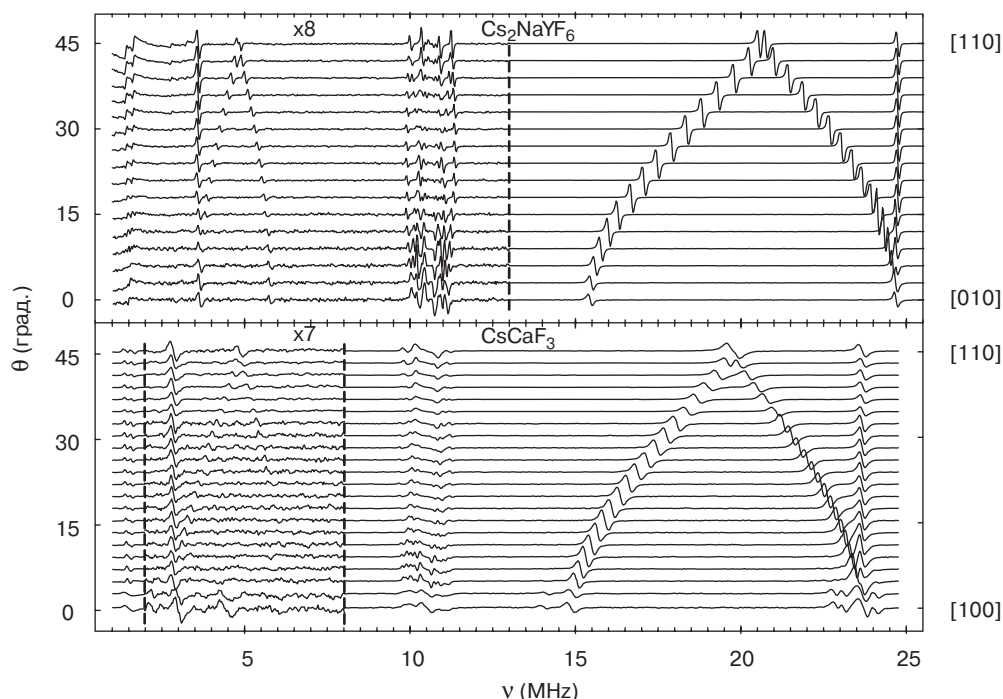


Рис. 1. Экспериментальная угловая зависимость спектров ДЭЯР $\text{Yb}^{3+}(\text{I})$ в CsCaF_3 и Yb^{3+} в Cs_2NaYF_6 при вращении магнитного поля H в плоскости (001). 0° – [100], 45° – [110].

сталлическом поле является кramerсов дублет Γ_6 . Спектр ДЭЯР описывается стандартным спин-гамильтонианом ЛСТВ аксиальной симметрии:

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + \sum_i (S A^{(i)} \mathbf{I}^{(i)} - g_n^{(i)} \beta_n \mathbf{H} \mathbf{I}^{(i)}),$$

где $S = I^F = 1/2$, $I^{\text{Cs}} = 7/2$, $g_n^F = 5.25454$, $g_n^{\text{Cs}} = 0.732634$, $A^{(i)}$ – тензор ЛСТВ, i – F или Cs.

Параметры ЛСТВ приведены в таблице 1, где $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ – компоненты тензора ЛСТВ, $A_s = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ и $A_p = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3$ – изотропная и анизотропная части ЛСТВ, соответственно. В этой же таблице, для сравнения, приведены данные для Yb^{3+} в KMgF_3 и KZnF_3 [8]. Отрицательный знак g -факторов определён теоретически [15]. Для определения знаков параметров ЛСТВ использовалась методика, развитая в [16]. На рис. 3 приведены значения частот переходов ДЭЯР, рассчитанные для

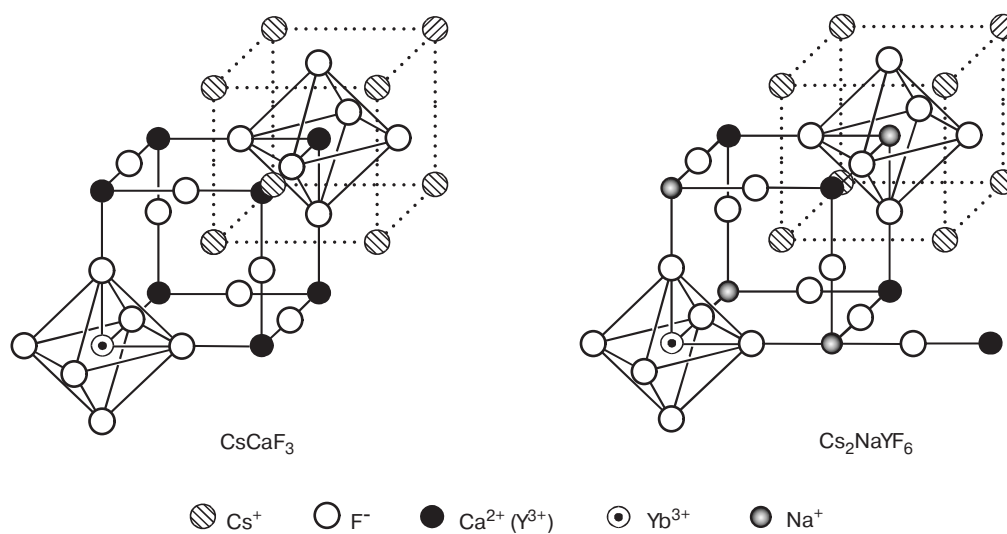


Рис. 2. Фрагменты кристаллических решёток кристаллов CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6 .

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров ЛСТВ (в МГц) Yb^{3+} с ионами фтора и цезия. a_0 – постоянная кристаллической решетки.

	g	Ион	$A_{ }$	$A_{\perp}$	A_s	A_p	
CsCaF_3 , $a_0 = 4.523 \text{ \AA}$ [11]	(–) 2.581	F	8.651	26.54	20.577 (10)	–5.963 (10)	
		Cs	–0.446	0.223	0	–0.223 (10)	
Cs_2NaYF_6 , $a_0 = 9.026 \text{ \AA}$ [12]	(–) 2.590	F	9.695	28.319	22.111 (10)	–6.208 (10)	
		Cs	–0.442	0.221	0	–0.221 (10)	
Cs_2NaYF_6	(–) 2.581	F	–9.674	–37.963	–22.07	6.198	[7]
		Cs	0.472	–0.245	–0.006	0.239	
KMgF_3 , $a_0 = 3.973 \text{ \AA}$ [11]	(–) 2.584	F	11.415	29.211	23.279	–5.932	[8]
KZnF_3 , $a_0 = 4.040 \text{ \AA}$ [14]	(–) 2.584	F	11.135	29.03	23.065	–5.965	[8]

различных знаков параметров. С данными настоящей работы экспериментальные и теоретические точки практически совпадают.

Как видно из таблицы 1, значения параметров ЛСТВ для $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Yb}^{3+}$, определённые в этом исследовании, совпадают с данными [1], но противоположны по знаку. Установлено, что параметры ЛСТВ Yb^{3+} для фторэлапсолитов и перовскитов имеют одинаковый знак, т.е. механизмы связи примесный РЗИ-лиганд в данных фторидных соединениях имеют общий характер [9]. На рис. 4 представлены экспериментальная и теоретическая угловые зависимости, построенные на основе данных таблицы 1, демонстрирующие хорошее описание экспериментальных зависимостей.

Несмотря на практически полное совпадение структурных параметров ближайшего окружения Yb^{3+} для исследуемых матриц, обнаружено значительное различие значений параметров ЛСТВ A_s и A_p для первой координационной сферы окружения F^- , что также отмечено

на графике зависимости этих параметров от расстояния $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$ для исследуемых кристаллов (рис. 5). Отметим, что подобная аномальная зависимость наблюдается также для параметров кристаллического поля B_4 и B_6 [3].

Теоретическая аппроксимация полученных параметров ЛСТВ проводилась на основе представлений о механизмах связи РЗИ-лиганд, развитых в [1–6]. Необходимые для расчёта энергии переноса электрона, радиальные $5s$ -, $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -функции, параметры взаимодействий $4f$ - $5d$ и $4f$ - $6s$ были взяты из [5, 17–19], соответственно. Интегралы перекрывания вычислялись на волновых функциях Хартри-Фока для Yb^{3+} [20] и F^- [21].

Вычисления проводились для значения расстояния $R_{\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-} = 2.20 \text{ \AA}$, полученного как сумма ионных радиусов ионов иттербия и фтора [22]. Также учитывалось перекрывание $1s$ - и $2s$ -оболочек фтора. Приведённые матричные элементы $W^{(1)kj}$ и $V^{(j)}$ для Yb^{3+} были вычислены в [5]. Оптимальные значения параметров ковалентности, приводящие к наилучшему соответствию экспериментальных и теоретических параметров: $\gamma_{4fs} = 0.013$, $\gamma_{4fs} = -0.05$, $\gamma_{4fp} = 0.06$. Параметры ковалентности для $5d$ -, $5p$ -, $6s$ - и $6p$ -оболочек брались равными 0.

В таблице 2 собраны вычисленные значения для различных механизмов взаимодействия Yb^{3+} с ближайшим ионом фтора: диполь-дипольный вклад $(g\beta_g^F \beta_n/R^3) - H_{д-д}$; эффект перекрывания и ковалентности $-H_{4f}$; процессы электронного переноса в пустые $5d$ - и $6s$ -оболочки $-H_{5d,6s}$; эффекты смешивания $4f$ - и $5d$ -состояний полем виртуальной дырки на $\text{F}^- - H_{вд}$; суммарный эффект спиновой поляризации $5s$ - и $5p$ -оболочек $(H_{5s \rightarrow 5d}, H_{5s \rightarrow 6s}, H_{5p \rightarrow 6p}) - H_{с-п}$. Как видно из таблицы 2, теоретическая аппроксимация параметров ЛСТВ удовлетворительная. Анализ также показывает, что для Yb^{3+} в CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6

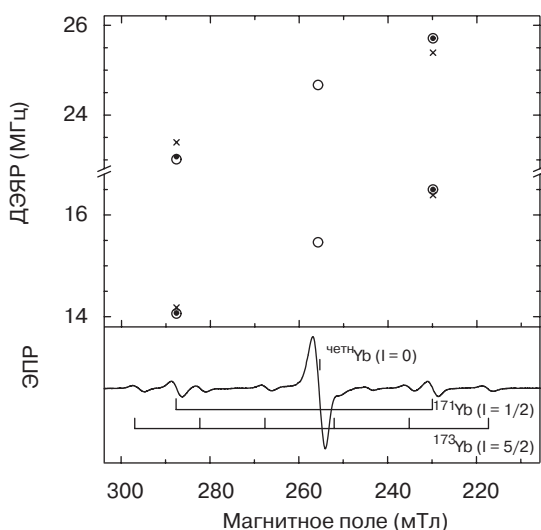


Рис. 3. Зависимость частот линий ДЭЯР ионов фтора первой координационной сферы от магнитного поля для различных изотопов Yb^{3+} в Cs_2NaYF_6 и различных вариантов знаков параметров ЛСТВ. $\circ$ – эксперимент, $\bullet$ – теория с параметрами, приведёнными в данной работе, $\times$ – теория с параметрами из работы [1]. На нижней части рисунка представлен спектр ЭПР $T_K \text{Yb}^{3+}$.

Таблица 2. Расчётные и экспериментальные значения параметров ЛСТВ A_s и A_p (в МГц) для Yb^{3+} в CsCaF_3 (Cs_2NaYF_6) для F^- первой координационной сферы.

	$H_{д-д}$	H_{4f}	$H_{5d,6s}$	$H_{вд}$	$H_{с-п}$	Расчёт	Эксперимент
A_s	0	18.6	0	1.7	0.1	20.4	20.577
A_p	–9.0	3.2	0	0.5	–0.8	–6.1	5.963

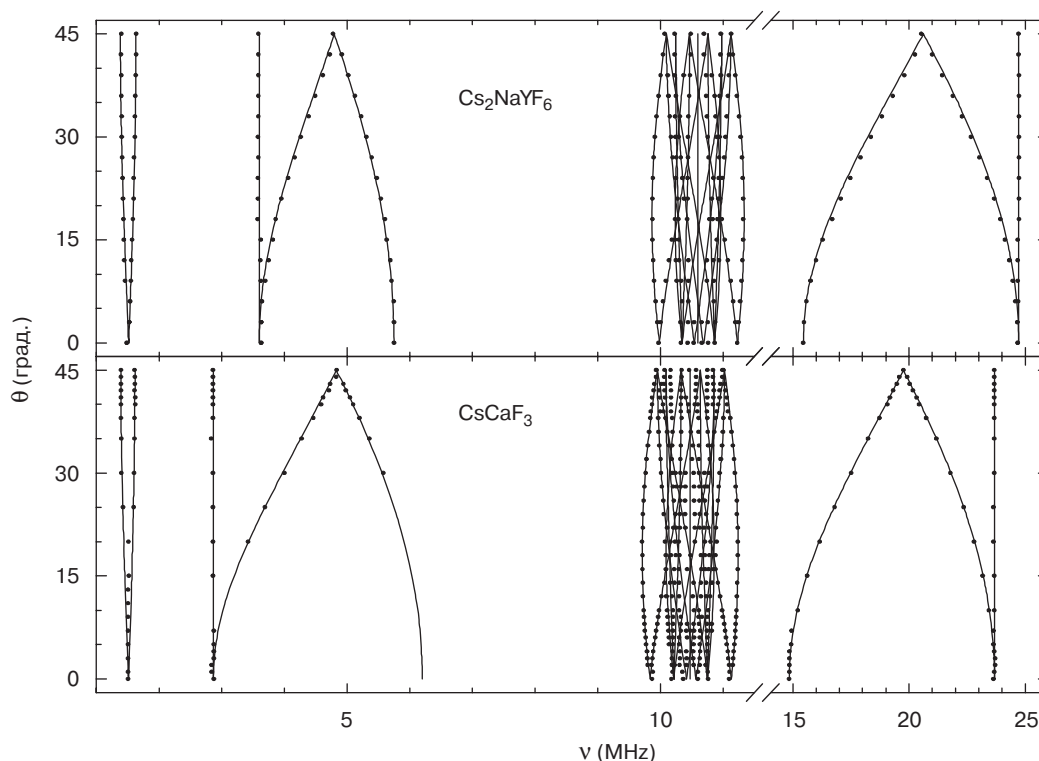


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая угловые зависимости линий ДЭЯР в плоскости (001). ● – эксперимент, сплошная линия – расчёт на основе параметров ЛСТВ таблицы 1. 0° – [100], 45° – [110].

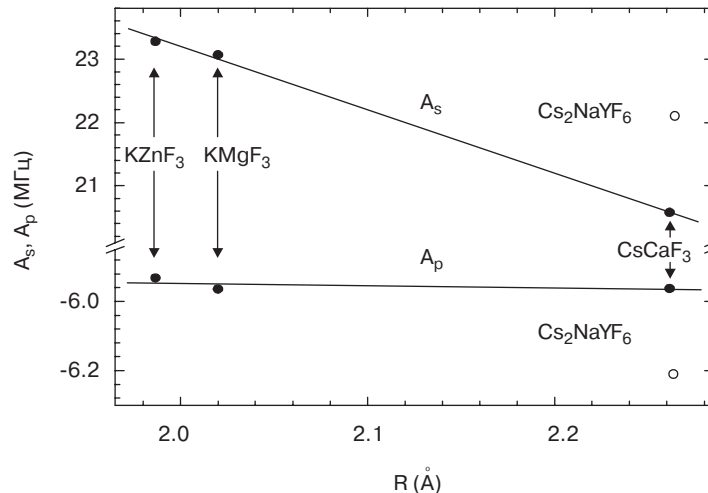


Рис. 5. Зависимость параметров A_s и A_p от расстояния между Yb^{3+} и ионом фтора ближайшего окружения.

поляризационные эффекты не играют заметной роли в ЛСТВ. Имеющиеся различия, которые, по-видимому, обусловлены как разными катионными окружениями, следующими за ближайшими к Yb^{3+} координационными сферами F^- и Cs^+ , так и влиянием дефектообразующей природы ПЦ (изоморфное и неизоморфное замещения), будут рассмотрены в дальнейших теоретических аппроксимациях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-17481). Авторы благодарны Ф. Калленсу (F. Callens) и В. Врилинку (V. Vrielinck) (Университет, г. Гент, Бельгия), А. Хофштеттеру (A. Hofstaetter) (Университет, г. Гиссен, Германия) за помощь в экспериментальной части проведённой работы, Р. Ю. Абдулсабирову и С. Л. Кораблёвой (КГУ, Казань) и Н. М. Хайдукову (ИОНХ РАН, Москва) за предоставление образцов.

Литература

1. Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Meiklyar V.P.: J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, no. 7, 1557–1567 (1982)
2. Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L., Meiklyar V.P.: J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, no. 15, 2813–2823 (1984)
3. Аникеёнок О.А., Ерёмин М.В., Хуцишвили О.Г.: ФТТ **28**, № 6, 1690–1697 (1986)
4. Falin M.L., Eremin M.V., Zaripov M.M., Ibragimov I.R., Leushin A.M., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.: J. Phys.: Condens. Matter **1**, no. 1, 2331–2340 (1989)
5. Falin M.L., Eremin M.V., Zaripov M.M., Ibragimov I.R., Rodionova M.P.: J. Phys.: Condens. Matter **2**, no. 2, 4613–4622 (1990)
6. Falin M.L., Eremin M.V., Bill H., Lovy D.: Appl. Magn. Reson. **9**, no. 3, 329–354 (1995)
7. Pawlik Th., Spaeth J.-M., Otte M., Overhof H.: Rad. Effects and Defects in Solids **135**, no. 1–4, 49–54 (1995)
8. Falin M.L., Meiklyar V.P., Konkin A.L.: J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, no. 7, 1299–1303 (1980)
9. Falin M.L., Gerasimov K.I., Leushin A.M., Khaidukov N.M.: J. Luminescence **128**, no. 7, 1103–1107 (2008)
10. Bepalov V.F., Falin M.L., Kazakov B.N., Leushin A.M., Ibragimov I.R., Safiullin G.M.: Appl. Magn. Reson. **11**, no. 1, 125–133 (1996)
11. Wyckoff R.W.G.: Crystal structure, second ed., vol. 2, p. 588. New York: Interscience 1964.
12. Meyer G.: Progress in Solid State Chemistry **14**, no. 3, 141–219 (1982)
13. Латыпов В.А., Фалин М.Л.: ПТЭ, № 4, 164–166 (2001)
14. Schrama A.H.M.: Physica **66**, no. 1, 131–144 (1973)
15. Абрагам А., Блيني Б.: Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, с. 651. М.: Мир 1972.
16. Зарипов М.М., Мейкляр В.П., Фалин М.Л.: Письма ЖЭТФ **29**, № 5, 265–267 (1979)
17. Falin M.L., Latypov V.A., Leushin A.M., Kazakov B.N., Bill H., Lovy D.: Phys. Rev. B **61**, no. 14, 9441–9448 (2000)
18. Van Piggelen H.U., Nieuwpoort W.C., van der Velde G.A.J.: J. Chem. Phys. **72**, no. 6, 3727–3730 (1980)
19. Rajnak K.: J. Chem. Phys. **37**, no. 10, 2440–2444 (1963)
20. Ерёмин М.В., Ивойлова Э.Х., Кудров В.Н.: Хартри-фоковские волновые функции редкоземельных ионов, представленные в виде линейной комбинации гауссовских орбиталей, с. 16. Казань: КГУ 1977. Деп. в ВИНТИ № 1817-77 1977.
21. Clementi E., Roetti C.: At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177–478 (1974)
22. Shanon R.D.: Acta Cryst. A **32**, part 5, 751–767 (1976)

Высокочастотная ЭПР-спектроскопия ионов Cr^{2+} в кристаллах AgGaSe_2 и AgGaS_2

Г. С. Шакуров

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Методом высокочастотного широкополосного ЭПР в диапазоне 65–330 ГГц при $T = 4.2$ К исследованы кристаллы семейства халькопирита: AgGaSe_2 и AgGaS_2 , легированные ионами хрома. В обоих кристаллах обнаружены центры ромбической и тетрагональной симметрий. Предложены модели центров и определён набор спектральных параметров. Получено хорошее согласие экспериментальных и расчётных данных.

Введение

Кристаллы тройных полупроводников AgGaSe_2 и AgGaS_2 привлекают к себе внимание в связи с широким применением в нелинейной оптике. Их используют для удвоения частоты и трёхчастотного смешивания. При этом наличие в чистых образцах неконтролируемых примесей и собственных дефектов, создающих глубокие уровни в запрещённой зоне, может коренным образом ограничить практическое применение этих кристаллов. Поэтому вопросам спектроскопии примесей посвящено большое количество работ. Методом ЭПР изучался кристалл AgGaS_2 с примесями Fe^{3+} , Ni^+ , Ni^{3+} , Co^{2+} и Cr^+ [1–4] и $\text{AgGaSe}_2:\text{Ni}^+$ [5].

В данной работе методом высокочастотного перестраиваемого ЭПР исследованы ионы двухвалентного хрома в кристаллах $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ и $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$. Кристаллы AgGaSe_2 и AgGaS_2 тетрагональной симметрии имеют структуру халькопирита, в которой катионы находятся в тетраэдрическом окружении. Пространственная группа – $I4_2d$, постоянные решётки равны $a = 5.991$ Å, $c = 10.885$ Å и $a = 5.757$ Å, $c = 10.304$ Å для AgGaSe_2 и AgGaS_2 , соответственно [5, 6].

Эксперимент

Кристаллы AgGaS_2 и AgGaSe_2 выращивали по методу Бриджмена-Стокбаргера из бинарных компонентов стехиометрического состава. Кристаллы, активированные ионами хрома, были получены из расплавов составов $\text{Ag}_{1.0399}\text{Ga}_{0.9599}\text{Cr}_{0.01}\text{S}(\text{Se})_{1.9698}$. Для исследований были выбраны образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Кристалл $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ имел размеры $10 \times 14 \times 15$ мм, а $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$ – $10 \times 15 \times 15$ мм. Измерения проводились на широкополосном (65–530 ГГц) квазиоптическом ЭПР-спектрометре, использующем в качестве генераторов излучения лампы обратной волны при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 0.9 Тл [7].

Если обозначить спиновые состояния иона Cr^{2+} в порядке возрастания энергии как $|0\rangle$, $|-1\rangle$, $|+1\rangle$, $|-2\rangle$

и $|+2\rangle$, то в ромбическом кристаллическом поле имеется пять синглетных уровней. В кристалле $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}^{2+}$ были зарегистрированы резонансные переходы $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР, а на рис. 2а показаны зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля. Расщепления в нулевом поле (Zero-Field-Splitting, ZFS) были измерены прямым методом и составили следующие величины: 185, 186.5, 210.1, 211.6, 263.8 и 265.3 ГГц (± 0.5 ГГц). Угловые зависимости спектров ЭПР одного из переходов измерены на двух разных частотах (рис. 3). Характер угловых зависимостей свидетельствует о наличии магнитно-неэквивалентных центров. В плоскости (110) наблюдалось четыре магнитно-неэквивалентных центра. В произвольной ориентации кристалла магнитная кратность равнялась восьми.

Для центров тетрагональной симметрии спиновые состояния Cr^{2+} образуют синглет $|0\rangle$, дублет $|\pm 1\rangle$ и квазидублет $|\pm 2\rangle$. Регистрировались резонансные переходы типа $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. Измеренные

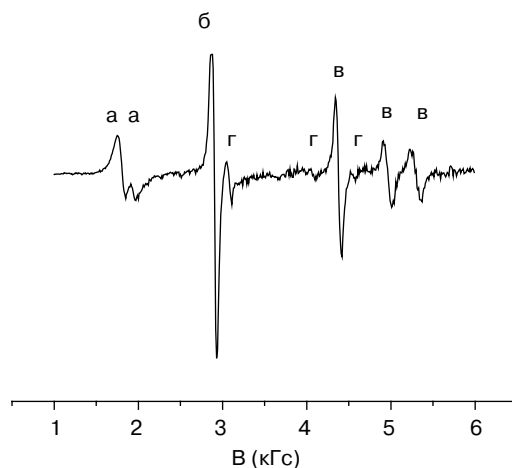


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$: а – ромбический центр, переход $|+1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$; б – тетрагональный центр переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$; в – ромбический центр, переход $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$; г – спутниковые центры. Частота 193 ГГц. Ось c отклонена от направления магнитного поля на 35° .

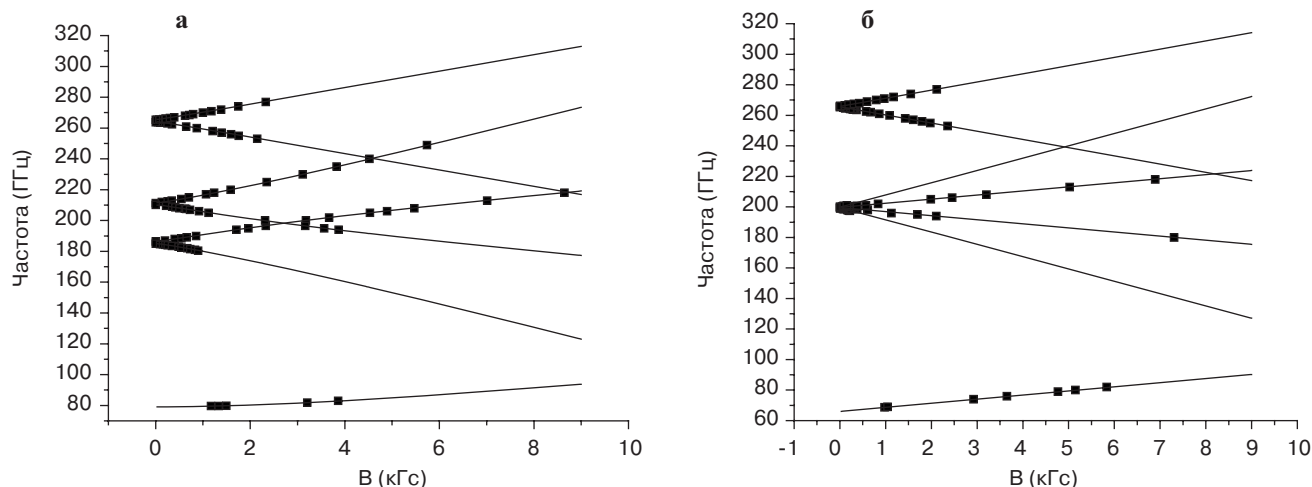


Рис. 2. Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для кристалла $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$. Точки – эксперимент, линии – расчёт. Ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. а, ромбический центр; б, тетрагональный центр.

ZFS составили следующие величины: 199.3, 200, 265.3 и 266 ГГц (± 0.5 ГГц). На рис. 2б представлены зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel c$. Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР при вращении в плоскости (110) не выявило магнитно-неэквивалентных центров, а сама зависимость имела типичный для некрамерсовых ионов вид $\sim 1/\cos\alpha$ (рис. 3). В данном случае магнитная ось z комплекса совпадала с кристаллографической осью c кристалла. Это дало возможность измерить параллельный g -фактор ($g_{\parallel} = 1.92 \pm 0.02$).

Ширины линий ЭПР в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ составляли ~ 60 и ~ 65 Гс для тетрагонального и ромбического центра, соответственно.

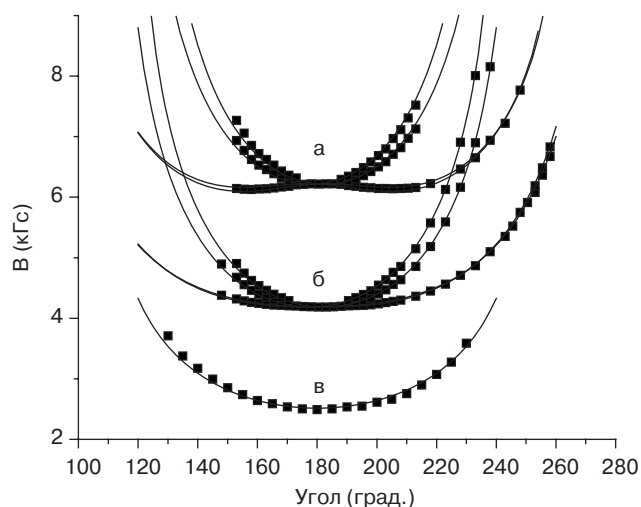


Рис. 3. Угловые зависимости спектров ЭПР при вращении в плоскости (110). 180° соответствует $\mathbf{B} \parallel c$. Точки – эксперимент, линии – расчёт; а – ромбический центр, частота 186 ГГц; б – ромбический центр, частота 193 ГГц; в – тетрагональный центр, частота 193 ГГц.

В спектрах ЭПР присутствовали также многочисленные слабые сателлитные линии, подробное исследование которых не представлялось возможным из-за слабого отношения сигнал/шум. Однако зависимость величин резонансных переходов от магнитного поля для ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ позволяет сделать вывод, что природа этих линий также связана с двухвалентным хромом. Симметрия слабых центров ромбическая или более низкая, причём величины ZFS, близкие к таковым для ромбического центра Cr^{2+} , указывают на небольшие отличия в константах тонкой структуры.

В кристалле $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}^{2+}$ для ромбического центра удалось зарегистрировать резонансные переходы между состояниями $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (166–249 ГГц) и состояниями $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ (273–282 ГГц). Переходы $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ обнаружить не удалось. Причину этого мы связываем с сильной ромбической составляющей (расщепление между состояниями $|\pm 1\rangle$ составляет 49 ГГц). Электронные уровни в слабых магнитных полях идут практически параллельно друг другу, и метод регистрации на частоте магнитной модуляции не позволяет зарегистрировать сигнал ЭПР. На рис. 4 представлены зависимости всех наблюдаемых резонансных переходов от величины магнитного поля. Измеренные величины ZFS составили следующие значения: 180, 184, 229, 233, 275.5 и 279.5 ГГц (± 0.5 ГГц). Ширины линий ЭПР в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ были около 40 Гс. Вид спектров ЭПР одного из резонансных переходов, при вращении в плоскости (110), представлен на рис. 5. Из графика видно, что в кристалле имеются магнитно-неэквивалентные центры, оси z которых развёрнуты на небольшие углы друг относительно друга. При отклонении оси c от направления магнитного поля линии ЭПР быстро уширялись, и отношение сигнал/шум становилось слишком малым. Это ограничило диапазон углов, при котором наблюдались спектры ЭПР, а также не позволило экспериментально определить общее количество магнитно-неэквивалентных центров. Зарегистри-

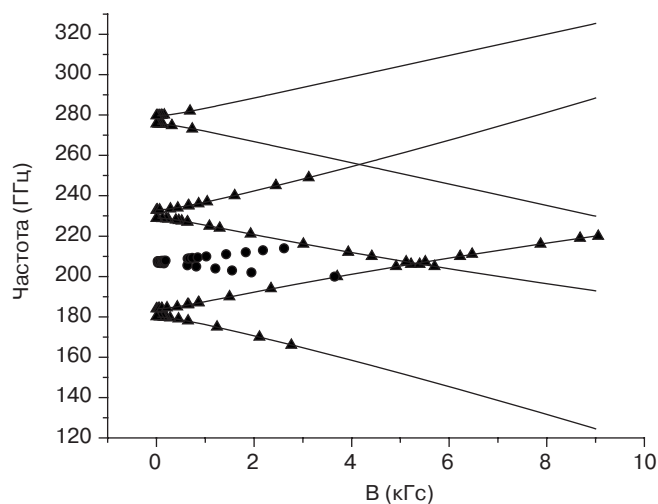


Рис. 4. Зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля для кристалла $\text{AgGaS}_2\text{:Cr}$. Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$; $\blacktriangle$ – ромбический центр, $\bullet$ – тетрагональный центр, линии – расчёт.

рованы, по крайней мере, три линии разной интенсивности, что свидетельствует о неполном разрешении спектра ЭПР.

Интенсивность сигналов ЭПР тетрагонального центра была существенно меньше ромбического, и линии ЭПР наблюдались только в слабых магнитных полях в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. Величины ZFS составили 206.8 и 207.6 ГГц (± 0.5 ГГц). График зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля располагается симметрично посередине между соответствующими зависимостями для переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ ромбического центра (рис. 4). Необходимо отметить, что хотя в основном удалось зарегистрировать только два типа резонансных переходов $|+1\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$ и $|-1\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, мы с большой уверенностью приписываем эти линии ЭПР тетрагональному центру двухвалентного хрома. Основным доводом в пользу этого служит наличие сходной симметричной картины

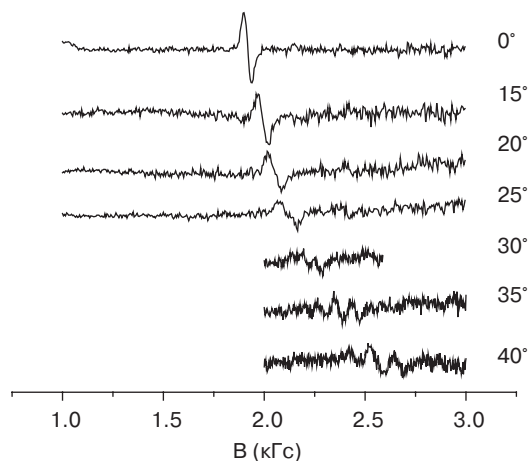


Рис. 5. Вид спектров ЭПР при вращении кристалла $\text{AgGaS}_2\text{:Cr}$ в плоскости (110). Частота 192 ГГц. Угол 0° соответствует $\mathbf{B} \parallel c$.

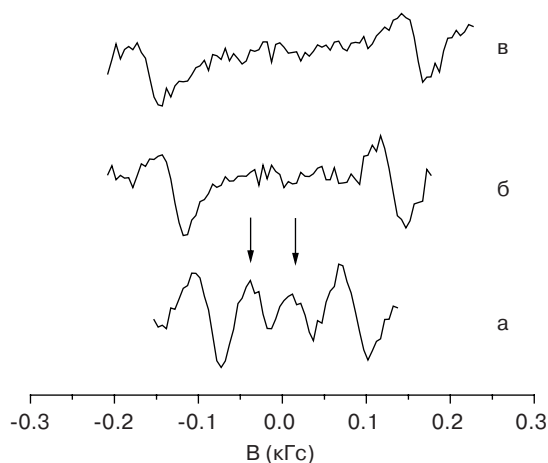


Рис. 6. Вид спектров ЭПР кристалла $\text{AgGaS}_2\text{:Cr}$ в слабых магнитных полях. Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$; а – 207.75 ГГц, б – 207.7 ГГц, в – 207.65 ГГц. Стрелками показаны запрещённые резонансные переходы.

ZFS в кристалле $\text{AgGaSe}_2\text{:Cr}$. Кроме того, при измерении величины ZFS в очень слабых полях был зарегистрирован спектр ЭПР, объясняемый запрещённому резонансному переходу с $\Delta m_s = 3$, что указывает на то, что переходы происходят между состояниями $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ (рис. 6). Аналогичные переходы наблюдались и в $\text{AgGaSe}_2\text{:Cr}^{2+}$. Величина g -фактора оказалась равной $g_{\parallel} = 1.96 (\pm 0.02)$.

Теория и обсуждение

Для теоретического описания наблюдаемых спектров ромбической симметрии мы использовали спиновый гамильтониан вида:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_2^2 O_2^2 + B_4^2 O_4^2, \quad (1)$$

который вычислялся на волновых функциях:

$$\begin{aligned} & (|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}, \quad (|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}, \\ & (|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}, \quad (|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2} \\ & \text{и } |0\rangle, \end{aligned}$$

где за ось z выбрано направление $[001]$ кристалла.

В кристалле AgGaSe_2 величины B_n^m в первом приближении получаем, учитывая только диагональные матричные элементы гамильтониана (1) (при $\mathbf{B} = 0$) и измеренные величины ZFS. Для дальнейшей оптимизации расчётных величин использовался численный метод нахождения собственных значений гамильтониана (1) и набор экспериментальных значений зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля (точки на рис. 2). При этом в гамильтониане учитывалась только z -компонента зеемановской энергии, поскольку углы отклонения магнитных z -осей от оси c кристалла невелики (менее 3 градусов) и такое приближение вполне оправдано. Окончательная подгонка параметров осуществлялась числен-

Таблица 1. Константы спинового гамильтониана иона Cr^{2+} . Величины B_n^m приведены в ГГц.

Парамагнитные центры	$ B_2^0 $	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	Углы Эйлера	Компоненты g-тензора
AgGaSe ₂ , ромбический центр	21.87	4.77	0.0025	0.0789	0.0226	$\alpha = 298.8,$ $\beta = 2.6, \gamma = 211.7$	$g_{xx} = 1.91,$
AgGaSe ₂ , тетрагональный центр	22.16		0.0039		0.0292		$g_{yy} = 1.98, g_{zz} = 1.98$
AgGaS ₂ , ромбический центр	23.05	3.24	-0.0167	1.2248	0.1719		$g_{\parallel} = 1.92, g_{\perp} = 1.98$
AgGaS ₂ , тетрагональный центр					0.0333		$g_{zz} = 1.90$ $g_{\parallel} = 1.96$

ным методом с использованием угловых зависимостей спектров ЭПР. При этом варьировались только значения и направляющие косинусы компонент тензора второго ранга. Значения тензора четвёртого ранга, определённые на втором этапе, фиксировались, а компоненты g_x и g_y полагались равными $g_x = g_y = 1.98$. Расчётные зависимости, построенные с использованием полученных значений, представлены на рис. 2 и 3 сплошными линиями. Для ромбического центра Cr^{2+} в кристалле AgGaS₂ мы вынуждены были ограничиться подгонкой зависимости величин резонансных переходов от магнитного поля, поскольку угловая зависимость спектров ЭПР была измерена в слишком малом диапазоне углов.

Тетрагональный центр в кристалле AgGaSe₂ рассчитывался с использованием спин-гамильтониана вида

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} g_{\parallel} \mathbf{S} + \beta \mathbf{B} g_{\perp} \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4.$$

Спектральные параметры также определялись в несколько этапов с использованием измеренных величин ZFS, полевых и угловых зависимостей спектров ЭПР. На рис. 2 и 3 расчёт представлен сплошной линией. Константы спин-гамильтониана тетрагонального центра в AgGaS₂ были определены частично из-за недостатка экспериментальных значений. Все полученные параметры сведены в таблицу 1.

Анализируя полученные величины, можно сделать следующие замечания. Наши попытки использовать угловые зависимости спектров ЭПР для оптимизации значений g-тензора и тензоров четвёртого ранга не приводили к лучшему согласию с экспериментом, но часто давали величины, лишённые физического смысла. Поэтому при окончательной подгонке параметров компоненты тензора четвёртого ранга не варьировались, а значения g-фактора устанавливались в соответствии с известными из литературы данными.

В целом получено хорошее согласие экспериментальных и расчётных зависимостей, которое является подтверждением того, что наблюдаемые спектры ЭПР принадлежат двухвалентному хрому. Замечательной особенностью полученных результатов является их взаимосвязанность. В частности, слабый тетрагональный центр в кристалле AgGaS₂:Cr был обнаружен после исследования аналогичного центра в AgGaSe₂:Cr. Симметричное расположение ветвей переходов $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ тет-

рагонального центра относительно ромбического (рис. 2) в AgGaSe₂:Cr позволило осуществить целенаправленный поиск линий ЭПР в нужном интервале частот в AgGaS₂:Cr.

При рассмотрении вопроса о локализации ионов Cr^{2+} в первую очередь учитываем наличие центров тетрагональной симметрии. Для кристаллов AgGaSe₂:Cr и AgGaS₂:Cr это означает, что двухвалентный хром занимает одну из катионных позиций, локальная симметрия которых S_4 . Каждая из катионных позиций имеет кратность, равную двум, но в случае тетрагональной симметрии спектры ЭПР неразличимы. Из симметричного расположения ветвей ромбических центров относительно тетрагональных (рис. 2 и 4) следует, что центры хрома ромбической симметрии находятся в том же кристаллическом окружении, подвергаясь при этом дополнительному ромбическому искажению. Искажение может вызываться наличием компенсатора заряда, поскольку замещение Ag^+ или Ga^{3+} на Cr^{2+} неизовалентно. Наличие восьми магнитно-сопряжённых спектров в AgGaSe₂:Cr может быть объяснено существованием центров Cr^{2+} с четырьмя равноудалёнными компенсаторами в двух неэквивалентных позициях. Таким центром может быть хром в позиции Ag^+ , где компенсаторами являются ближайшие вакансии серебра. Косвенным подтверждением такой модели является работа по ЭПР-спектроскопии Cr^+ в AgGaS₂ [4]. В ней авторы пришли к выводу, что Cr^+ , получающийся в результате фотоионизации ионов Cr^{2+} , локализован в позиции Ag^+ . Таким образом, мы полагаем, что тетрагональные и ромбические центры двухвалентного хрома в кристаллах AgGaS₂ и AgGaSe₂ связаны с замещением позиции серебра, причём в случае тетрагональной симметрии компенсатор удалён от парамагнитного иона, а в случае ромбического центра компенсатором является ближайшая вакансия иона Ag^+ .

Заключение

В кристаллах AgGaS₂:Cr и AgGaSe₂:Cr идентифицированы центры Cr^{2+} тетрагональной и ромбической симметрий. Определён набор спектральных параметров, позволяющих получить хорошее согласие теории и эксперимента. Предложены модели центров, в которых ион Cr^{2+} занимает катионную позицию серебра, причём в случае

тетрагональных центров компенсатор заряда удалён от иона хрома, а в случае ромбической симметрии компенсатором заряда является ближайшая вакансия серебра.

Работа выполнена совместно с А. Г. Аванесовым и С. А. Аванесовым (Кубанский государственный университет).

В заключение мы хотели бы выразить глубокую благодарность В. А. Шустову за проведение рентгеноструктурного анализа, М. М. Зарипову и А. А. Галееву за полезные дискуссии и помощь при проведении расчётов.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект РНП 2.1.1.7348) и грантом Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-4531.2008.2).

Литература

1. Brandt G., Rauber A., Schneider J.: Solid State Commun. **12**, 481 (1973)
2. von Bardeleben H.J., Goltzene A., Schwab C.: Appl. Phys. Lett. **32**, 741 (1978)
3. von Bardeleben H.J., Schwab C., Feigelson R.S., Route R.K.: J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 4201 (1984)
4. von Bardeleben H.J., Schwab C., Feigelson R.S.: J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 5269 (1982)
5. Stevens K.T., Garces N.Y., Lihua Bai, Jiles N.C., Haliburton L.E., Setzler S.D., Schunemann P.G., Route R.K., Feigelson R.S.: J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2593 (2004)
6. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Dubeiko V.A., Nikiforov I.Ya., Rehr J.J.: J. Phys. Chem. Solids **63**, 227 (2002)
7. Tarasov V.F., Shakurov G.S.: Appl. Magn. Reson. **2**, 571 (1991)

ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров

Н. Е. Домрачева

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Проведено ЭПР-исследование структуры и свойств железосодержащих поли(пропилен имин) дендромезогенов с первой по пятую степени генерации, обладающих способностью к самосборке в колончатые структуры. Показано, что ионы железа, находясь в высокоспиновом состоянии, координируются в дендримерных лигандах двумя способами (независимо от степени генерации) и образуют координационные узлы с октаэдрической и тетраэдрической симметриями. Октаэдрические (высокосимметричные) центры локализируются на периферии дендримерной макромолекулы, в то время как тетраэдрические центры (с сильным ромбическим искажением координационного узла) располагаются на всех уровнях ветвлений дендримерного скелета. Установлено, что симметрия октаэдрических периферийных центров резко понижается с уменьшением температуры, и этот эффект обратим с температурой. Результаты ЭПР согласуются с данными мёсбауэровской спектроскопии.

Введение

Включение атома металла в структуру дендримерной макромолекулы приводит к созданию новых материалов со специфическими свойствами, такими как способность поглощать видимый свет, проявлять люминесценцию, генерировать мультieleктронные окислительно-восстановительные процессы [1]. Такие материалы могут найти применение как компоненты в молекулярных электронных и фотохимических устройствах для хранения и переноса информации и преобразователи солнечной энергии [1].

Результаты и обсуждение

Ранее нами были изучены дендримерные комплексы меди(II), в данной работе исследуются дендромезогены железа(III), производные 3,4-*n*-децилоксибензоил поли(пропилен имина) с первой по пятую степени генерации, полученные путём прямого комплексообразования с безводным хлоридом железа(III) [2]. В соответствии со степенью генерации, будем обозначать дендримерные лиганды (L) как 1L, 2L, 3L, 4L и 5L, а соответствующие комплексы как 1L-(FeCl₃)_{1,8} (**1**), 2L-(FeCl₃)_{4,7} (**2**), 3L-(FeCl₃)_{9,5} (**3**), 4L-(FeCl₃)₂₁ (**4**) и 5L-(FeCl₃)₄₁ (**5**). Известно, что для данного типа дендримеров в реакцию комплексообразования с ионами металлов могут вступать аминные и амидные группы дендримерного лиганда, а также кислороды карбоксильных групп [3, 4]. Трёхвалентное железо, как правило, образует комплексы с октаэдрической [5] координацией атома металла, но известны и случаи образования комплексов с тетраэдрической [6] координацией. Цель работы заключается в том, чтобы идентифицировать в этих новых материалах локальную структуру, координацию и геометрию координационных центров железа.

Индивидуальность и устойчивость комплексов доказана методами ИК-, УФ-, раман-спектроскопии и масс-спектрометрии [2]. На основании данных поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа установлено, что все синтезированные соединения мезоморфны. У дендримерного комплекса первой генерации найдено два типа надмолекулярной упаковки в мезофазе: колончатая наклонная (Col_{obl}) и колончатая гексагональная (Col_h). Все остальные соединения демонстрируют существование только одной гексагональной колончатой (Col_h) мезофазы. Температуры фазовых переходов дендримерных комплексов железа(III) приведены в таблице 1.

Для определения электронного состояния ионов железа в исследуемых соединениях был использован метод ЭПР. Спектр ЭПР (X-диапазон, $h\nu_1 = 0.3 \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре (рис. 1б) идентичен для комплексов разных генераций и состоит из двух основных сигналов с эффективными *g*-факторами: сильного по интенсивности с $g_1 = 2$ и более слабого с $g_2 = 4.3$, на левом крыле которого при понижении температуры появляется дополнительная линия с $g_3 = 9.6$ (рис. 1а).

Таблица 1. Температуры фазовых переходов дендримерных комплексов Fe(III). T_g – температура стеклования; T_m – температура образования мезофазы; I – температура перехода мезофазы в изотроп; T_{dec} – температура разложения вещества по данным термогравиметрии; Col_h – колончатая гексагональная мезофаза; Col_{obl} – колончатая наклонная мезофаза.

Соединение	T_g (°C)	T_m (°C)	I (°C)	Фаза	T_{dec} (°C)
1L-(FeCl ₃) _{1,8}	53.0	98.5	~298.5	Col _{obl} Col _h	~298.0
2L-(FeCl ₃) _{4,7}	56.5	81.0	183.5	Col _h	223.0
3L-(FeCl ₃) _{9,5}	65.5	86.5	180.5	Col _h	199.0
4L-(FeCl ₃) ₂₁	69.5	117.0	167.5	Col _h	254.5
5L-(FeCl ₃) ₄₁	78.0	125.5	189.0	Col _h	256.5

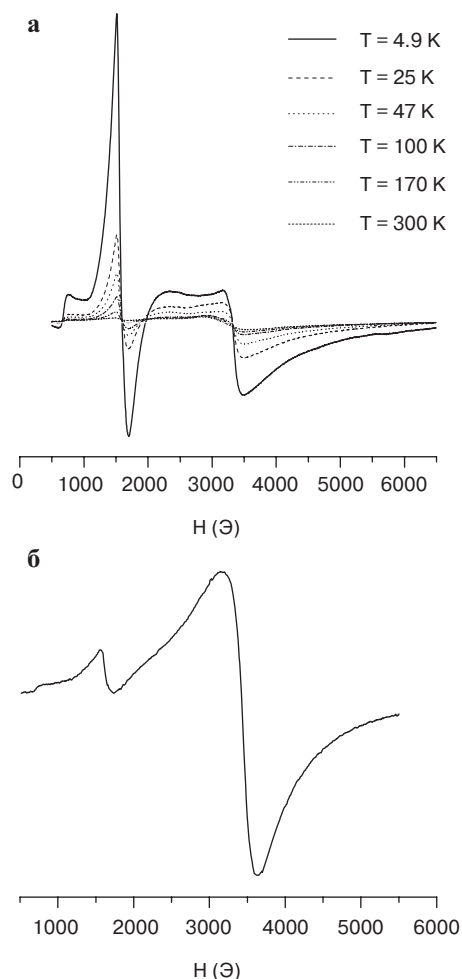


Рис. 1. Спектры ЭПР (X-диапазон) поликристаллического комплекса **2** при различных температурах (а) и при 300 К (б), записанный при другом усилении.

Температурное поведение интенсивностей и ширин линий этих двух основных сигналов приведено на рис. 2 для комплексов железа разной степени генерации. Видно, что спектральные параметры линий ведут себя идентичным образом и слабо зависят от степени генерации дендримерного лиганда, что свидетельствует об однотипном способе комплексообразования ионов железа в лигандах разных генераций. Однако температурное поведение интенсивностей и ширин линий для сигналов с $g_1 = 2$ и $g_2 = 4.3$ различно (рис. 2), что указывает на присутствие в системе двух типов парамагнитных центров.

Регистрируемый спектр ЭПР принадлежит ионам Fe(III) с основным состоянием $^6S_{5/2}$ ($3d^5$) и описывается спин-гамильтонианом вида [7, 8]:

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

с $S = 5/2$. Параметры D и E характеризуют, соответственно, аксиальную и ромбическую часть искажения кристаллического поля на ионе железа от октаэдрической (или тетраэдрической) симметрии, при этом $0 < E/D \leq 1/3$.

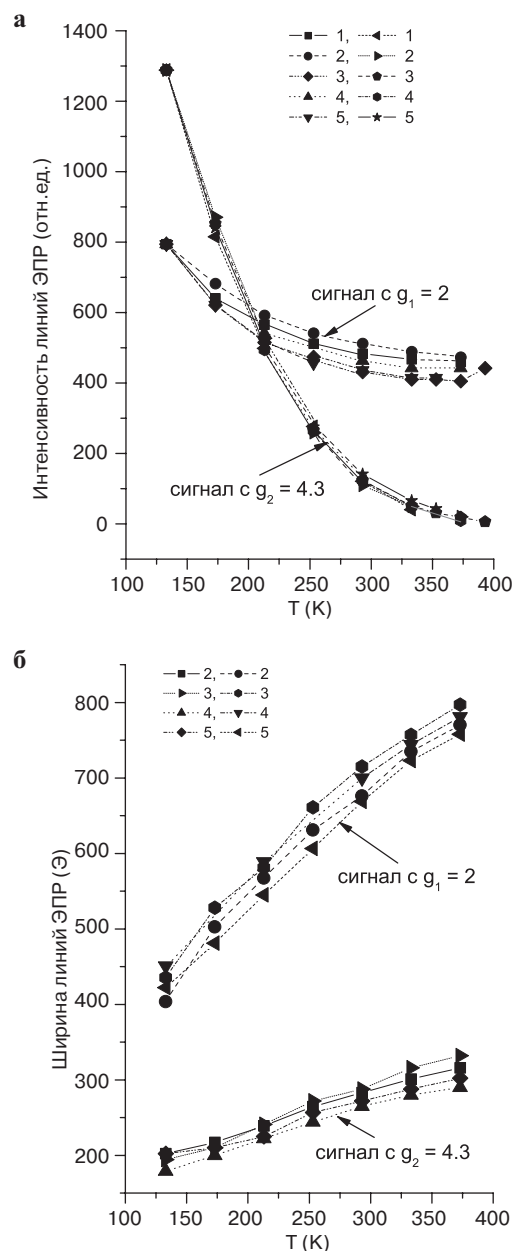


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей линий ЭПР (нормированных на значения при 133 К) (а) и ширин линий (б) дендримерных комплексов железа разных степеней генерации. Цифры на вставке соответствуют степени генерации лиганда.

Теоретические расчёты спектров показывают, что сигнал с эффективным g -фактором $g_1 = 2$ принадлежит ионам железа(III) с высокой симметрией ($D \ll g\beta H_0$) кристаллического поля на ионе и он, как правило, характерен для октаэдрического MA_3B_3 окружения (M – ион металла, A и B – типы лигандов) – первый тип парамагнитных центров. Сигналы с $g_2 = 4.3$ и $g_3 = 9.6$ характеризуют ионы железа с сильным ромбическим искажением ($D \gg g\beta H_0$, $E/D = 1/3$) кристаллического поля, и мы обозначим этот тип центров как второй. Спектры комплексов, снятые в Q -диапазоне ($h\nu_2 = 1.2 \text{ см}^{-1}$) (см.

рис. 3а), не содержат линий с $g_2 = 4.3$ и $g_3 = 9.6$, что позволяет оценить [8] диапазон изменения параметров D , E для второго типа центров: $0.3 \text{ см}^{-1} < D < 0.6 \text{ см}^{-1}$, $E = 1/3D$.

Данные элементного анализа и брутто-формулы соединений свидетельствуют, что каждый ион железа в дендримерном комплексе включает в состав своего координационного узла три атома хлора от исходной соли (безводного хлорида железа FeCl_3), используемого для синтеза соединений. Совокупность полученных данных позволяет заключить о следующем локальном окружении ионов железа. Первый тип центров MA_3B_3 – это слабоискажённые октаэдры, образованные, вероятнее всего, двумя амидными азотами, одним аминным азотом и тремя атомами хлора исходной соли. Такое локальное окружение удовлетворяет требованиям MA_3B_3 состава координационного узла железа, данным элементного анализа и масс-спектрометрии. Второй тип центров MAB_3 – это ромбически искажённые тетраэдры, образованные одним атомом аминного азота и тремя атомами хлора исходной соли. Первый тип комплексов железа образуется на периферии дендримера, в то время как второй – на протяжении всех уровней ветвлений дендримерного скелета. Жёсткость дендримерного скелета намного выше, по сравнению с дендримерной периферией, у которой степеней свободы больше. Поэтому периферийные центры более чувствительны к воздействию температуры: с понижением температуры октаэдрическое окружение этих центров искажается, и симметрия центров резко понижается. Этот эффект (понижение симметрии периферийных центров с уменьшением температуры) непосредственно наблюдается в спектрах ЭПР и проявляется в виде “перекачки” интегральной интенсивности линий из области сигнала с $g_1 = 2$ в область с $g_2 = 4.3$. Наблюдаемый эффект обратим с температурой. Отношение числа первого типа центров ко второму при 4.2 К (согласно соотношению интегральных интенсивностей линий) составляет порядка 2.7. С ростом температуры это отношение возрастает и равно 3.8 при 290 К. От степени генерации дендримерного лиганда отношение числа центров зависит слабо.

Интересно отметить и тот факт, что ширины линий обоих типов центров имеют практически линейную зависимость от температуры (рис. 2б). При этом ширина линии для периферийных октаэдрических центров изменяется с температурой гораздо сильнее, чем ширина линии для тетраэдрических внутренних центров.

С целью выявления обменных взаимодействий между комплексами железа, была исследована температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР в Q -диапазоне. Температурное поведение интегральной интенсивности линий (пропорциональное статической магнитной восприимчивости) описывалось законом Кюри-Вейсса $I = C/(T - \theta)$ с константой $\theta = -5.7 \text{ К}$ (рис. 3б). Появление константы θ для высокосимметричных ($D \ll g\beta H_0$) комплексов не может быть обусловлено расщеплением в нулевом поле [9]. Оценка обмен-

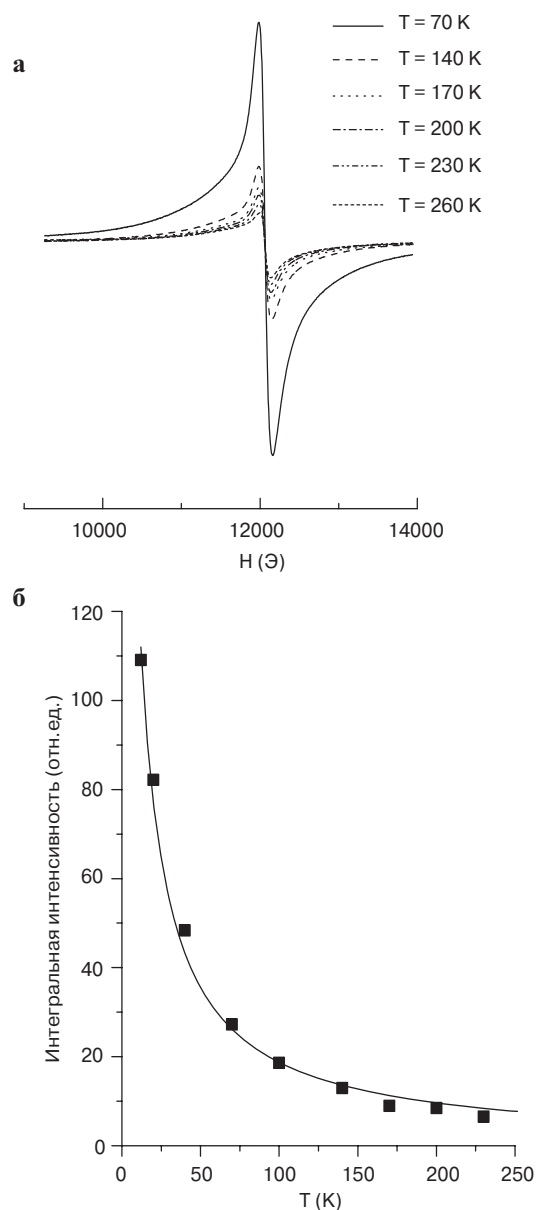


Рис. 3. Спектры ЭПР в Q -диапазоне поликристаллического комплекса **2** при различных температурах (а) и температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР этого комплекса (б). Точки – экспериментальные значения, сплошная линия – смоделированные.

ного интеграла по величине константы $\theta = -5.7 \text{ К}$ с помощью соотношения $3k\theta = 2zJS(S + 1)$ (где z – число ближайших соседей) даёт значение J порядка -0.48 К [9]. Из структурных соображений ясно, что октаэдрические периферийные центры (FeN_3Cl_3) взаимодействуют между собой, вероятнее всего, по связям $\text{Fe}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Fe}$, образуя линейные цепочки на периферии дендримера. Такой структурной организации комплексов способствует наличие колончатой структуры у соединений, кроме того, она удовлетворяет требованиям слабых магнитных взаимодействий между комплексами и одновременно малого искажения октаэдрического поля на ионе. Приме-

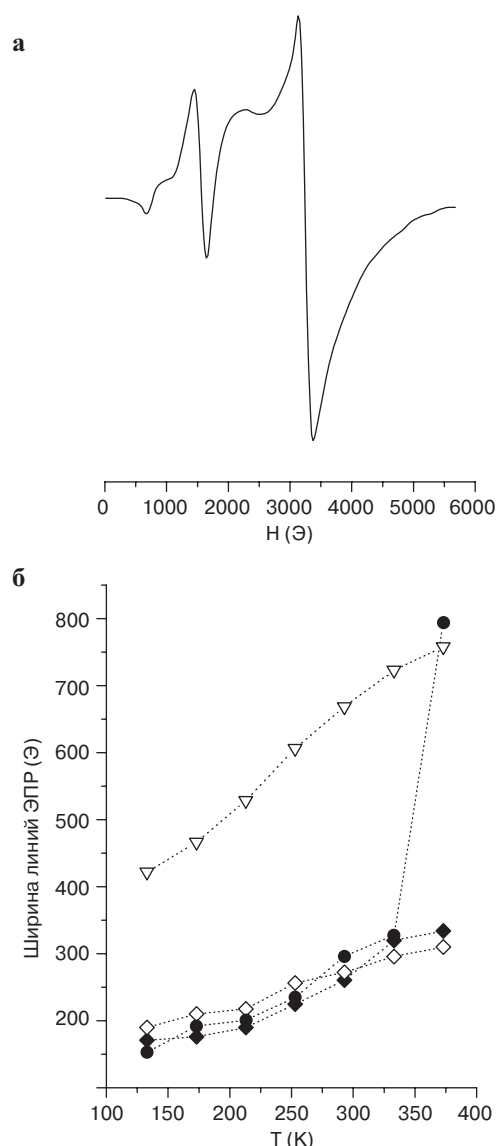


Рис. 4. Спектр ЭПР-комплекса **1** в застеклованной лиомезофазе при $T = 133$ К (а) и температурные зависимости ширин линий с $g_1 = 2$ и $g_2 = 4.3$ для поликристаллического комплекса **5** и комплекса **1** в застеклованной лиомезофазе (б): ● – $g_1 = 2$ для **1**; ◆ – $g_2 = 4.3$ для **1**; ▽ – $g_1 = 2$ для **5**; ◇ – $g_2 = 4.3$ для **5**.

ры систем подобного типа известны. Так, в неорганическом соединении $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{MnCl}_3$ ионы Mn взаимодействуют между собой в цепочке аналогичным образом (по связям $\text{Mn}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Mn}$) с константой $J = -0.2$ К [9], величина которой близка к найденному нами значению.

Кроме поликристаллического состояния вещества, все исследуемые дендримерные комплексы железа были изучены и в жидкокристаллическом состоянии. В гексагональной колончатой (Col_h) фазе спектр ЭПР одно-типен для комплексов разных степеней генерации и состоит из двух сигналов с $g_1 = 2$ и $g_2 = 4.3$. С повышением температуры сигнал с $g_2 = 4.3$ падает по интенсивности, и в изотропной фазе наблюдается одна широ-

кая линия с $g_1 = 2$. Наша попытка разрешить тонкую структуру в спектре ЭПР в мезофазе и определить значение параметра D для октаэдрических центров как при нагреве образца ($T_g \rightarrow T_m \rightarrow I$), так и при его медленном охлаждении из изотропной (I) фазы в присутствии магнитного ($H = 5000$ Э) поля, оказалась безуспешной.

С целью извлечения дополнительной информации о структуре дендримерных комплексов железа(III) мы исследовали и поведение комплексов в лиотропной (колончатой) фазе. Аналогично дендримерным комплексам меди [3, 4], лиомезофазный образец соединения **1** помещался в магнитном поле ($H = 5000$ Э) и резко застекловывался в присутствии данного поля. Спектр ЭПР застеклованного лиотропного образца приведён на рис. 4а. Как видно из рис. 4б, линия с $g_1 = 2$ в лиомезофазе заметно сузилась (её ширина уменьшилась почти в два раза) по сравнению с таковой в поликристалле, в то время как ширина линии с $g_2 = 4.3$ практически не изменилась (рис. 2б). Интересно и то, что температурные зависимости ширин линий с $g_1 = 2$ и $g_2 = 4.3$ в застеклованной лиомезофазе ведут себя теперь идентичным образом (рис. 4б). Однако, как только структура колончатой лиомезофазы разрушается ($T = 373$ К), и дендримерные макромолекулы хаотически распределяются в растворе, ширина линии с $g_1 = 2$ скачком возрастает (рис. 4б) и достигает своего обычного значения, характерного для поликристалла. Ширина линии с $g_2 = 4.3$ при разрушении лиомезофазы практически не меняется. Сужение линии с $g_1 = 2$ в лиомезофазе можно объяснить ростом обменных взаимодействий между октаэдрическими центрами (FeN_3Cl_3). Малая вязкость лиомезофазы (по сравнению с термотропной фазой) обеспечивает большую подвижность дендримерных молекул и способствует их более плотной упаковке в колонке, уменьшая расстояние между соседними молекулами, что ведёт к росту межмолекулярных обменных взаимодействий вдоль связи $\text{Fe}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Fe}$. Таким образом, исследование лиомезофазы показывает, что октаэдрические периферийные центры железа(III) являются обменно-связанными центрами, а тетраэдрические внутренние центры – изолированными.

К сожалению, обнаружить ориентирование дендримерных комплексов железа в лиомезофазе за счёт магнитного поля нам не удалось. Вероятно, это связано с тем, что оба наблюдаемых сигнала характеризуются изотропными значениями g -фактора, а значит, парамагнитные центры железа (хотя они и организованы в колончатые структуры), не обладают достаточной магнитной анизотропией для ориентации в магнитном поле.

С целью подтверждения данных ЭПР (по нашей просьбе в КГУ) был исследован комплекс **4** с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Гамма-резонансные спектры соединения, полученные при температуре 80 и 5 К (рис. 5), представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов. Более интенсивный дублет (с изомерным сдвигом $\delta = 0.37$ мм/с относительно $\alpha\text{-Fe}$ и квадрупольным расщеплением $\Delta E_Q = 1.20$ мм/с при 80 К)

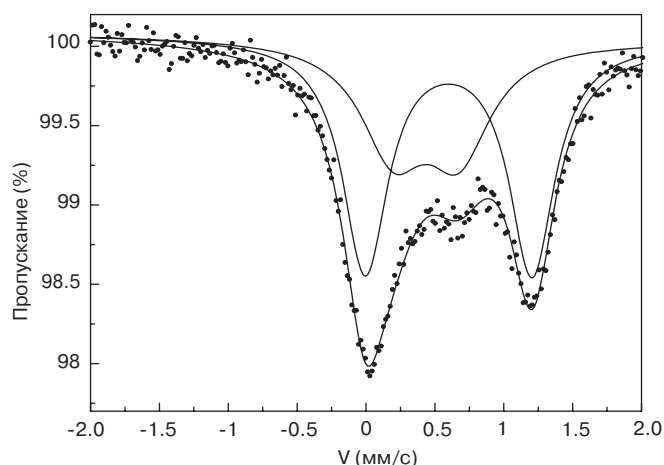


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр комплекса 4 при 80 К.

имеет параметры, типичные для высокоспинового состояния иона Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Параметров второго дублета ($\delta = 0.09$ мм/с и $\Delta E_Q = 0.720$ мм/с при 80 К) характерны для тетраэдрического окружения ионов Fe^{3+} . После обычных температурных измерений комплекс 4 был переведён в мезофазу (нагревом до 130 °С), а затем охлаждён в присутствии магнитного поля 10000 Э. Характер и параметры спектра после такой процедуры существенно не изменились, однако, заметно изменилось соотношение между площадями дублетов.

Если до процедуры нагрева и охлаждения соотношение между площадями дублетов составляло $\sim 3:1$, то после данной процедуры оно стало равно $\sim 4:1$. Магнитного упорядочения в образце наблюдать не удалось даже при 5 К, что свидетельствует о слабых обменных взаимодействиях между комплексами железа.

Таким образом, данные мёссбауэровской спектроскопии полностью подтверждают результаты ЭПР и демонстрируют, что ионы железа координируются в дендримерном лиганде двумя способами, образуя координационные узлы с октаэдрической и тетраэдрической симметриями; при этом соотношение между данными типами центров зависит от термической предыстории образца.

На основании полученных результатов была построена модель локализации координационных центров железа в дендримерных лигандах с первой по пятую степени генерации при максимальном заполнении донорных мест (рис. 6).

Примеры локализации координационных центров Fe^{3+} на всех уровнях ветвлений дендримерной макромолекулы в научной литературе [10, 11] уже известны. Это – железосодержащие дендримеры с фенилазотетраметиновым скелетом. Но, чтобы доказать такое расположение координационных центров Fe^{3+} , японские учёные

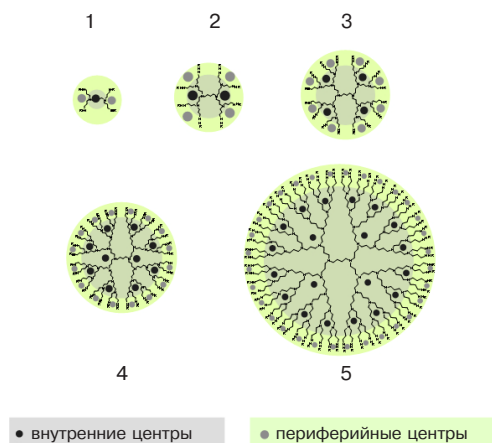


Рис. 6. Схематическая модель локализации центров железа в дендримерных лигандах с первой (1) по пятую (5) степень генераций (при максимальном заполнении донорных мест).

осуществляли пошаговый процесс комплексообразования с непрерывным контролем за реакцией по УФ-спектрам поглощения на протяжении всего времени реакции. Подход такого рода очень трудоёмок и не всегда приемлем. Методом ЭПР впервые нам удалось показать аналогичную локализацию координационных центров Fe(III) в дендримерной матрице, не прибегая к сложному, пошаговому синтезу соединений и непрерывному контролю за реакцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32387) совместно с соавторами Г. Латтерманном (Университет Байройта, Германия), М. С. Груздевым (Институт химии растворов, Иваново), В. И. Морозовым (ИОФХ, Казань); Р. А. Манаповым, А. В. Пятаевым (КГУ, Казань).

Литература

1. Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi. M.: Acc. Chem. Res. **31**, 26–34 (1998)
2. Груздев М.С.: Влияние молекулярной структуры дендримерных комплексов и нанокомпозитов – производных поли(пропилен имина) на их мезоморфные свойства. Дис. на соиск. учён. степ. канд. хим. наук. Иваново: ИванГУ 2006. 191 с.
3. Domracheva N., Mirea A., Schwoerer M., Torre-Lorente L., Lattermann G.: Chem. Phys. Chem. **6**, 110–119 (2005)
4. Domracheva N., Mirea A., Schwoerer M., Torre-Lorente L., Lattermann G.: Chem. Phys. Chem. **7**, 2567–2577 (2006)
5. Thomas K., Velusamy M., Palaniandavar M.: Acta Cryst. C **54**, 741–743 (1998)
6. Richards R., Gregory N.: J. Phys. Chem. **69**, 239–244 (1965)
7. Wickman H.H., Klein M.P., Shirley D.A.: J. Chem. Phys. **42**, 2113–2117 (1965)
8. Aasa R.: J. Chem. Phys. **52**, 3919–3930 (1970)
9. Карлин Р.: Магнетохимия. М.: Мир 1989. 399 с.
10. Higuchi M., Tsuruta M., Chiba H., Shiki S., Yamamoto K.: J. Am. Chem. Soc. **125**, 9988–9997 (2003)
11. Yamamoto K.: J. Polymer Sci. A **43**, 3719–3727 (2005)

Сравнительное влияние анионов SCN и PF₆ на спектры ЭПР металломезогена

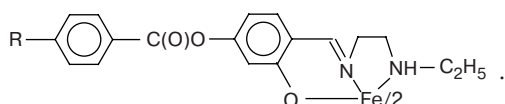
И. В. Овчинников, Т. А. Иванова, А. Н. Туранов

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Обнаружены значительные различия проявления в ЭПР спин-переменных свойств мезогенных соединений [FeL₂]X с анионами X = PF₆⁻ и SCN⁻. На основании данных ЭПР и квантовохимического расчёта методом функционала плотности установлено, что причиной наблюдаемых особенностей является вхождение SCN⁻ в первую координационную сферу иона Fe(III). Выявлена роль перевода вещества в жидкокристаллическую фазу в формировании низкоразмерной (двумерной) структуры с более сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Магнитные, оптические и электрические свойства спин-переменных (СП) соединений, обладающих энергетически близкими электронными термами разной спиновой мультиплетности (высокий спин – низкий спин), могут переключаться слабыми тепловыми, фото- или барическими внешними воздействиями [1]. К этим воздействиям чувствительно и жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние. Сочетание СП и мезогенных свойств в одном материале представляет как научный, так и практический интерес (молекулярная электроника, дисплей). Первое соединение [FeL₂]X, показывающее как СП так и жидкокристаллические свойства, было получено и исследовано в работах [2, 3]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сочетании с другими методами исследования позволяет более детально изучить изменения внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, происходящих при переходах высокий спин (ВС) – низкий спин (НС) [4, 5]. Влияние замены аниона X при тех же лигандах L в комплексе [FeL₂]X представляет особый интерес в связи с потенциальной возможностью управлять магнитными свойствами СП соединений посредством изменения донорной активности аниона. В настоящей работе изучаются СП свойства металломезогенов, отличающихся видом аниона. В ней сравниваются результаты исследования соединения [FeL₂]PF₆ [2, 3] и нового соединения [FeL₂]SCN и, в частности, специфика проявления замены аниона в спектрах ЭПР. Отмечается роль жидкокристаллического состояния в формировании наноструктурированных объектов.

Два лиганда L, где L – оксисалицилиден-N'-этил-N-этилендиаминовый лиганд с заместителем R, образуют обычно комплекс с квазиоктаэдрической структурой ближайшего окружения иона железа FeN₄O₂



Вид заместителей R и анионов X обсуждаемых соединений [FeL₂]X, а также их жидкокристаллические свойства (температуры фазовых переходов) представлены в таблице 1.

Все соединения охарактеризованы данными элементного анализа, поляризационной термической спектроскопии (текстуры соответствуют смектическим S_A фазам), дифференциальной сканирующей калориметрии и магнитной восприимчивости.

При 293 К для образца 2 наблюдались два сигнала ЭПР: один с $g_{\text{eff}} \approx 4.2$, $\Delta H \approx 340$ Э (сигнал А), и другой с $g_{\text{eff}} \approx 2$, $\Delta H \approx 450$ Э (сигнал В). Они описываются спин-гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H + \frac{1}{3}D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1)$$

с $S = 5/2$ и принадлежат ВС ионам Fe(III); здесь D и E – аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле. Сигнал А соответствует сильно искажённой позиции ВС иона Fe(III) с $h\nu \ll D$, $E/D = 1/3$, сигнал В – слабоискажённой с $h\nu \gg D$. При первом нагревании образца до температуры фазового перехода кристалл-смектик (при 390 К) сигнал А уменьшается, вплоть

Таблица 1. Состав и жидкокристаллические свойства исследованных соединений [FeL₂]X.^a

N	R	X	Температуры фазовых переходов (К) ^b
1	C ₁₂ H ₂₅ O	PF ₆	Cr 388 S _A 419 I
2	C ₁₀ H ₂₁ O	PF ₆	Cr 390 S _A 420 I
3 ^a	C ₁₀ H ₂₁ O	SCN	Cr [402 S _A] 429 I

^a Квадратные скобки означают монотропный (только при охлаждении) характер фазового перехода.

^b Cr – кристаллическая фаза, S_A – жидкокристаллическая фаза, I – изотропная фаза.

^a Соединение 3 при плавлении в изотропную фазу частично разлагается.

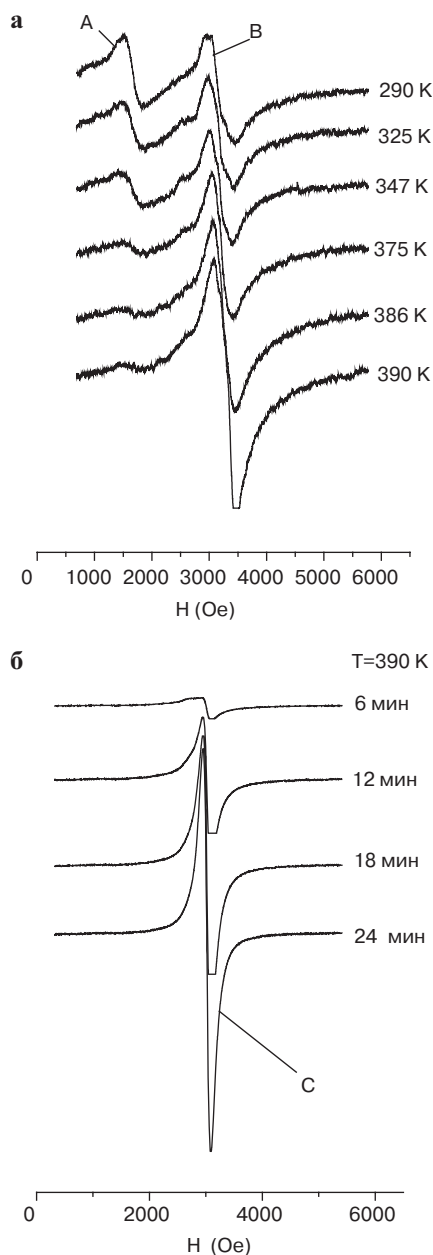


Рис. 1. Спектры ЭПР образца 2 при первом нагревании: **а** при повышении температуры до перехода в жидкокристаллическое состояние; **б** при температуре фазового перехода Cr-S_A. $\nu = 9.340$ ГГц.

до полного его исчезновения, и соответственно усиливается сигнал В (рис. 1а). Наблюдаемые изменения суть результат того, что для части ВС комплексов в интервале 293–390 К симметризуется октаэдрическое поле, создаваемое лигандами вокруг иона Fe(III). Как обычно, симметризация вызывается удалением дефектов (примесей, дислокаций и т.д.), искажающих октаэдрическое поле, создаваемое полиэдром N₄O₂ и внешнесферным анионом PF₆. В этом случае симметризация молекулярной структуры может рассматриваться как результат отжига.

Фазовый переход кристалл-сметик (Cr-S_A) при 390 К сопровождается появлением узкой линии с $g = 2.006$, $\Delta H = 150$ Э (сигнал С) на фоне сигнала В. Интенсив-

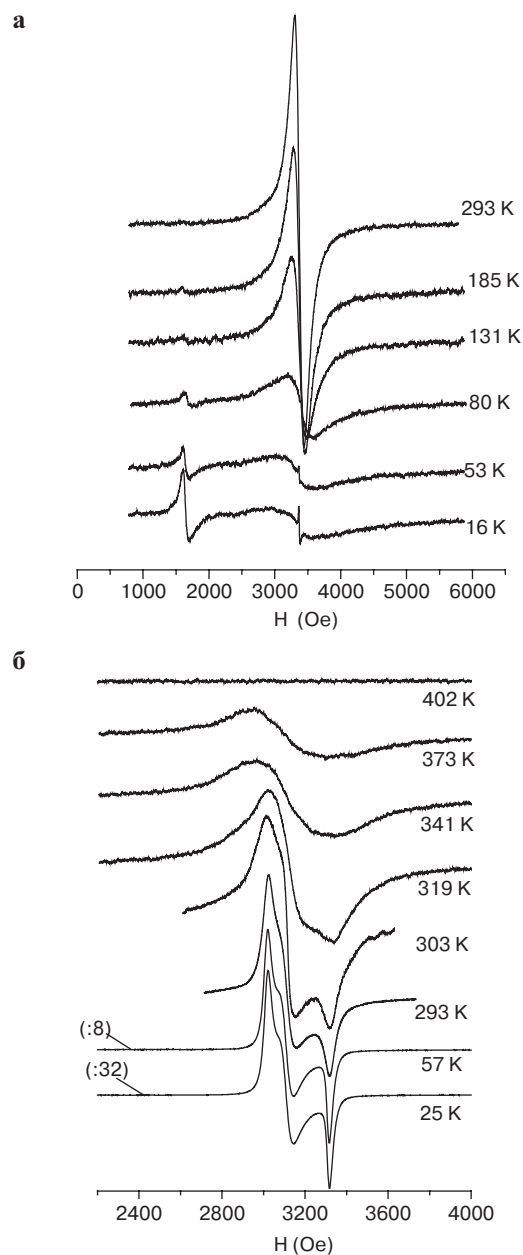


Рис. 2. Спектры ЭПР: **а** образца 2 после предварительного отжига при $T = 390$ К; **б** образца 3. $\nu = 9.340$ ГГц.

ность сигнала С при 390 К увеличивается примерно в 40 раз в течение 25 мин (рис. 1б). Все последующие циклы нагревания и охлаждения не изменяют положение этой линии, а первоначально наблюдаемые сигналы А и В не восстанавливаются. С понижением температуры ниже ~ 150 К лишь увеличивается ширина сигнала С (рис. 2а, 3а).

Сужение линии при фазовом переходе Cr-S_A объясняется структурной реорганизацией молекулярных слоёв в сметической фазе. По данным рентгенофазового анализа соединения 1 [2] расстояние между слоями молекул возрастает с 2.15 до 3.36 нм при переходе из кристаллической фазы в сметическую. Этот факт ин-

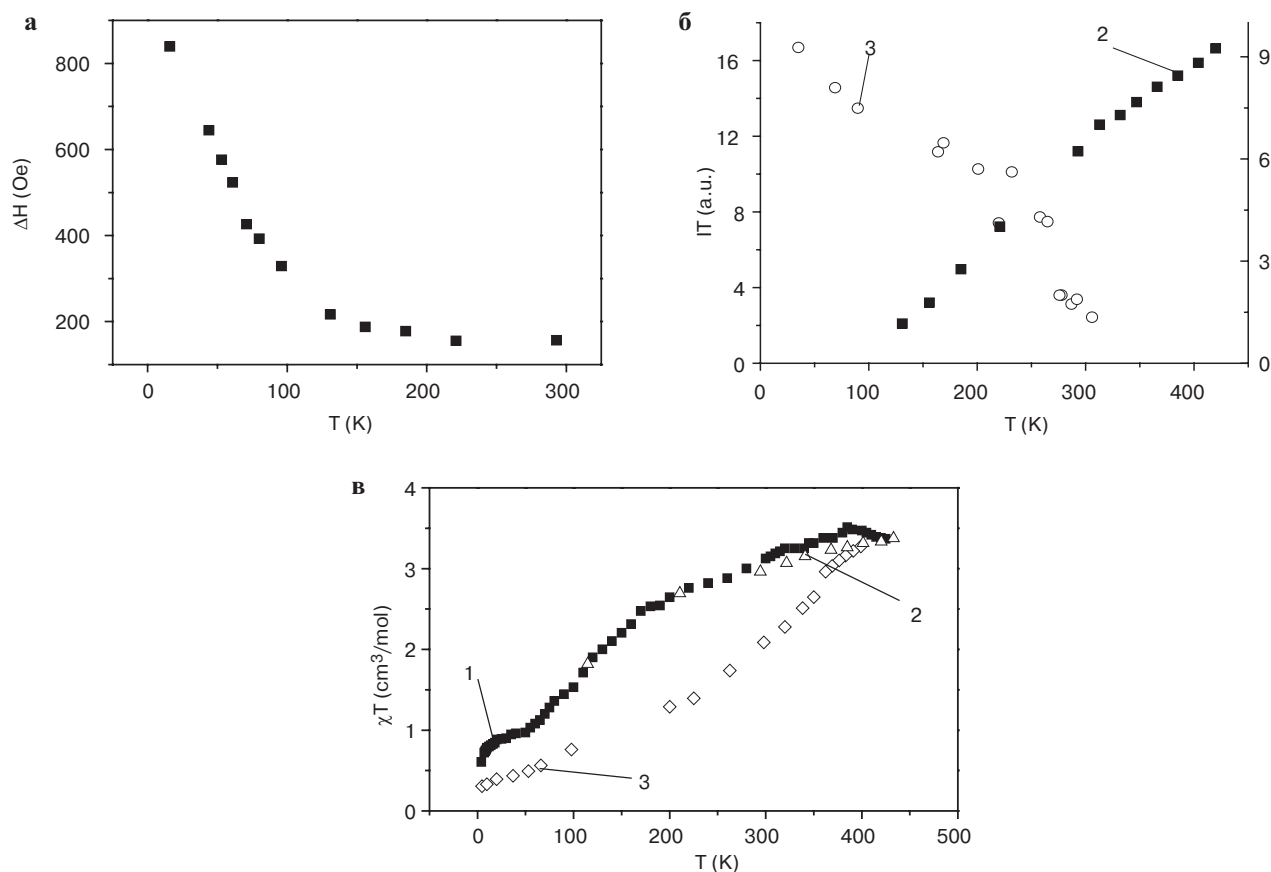


Рис. 3. Температурная зависимость: **а** ширины линии ЭПР образца 2 после предварительного отжига при $T = 390$ К; **б** интегральной интенсивности (IT) образцов 2 и 3; **в** молярной магнитной восприимчивости (χT) образцов 1, 2 и 3.

терпретирован как выход длинных концевых цепочек молекул, располагающихся в кристаллической фазе между центрами молекул соседних слоёв, в межслоевое пространство. Сближение ионов Fe(III) в слое приводит к усилению обменных взаимодействий и, соответственно, к возникновению обменно суженного сигнала с $g_{\text{eff}} \approx 2$ в смектической фазе. Можно приближённо оценить увеличение обменного взаимодействия при переходе вещества в смектическую фазу, используя соотношение $J = \hbar \nu_{\text{ex}} = 2\hbar M_2 / \Delta\nu$ [6], где $\hbar$ – постоянная Планка, M_2 – второй момент линии поглощения, $\Delta\nu$ – ширина линии поглощения. Величина M_2 рассчитывалась по формуле (для кристаллического порошка) [6]:

$$M_2 = \frac{3}{5} g^4 \beta^4 \hbar^{-2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6}. \quad (2)$$

Принимая $\sum_k r_{jk}^{-6} = 8.5d^{-6}$ как для простой кубической решётки и среднее расстояние между ВС ионами в кристаллической фазе равным 0.65 нм, для сигнала В с шириной 450 Э получим величину $J \sim 0.047$ см⁻¹. Если предположить, что расстояние между ионами Fe(III) в смектической фазе уменьшается примерно в 1.5 раза, то ширина сигнала С 150 Э соответствует величине обмен-

ного взаимодействия $J \sim 1.6$ см⁻¹. Гомогенизация образца, вызванная дальнейшим удалением примесных дефектов, также может давать некоторый вклад в сужение линии. Таким образом, фазовый переход Cr-S_A приводит к более однородной структурной организации ионов Fe(III) в смектических плоскостях с усилением межмолекулярного взаимодействия. Образуются хорошо заэкранированные двумерные слои магнитных ионов. Эта структура сохраняется при понижении температуры за счёт стеклования, свойственного металломезогенным смектикам.

В образце 3 наблюдается спектр ЭПР Fe(III) в НС-состоянии: форма спектра характерна для центров с $S = 1/2$ ромбической симметрии; параметры $g_1 = 2.194$, $g_2 = 2.135$, $g_3 = 1.998$ типичны для НС комплексов Fe(III). С повышением температуры ширина индивидуальной линии увеличивается, интенсивность линии уменьшается, вплоть до полного её исчезновения при температуре фазового перехода Cr-S_A (рис. 2б).

Произведение интегральной интенсивности линий ЭПР на температуру (IT) в обычных (подчиняющихся закону Кюри-Вейса) парамагнетиках не должно зависеть от температуры. Как видно из рис. 3б, наши соединения являются СП, то есть количество парамагнитных центров определённого сорта (с $S = 1/2$ для образца 3 или $S = 5/2$ для образцов 1, 2) меняется с температурой.

Таблица 2. Структурные характеристики оптимальной конфигурации НС и ВС комплексов FeN_4O_2 для соединения 2.^a

Межатомное расстояние r	$r_{\text{НС}}$ (Å)	$r_{\text{ВС}}$ (Å)	$r_{\text{ВС}} - r_{\text{НС}}$ (Å)	Угол α	$\alpha_{\text{НС}}$ (°)	$\alpha_{\text{ВС}}$ (°)	$\alpha_{\text{ВС}} - \alpha_{\text{НС}}$ (°)
Fe-O1	1.911	1.998	0.087	O1-Fe-O2	178.8	173.7	-5.1
Fe-O2	1.904	1.961	0.057	N1-Fe-N2	178.1	172.2	-5.9
Fe-N1	1.933	2.106	0.173	N3-Fe-N4	176.6	171.0	-5.6
Fe-N2	1.940	2.091	0.151	O1-Fe-N2	91.4	93.7	2.3
Fe-N3	1.999	2.293	0.294	O1-Fe-N1	88.8	85.1	-3.7
Fe-N4	1.969	2.191	0.222	O1-Fe-N2	91.4	93.7	2.3
Fe-P	5.696	5.776	0.080	O1-Fe-N1	88.8	85.1	-3.7
Fe-F1	4.212	4.290	0.078	N1-Fe-N4	99.3	97.4	-1.9
				N1-Fe-N3	81.2	74.7	-6.5
				N2-Fe-N3	100.7	113.1	12.4
				N2-Fe-N4	78.8	74.8	-4.0

^a Разница энергий ВС и НС комплексов ΔE (ВС-НС) = 68.2 кДж/моль.

Отметим, что противоположный ход величины IT соединений 1 и 2 по сравнению с соединением 3 обусловлен тем, что в первых двух соединениях наблюдается сигнал только от ВС фракций, а в последнем – только от НС фракций. Величина χT , где χ – молярная магнитная восприимчивость в обычных парамагнетиках также не должна зависеть от температуры, что не выполняется, как следует из рис. 3в. Преимущественный переход из НС состояния Fe(III) с $S = 1/2$ (электронный терм $^2T_2$) при низкой температуре к ВС состоянию с $S = 5/2$ (электронный терм $^6A_1$) подтверждён для соединения 1 данными мёссбауэровской спектроскопии [2].

Таким образом, температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР и магнитной восприимчивости, также как и γ -резонансные спектры соединения 1, однозначно свидетельствуют о спиновых трансформациях $S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$ состояний исследуемых соединений при повышении температуры.

НС комплексы в соединениях 1 и 2 в ЭПР не наблюдаются. Причина ненаблюдаемости сигнала от НС ком-

плексов в соединениях 1 и 2 заключается, по нашему мнению, именно в достаточно высокой симметрии окружения ионов Fe(III) . В результате расстояния Δ между подуровнями терма $^2T_2$, расщеплённого под действием низкосимметричных компонент кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, оказались незначительными, а времена релаксации, пропорциональные величине Δ^4 [6], слишком короткими. Однако влияние этих НС комплексов проявляется в уширении линии ВС комплексов, когда температура понижается ниже 150 К (рис. 2а, 3а). Если при более высоких температурах усредняемые быстрым движением НС магнитных диполей поля не сказывались на ширине линий ВС комплексов, то при понижении температуры уменьшение скорости релаксации и увеличение фракции НС комплексов приводят к росту ширины линии ВС комплексов благодаря дипольному полю, создаваемому НС-ионами, хотя сигналы от НС комплексов ещё не обнаруживаются. Подобный эффект наблюдался ранее для спектра ионов Gd , внедрённых в быстро релаксирующий этилсульфат неодима [7].

Таблица 3. Структурные характеристики оптимальной конфигурации НС и ВС комплексов FeN_4O_2 для соединения 3.^a

Межатомное расстояние r	$r_{\text{НС}}$ (Å)	$r_{\text{ВС}}$ (Å)	$r_{\text{ВС}} - r_{\text{НС}}$ (Å)	Угол α	$\alpha_{\text{НС}}$ (°)	$\alpha_{\text{ВС}}$ (°)	$\alpha_{\text{ВС}} - \alpha_{\text{НС}}$ (°)
Fe-O1	1.911	1.999	0.088	O1-Fe-O2	176.7	170.9	-5.8
Fe-O2	1.923	1.989	0.066	N1-Fe-N2	173.6	156.2	-17.4
Fe-N1	1.932	2.115	0.183	N3-Fe-N5	120.3	118.2	-2.1
Fe-N2	1.980	2.149	0.169	O2-Fe-N2	93.3	87.4	-5.9
Fe-N3	2.019	2.502	0.483	O2-Fe-N1	88.7	95.1	6.4
Fe-N4	1.885	1.956	0.071	O1-Fe-N1	88.3	84.1	0.3
Fe-C	3.072	3.152	0.080	O1-Fe-N2	89.5	89.8	-4.2
Fe-S	4.705	4.772	0.067	N1-Fe-N3	80.3	69.2	0.9
Fe-N5	4.946	4.903	-0.043	N2-Fe-N3	93.8	88.3	-11.1
				N2-Fe-N5	43.4	46.1	-5.5
				N4-C-S	178.5	179.2	2.7
				N1-Fe-N5	138.3	139.2	0.7

^a Разница энергий ВС и НС комплексов ΔE (ВС-НС) = 6.7 кДж/моль.

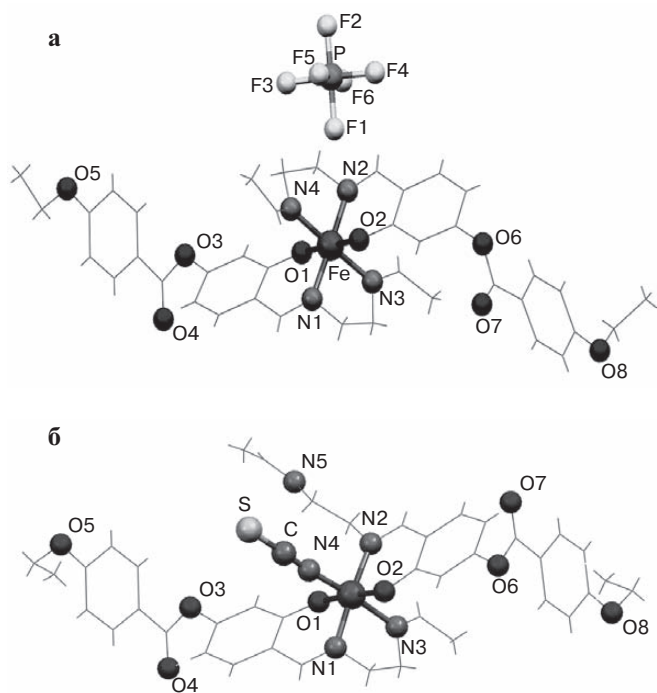


Рис. 4. Фрагменты структуры образцов 2 (а) и 3 (б).

В соединении 3 с SCN анионом ситуация иная: октаэдрическое кристаллическое поле вокруг иона Fe(III), как мы полагаем, заметно искажено, и величины расщеплений подуровней $^2T_2$ термина значительны, то есть достаточны для наблюдения сигнала ЭПР от НС комплексов (релаксация замедлена). С другой стороны, сигнал ЭПР от ВС фракции в соединении 3 не наблюдается, что связано, по-видимому, с сильными искажениями кристаллического поля ($h\nu \ll D$), приводящему к большой анизотропной ширине спектра и значительному неоднородному уширению, вызванному разбросом локальных кристаллических полей.

С целью проверки правильности наших предположений был предпринят квантовохимический расчёт возможных структур комплексов в ВС и НС состояниях с PF_6^- и SCN^- анионами, основные результаты которого представлены в таблицах 2, 3 и на рис. 4. Расчёт проведён методом функционала плотности для нерелятивистской обобщённой градиентной аппроксимации (GGA) [8] обмен-

но-корреляционного функционала PBE [9]. Оптимизация геометрии индивидуальных структур была проведена по программе PRIRODA [10, 11] с релятивистским базисным набором SBK, включающим эффективные остовные потенциалы (ECP) [12, 13], оптимизированные для вычислений методом функционала плотности. Результаты расчёта правильно передают основные черты СП систем: нижнее энергетическое состояние является НС, а при переходе от НС к ВС состоянию расстояния металл-лиганд возрастают. Особо значимым результатом является значительная энергетическая выгодность вхождения SCN-группы в первую координационную сферу, сопровождающегося разрывом связи с одним из атомов азота лигандной группы. При этом, естественно, происходит сильное искажение кристаллического поля.

Квантовохимический расчёт возможных структур ВС и НС комплексов в изученных соединениях проведён Р. Р. Гариповым (КГУ).

Авторы благодарны Г. И. Ивановой за синтез образца 3. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 08-02-01348).

Литература

1. Kahn O., Martinez C.J.: Science **279**, no. 5347, 44–48 (1998)
2. Galyametdinov Yu., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gutlich P., Haase P.: Angew. Chem. Int. Ed. **40**, no. 22, 4269–4271 (2001)
3. Ovchinnikov I.V., Ivanova T.A., Petrashen V.E., Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I.: Appl. Magn. Reson. **29**, no. 2, 325–334 (2005)
4. Иванова Т.А., Овчинников И.В., Туранов А.Н.: ФТТ **49**, вып. 11, 2033–2038 (2007)
5. Zelentsov V.V., Yablokov Yu.V., Augustyniak-Jablokow M.A., Krupska A., Mrozinski J., Ulanov V.A.: Chem. Phys. **301**, 15–26 (2004)
6. Альтшулер С.А., Козырев Б.М.: Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. 2-ое изд. М.: Наука 1972. 672 с.
7. Абрагам А., Блани Б.: Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, с. 595. М.: Мир 1972.
8. Parr R.G., Yang W.: Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: University Press 1989. 333 p.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.: Phys. Rev. Lett. **77**, no. 18, 3865–3868 (1996)
10. Laikov D.N.: Chem. Phys. Lett. **281**, no. 1-3, 151–156 (1997)
11. Лайков Д.Н.: Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач. Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: МГУ 2000. 19 с.
12. Stevens W.J., Basch H., Krauss M.: J. Chem. Phys. **81**, no. 12, 6026–6033 (1984)
13. Cundari T.R., Stevens W.J.: J. Chem. Phys. **98**, no. 7, 5555–5565 (1993)

Жидкокристаллические β -аминовинилкетонаты дифторида бора

О. А. Туранова, А. Н. Туранов, О. И. Гнездилов

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии;
отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Впервые синтезированы комплексы β -аминовинилкетонатов дифторида бора на основе немезогенных лигандов. Показано, что полученные соединения обладают жидкокристаллическими и люминесцентными свойствами.

Введение

Органические люминесцентные материалы широко используются в науке и технике. В последнее время найдены новые эффективные люминофоры, существенно расширились сведения о связи между химическим строением и люминесценцией органических веществ. Поиск новых люминофоров с высокой фотостабильностью является актуальной задачей современной химии. Такими свойствами обладают многие органические производные дифторида бора. Особенно интересно получение веществ, обладающих как люминесцентными, так и жидкокристаллическими свойствами. На основе подобных соединений возможно, например, создание бездефектных оптических наноматериалов с одноосно-ориентированными молекулами мезогена с высокой эффективностью люминесценции [1, 2].

Область применения люминофоров постоянно расширяется. В связи с этим представляет интерес получение новых соединений, демонстрирующих интенсивную люминесценцию [1–9]. Таким требованиям отвечают комплексы дифторида бора с органическими лигандами. Эти соединения обладают интенсивной флуоресценцией не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии [4, 10]. Выбор для исследования этих объектов обуславливается простотой их строения и яркой люминесценцией [11]. Комплексы дифторида бора, обладающие интенсивной флуоресценцией в видимой части спектра [5–10], могут быть использованы в качестве активных лазерных сред [5–7, 10–13]. Поэтому интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств комплексов дифторидов бора с органическими лигандами неуклонно возрастает [3, 5, 10–13]. Проведены исследования фотофизических свойств растворов β -дикетонатов дифторида бора и влияния природы растворителя на спектрально-люминесцентные и фотофизические параметры соединений [5].

Установлено, что жидкокристаллические свойства металломезогенов определяются в первую очередь природой лиганда, которая задаёт геометрическую форму молекулы комплекса. Поэтому для получения комплек-

сов определённой стехиометрии и с заранее заданными физико-химическими свойствами ведётся целенаправленный подбор лигандов.

Дифториды β -аминовинилкетонатов бора до сих пор практически не исследовались. Малое количество работ, посвящённых изучению этих объектов, объясняется, по-видимому, трудностями получения и выделения этих соединений [14].

В настоящей работе описан синтез немезогенных N-замещённых β -аминовинилкетов и их комплексов с дифторидом бора с жидкокристаллическими и люминесцентными свойствами.

Экспериментальная часть и обсуждение

Все используемые реагенты и растворители предварительно очищались перекристаллизацией или перегонкой до совпадения их констант с литературными. Текстуры и температуры фазовых переходов определяли с помощью поляризационного микроскопа Boetius, снабжённого температурным блоком. Погрешность измерения температуры ± 0.1 °C. ИК-спектры регистрировали на спектрометре фирмы Брукер JFS66V/S в вазелиновом масле. Спектры ЯМР записывали на спектрометре фирмы Брукер Avance-400 в CDCl_3 (внутренний стандарт ТМС), концентрация $\sim 10^{-3}$ моль/л. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 в растворе CHCl_3 с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Спектры люминесценции и возбуждения были измерены при возбуждении образцов ксеноновой лампой ДК с ЭЛ-1000 с помощью монохроматоров МДР-23 (в канале регистрации), измеренные спектры на аппаратную функцию не корректировались. Для регистрации люминесценции использовался ФЭУ-106, работающий в режиме счёта фотонов. Измерения проводились на поликристаллических образцах при комнатной температуре.

Получение N-замещённых β -аминовинилкетонов, используемых в качестве лигандов, проводили путём многостадийного синтеза, подробно описанного в работе [15]. Состав и структура полученных лигандов уста-

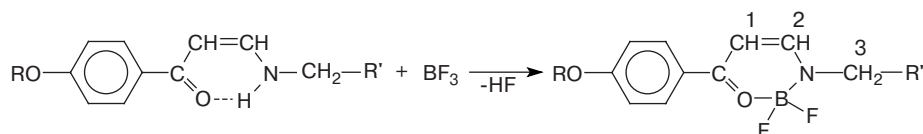


Рис. 1. Реакция получения комплексов β -аминовинилкетонатов дифторида бора.

новлены методами элементного анализа, ИК-, ^1H ЯМР- и УФ-спектроскопии.

Координационные соединения бора были получены путём длительного кипячения эквивалентных количеств исходных реагентов в хлороформе. Продукты отделяли путём отгонки растворителя и последующей перекристаллизацией остатка. Состав и структура полученных комплексов также установлены методами элементного анализа, ^1H , ^{11}B ЯМР- и УФ-спектроскопии. Реакция проходила согласно уравнению (рис. 1).

На спектрах ^1H ЯМР при переходе от лиганда к комплексу наблюдаются сдвиги от протонов CH -группы 1 и CH_2 -группы 3 в сторону слабых полей на 0.30–0.35 м.д. и от протона CH -группы 2 на 0.20–0.25 м.д. в сторону сильных полей. Отсутствие сигнала с $\delta = 10.25$ м.д. от протона NH -группы также свидетельствует об образовании комплексного соединения. В спектре ^{11}B ЯМР наблюдается триплет с $\delta = 1.0$ м.д, который обусловлен расщеплением от атомов фтора.

Температуры фазовых переходов β -аминовинилкетонатов и их комплексов с дифторидом бора указаны в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что все полученные комплексные соединения, в отличие от лигандов, демонстрируют жидкокристаллические свойства. С помощью метода Gaussian 98 рассчитана молекулярная модель координационного соединения **2**, из которой следует, что молеку-

Таблица 1. Температуры фазовых переходов β -аминовинилкетонатов и их комплексов с дифторидом бора.

Соединение	R	R'	Температура плавления лигандов (°C)	Температуры фазовых переходов комплексов (°C)
1	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	74	Cr109S132I
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	76	Cr102S169I
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	75	Cr98S160I

ла комплекса имеет искажённую бананоподобную форму бифенильного типа. Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, возникающие в соединениях подобного строения, способствуют формированию жидкокристаллических свойств.

В УФ-спектрах, полученных координационных соединений, растворённых в хлороформе, наблюдаются две полосы поглощения в области 318–360 нм с коэффициентом экстинкции $2.25 \cdot 10^4$ – $1.95 \cdot 10^4$, которые могут быть отнесены к π - π^* переходу хелатного цикла.

На рис. 2 показаны нормированные спектры поглощения и люминесценции поликристаллических образцов β -аминовинилкетоната дифтора бора и дибензоилметаната дифтора бора при комнатной температуре. Спектры **1** и **2** совпадают с данными, описанными ранее [16]. На основе полученных результатов сделан вывод: исследованные соединения обладают интенсивной люминесценцией.

Заключение

Таким образом, впервые получены жидкокристаллические дифториды N-алкилзамещённых β -аминовинилкетонатов бора, обладающие люминесцентными свойствами. Интенсивность излучения полученных соединений имеет тот же порядок, что и в β -дикетонатах дифторида бора, описанных ранее.

Авторы выражают благодарность Е. В. Кальдяевой (студентке КГУ) за сотрудничество и помощь при проведении экспериментальной синтетической работы, к.х.н. Г. Г. Гарифзяновой (КГТУ им. А. С. Кирова) за расчёт молекулярной модели полученных соединений, к.ф.-м.н. С. И. Никитину (КГУ) за запись спектров люминесценции.

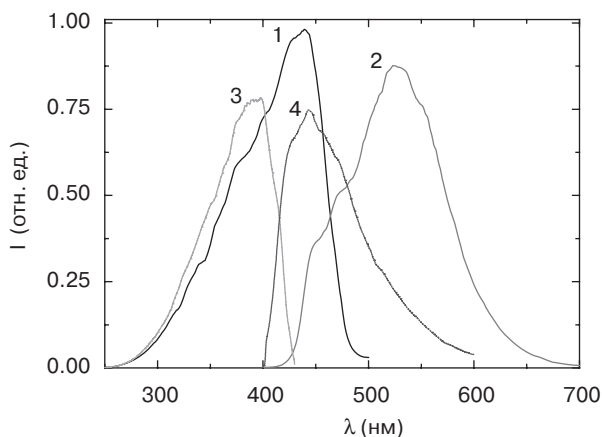


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (**1**, **3**) и люминесценции (**2**, **4**) поликристаллических образцов β -аминовинилкетоната дифтора бора (**2**, **4**) и ранее опубликованного дибензоилметаната дифтора бора (**1**, **2**) при комнатной температуре.

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.: Органические люминофоры, 2-ое изд. М.: Химия 1984. 336 с.
2. Галяметдинов Ю.Г., Туранова О.А., Вен Ван, Князев А.А., Хаазе В.: Докл. АН. **384**, № 2, 206–211 (2002)
3. Реутов В.А., Гухман Е.В.: ЖОХ **69**, вып. 10, 1672–1677 (1999)
4. Гухман Е.В., Реутов В.А.: ЖОХ **69**, вып. 10, 1678–1681 (1999)
5. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасёв В.Е., Жихарева П.А.: Изв. РАН. Сер. хим. № 6, 1030–1033 (2000)
6. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасёв В.Е.: Изв. РАН. Сер. хим. № 9, 1535–1538 (2001)
7. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E.: J. Fluor. **13**, no. 2, 157–162 (2003)
8. Chow Y.L., Johanson C.L., Liu Z.-L.: J. Phys. Chem. **100**, no. 32, 13381–13385 (1996)
9. Isfan E., Barabas A.: Rev. Roum. Chim. **18**, no. 4, 667–676 (1973)
10. Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Калоша И.И., Меженцев В.А., Тищенко И.Г., Толкачёв В.А., Тулачёв В.Я., Шкадаревич А.П.: Журн. прикл. спектр. **52**, вып. 1, 51–55 (1985)
11. Карасёв В.Е., Коротких О.А.: ЖНХ **31**, вып. 4, 869–872 (1986)
12. Miyata S., Nalwa H.S.: Organic electroluminescent materials and devices. Amsterdam: Gordon and Breach 1997. 312 p.
13. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасёв В.Е.: ЖОХ **72**, вып. 5, 790–793 (2002)
14. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M.: Austr. J. Chem. no. 56, 1209–1214 (2003)
15. Туранова О.А., Галяметдинов Ю.Г.: ЖОХ **76**, вып. 7, 1143–1147 (2006)
16. Туранова О.А., Туранов А.Н., Лапаев Д.В., Гнездилов О.И., Лобков В.С., Галяметдинов Ю.Г.: ЖОХ **76**, вып. 5, 767–769 (2006)

Исследование комплексов гадолиния(III) в карбоксильных ионитах разных марок

Е. Н. Фролова

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Методом ЭПР исследованы образцы карбоксильных катионитов КБ-2, КБ-4 и КБ-4П, содержащих ионы Gd^{3+} . Сравнительный анализ полученных спектров позволил оценить влияние строения матриц и степени протонирования активных групп на состав и структуру комплексов гадолиния, образующихся в этих катионитах.

Введение

Разработкой экономичных методов разделения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) занимаются во многих научных центрах. Для выделения и концентрирования катионов f -металлов перспективно применение синтетических ионообменных смол (ионитов), ионогенные группы которых не только ионизируют, но и являются носителями неподелённых электронных пар. Сорбция ионов металлов этими ионитами происходит в результате одновременного образования ионной и координационной связей. Исследования эффективности ионитов, содержащих различные виды активных групп, показывают, что карбоксилсодержащие иониты являются перспективными для сорбции ионов РЗЭ из азотнокислых растворов.

В данной работе представлены результаты исследований методом ЭПР процессов формирования центров гадолиния в матрицах карбоксилсодержащих ионитов при сорбции металла из водных растворов. Целью работы является сопоставление результатов, полученных при изучении ионообменных полимеров марок КБ-2, КБ-4 и КБ-4П, для выявления влияния строения матрицы на особенности комплексообразования с ионами редкоземельного Gd^{3+} .

Сорбция гадолиния проводилась в статических условиях в течение суток из растворов соли $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ марки ЧДА. Содержание гадолиния в ионитах составило от 0.01 до 2.5 ммоль/г.

Исследовались образцы с различным влагосодержанием. Воздушно-сухие (ВС) образцы были получены выдерживанием ионитов на воздухе до постоянства веса (влажность матрицы не более 15%). Дегидратированные (ДГ) образцы получали путём термической обработки ВС-ионитов при 373 К в течение шести часов, после чего сразу же запаивали в измерительные ампулы. Гидратированные (Г) образцы получали выдерживанием ионитов в дистиллированной воде в течение суток. Спектры ЭПР Г-образцов снимались сразу же после извлечения ионитов из водных растворов.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре фирмы Брукер EMX/Plus при комнатной температуре и 150 К в X-диапазоне длин волн.

Обсуждение результатов

Полученные спектры ЭПР образцов показали, что для всех трёх марок катионитов характерен один набор линий, что свидетельствует об образовании в матрицах этих полимеров идентичных комплексов гадолиния. Интерпретация спектров ЭПР Gd^{3+} в катионите КБ-4 достаточно подробно изложена в [1]. Все многообразие наблюдающихся линий ЭПР удалось описать одновременным сосуществованием в матрицах ионитов аквакомплексов Gd^{3+} и двух типов комплексов металла с функциональными группами смолы. Эти два типа комплексов характеризуются существенно различными значениями параметра $\lambda = E/D$ (где D и E – параметры тонкой структуры спектра ЭПР, характеризующие величину и симметрию локальных кристаллических полей на центральном ионе), что позволяет считать их комплексами с различной координацией иона металла. В [1] мы высказывали предположение, что комплексу с $\lambda_1 = 0.045 \pm 0.005$ (комплекс первого типа) может соответствовать хелатная координация иона металла двумя карбоксильными группами смолы, а менее симметричному комплексу с $\lambda_2 = 0.267 \pm 0.005$ (комплекс второго типа) хелатная координация металла одной COO-группой.

Следует отметить, что наряду с сигналами, обнаруженными ранее, в спектрах ЭПР образцов с очень низкими концентрациями металла проявляется линия при $g_{эф} = 2.32$ (см. рис. 1), которая с линией при $g_{эф} = 5.74$ может быть описана параметром $\lambda_3 = 0.040 \pm 0.005$. Величина последнего очень близка к значению λ_1 , из чего можно сделать вывод, что обнаруженные новые комплексы имеют ту же координацию, что и комплексы первого типа, но характеризуются более высокой симметрией. По мере заполнения ионитов металлом происходит последовательное перераспределение относительной интенсивности сигналов ЭПР от комплексов с $\lambda_3 = 0.040$ к $\lambda_1 = 0.045$ и увеличение количества менее симметричных металлоцентров с $\lambda_2 = 0.267$. Это объясняется тем, что ионы гадолиния сначала образуют комплексы в местах с наиболее выгодным для координации расположением функциональных групп, а затем формируются металлоцентры в местах затрудненной

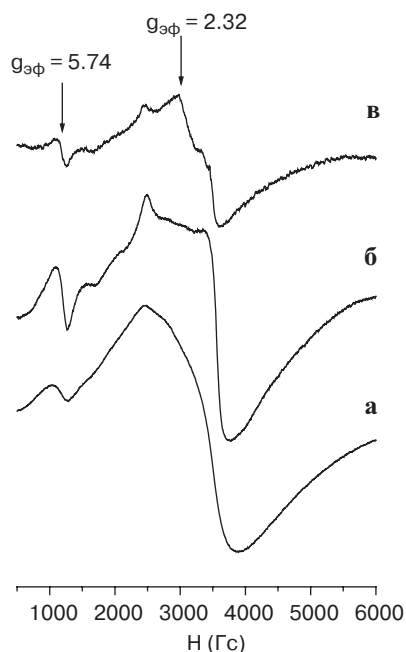


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ионита КБ-4 при комнатной температуре с разным содержанием Gd^{3+} в ммоль/г ионита: 0.05 (а); 0.01 (б); 0.0025 (в).

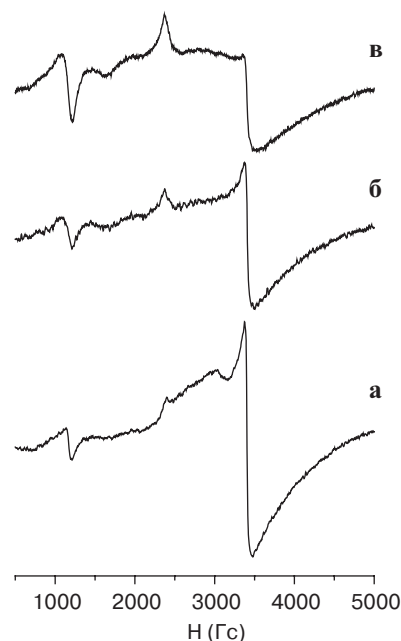


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов с содержанием Gd^{3+} 0.001 ммоль/г: ВС-катионит КБ-2 (а); Г-катионит КБ-4П-2 (б); ВС-катионит КБ-4П-2 (в). $T = 100$ К.

локализации или малой плотности карбоксильных группировок.

Сравнительный анализ спектров катионитов КБ-4 и КБ-4П-2 при одинаковой концентрации сорбированных ионов показал, что в матрице пористого полимера КБ-4П-2 больше симметричных комплексов с $\lambda_3 = 0.040$ (линия, соответствующая этим комплексам имеет большую относительную интенсивность). Этот полимер имеет более лабильную матрицу, поэтому большее количество ионов металла может занять наиболее выгодное для координации положение.

Основным отличием катионита КБ-2 от КБ-4 и КБ-4П-2 является попарное расположение карбоксильных групп. Синтез смолы проводится таким образом, что эфиры акриловой кислоты вступают в соединение друг с другом по типу “голова к голове”, что придаёт иониту селективность по отношению к двухвалентным металлам. Однако в нашем случае для иона трёхвалентного гадолиния обнаружить проявление различий в составе и симметрии образующихся комплексов, вызванных различиями в способе прививки активных групп к матрице полимера, нам не удалось.

Интересно отметить, что в исследованных ионитах, наряду с закреплёнными комплексами, сохраняется значительное количество не связанных с матрицей полимера аквакомплексов гадолиния, что не характерно для взаимодействия поливалентных металлов с карбоксильными смолами. Причём на относительное количество аквакомплексов существенно влияет исходная форма (солевая или водородная) ионообменника. Так на спектре КБ-2 (рис. 2а) сигнал от аквакомплексов при $g = 2$ имеет

значительно большую интенсивность, нежели остальные, соответствующие различным типам комплексов гадолиния с функциональными группами. Из этого можно сделать вывод, что практически все ионы гадолиния сохраняют связи с кислородом молекул воды, а не с кислородом активных групп катионита КБ-2. Это происходит по причине слабой ионизации Н-формы, в которой находится исследуемый катионит.

Нами было обнаружено, что гидратация исследуемых катионитов приводит к разрушению части закреплённых комплексов Gd^{3+} (рис. 2б, в). Этот факт можно объяснить тем, что с увеличением влагосодержания меняются физические свойства матрицы катионитов: при гидратации образцов матрица набухает и растягивается, что приводит к увеличению расстояний между функциональными группами ионита и разрушению части ионитных комплексов.

С целью более точного соотнесения параметров спектров ЭПР и состава образующихся комплексов Gd^{3+} проводятся исследования модельных систем.

Работа проводилась при активном сотрудничестве со студенткой физического факультета КГУ П. С. Журавлёвой.

Литература

1. Фролова Е.Н., Вишневская Г.П., Журавлёва П.С.: Сб. ст. XIV Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. Электрон. журн. (www.ksu.ru/sdms/sdms.htm), ч. 1, с. 609-612. Казань-Москва-Йошкар-Ола-Уфа: КГУ 2007.

Обнаружение “обратного” эффекта спинового клапана в системе Ni/V/Ni

П. В. Лёксин, Р. И. Салихов, Н. Н. Гарифьянов, И. А. Гарифуллин

Лаборатория физики перспективных материалов

Экспериментально изучены магнитные и сверхпроводящие свойства тонкоплёночной трёхслойной системы Ni/V/Ni. Установлено, что вследствие особенностей роста и различия толщин слоёв никеля разница их коэрцитивных сил составляет $\Delta H_c \sim 1.3$ кЭ, что позволяет внешним магнитным полем манипулировать взаимными ориентациями их намагниченностей. Были проведены измерения температуры перехода в сверхпроводящее состояние промежуточного слоя ванадия в зависимости от магнитного поля, приложенного в плоскости образца. Оказалось, что в определённой области магнитных полей температура сверхпроводящего перехода выше для параллельной ориентации намагниченностей по сравнению с их антипараллельной ориентацией. Данный результат противоречит предсказаниям теории. Обсуждаются возможные причины этого противоречия.

Введение

Изучение взаимодействия двух антагонистических порядков, сверхпроводимости и ферромагнетизма, в многослойных тонкоплёночных гетероструктурах сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф) интенсивно ведутся в течение последних пятнадцати лет (см., например, [1]). В настоящее время интерес к ряду явлений в этой области вызван их возможным использованием в спинтронике [2–4]. В тонкоплёночных многослойных системах при определённой комбинации Ф- и С-слоёв эффект разрушения пар, а следовательно и T_c , может контролироваться взаимной ориентацией намагниченностей Ф-слоёв.

В 1999 году Л. Тагировым [3] была теоретически предложена конструкция спинового клапана на основе трёхслойной плёнки Ф/С/Ф, в которой слой сверхпроводника находится в контакте с Ф-слоями с обеих сторон. Согласно расчётам, трёхслойная структура Ф/С/Ф имеет более низкую температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c для параллельной ориентации намагниченностей Ф-слоёв по сравнению со значением T_c для их антипараллельной ориентации. Суть эффекта заключается в том, что среднее обменное поле от двух Ф-слоёв, действующее на спины электронов проводимости сверхпроводящего слоя, оказывается меньше при антипараллельной ориентации намагниченностей Ф-слоёв, чем при их параллельной ориентации. Первое сообщение в литературе о возможной реализации сверхпроводящего спинового клапана конструкции Л. Тагирова на основе трёхслойной системы CuNi/Nb/CuNi было опубликовано Л. Гу и др. [5]. Разница в температурах сверхпроводящего перехода ΔT_c между антипараллельной и параллельной ориентациями намагниченностей слоёв CuNi оказалась порядка 6 мК. Надо отметить, что обнаруженный эффект не слишком велик, имея ввиду, что T_c для исследованного образца находилась вблизи 3 К. Впоследствии было опубликовано ещё несколько сообщений о наблюдении эффекта

спинового клапана в многослойных тонкоплёночных системах С/Ф [6–11]. В этих работах так же, как и в работе Л. Гу и др. [5], вследствие малости эффекта не удалось добиться полного переключения из сверхпроводящего в нормальное состояние. Желательными предпосылками для наблюдения заметного эффекта сверхпроводящего спинового клапана для конструкции Ф/С/Ф является наличие “возвратной” сверхпроводимости и выполнение условия того, что сверхпроводящая длина когерентности ζ_s не сильно превышает толщину сверхпроводящего слоя.

Мы исследовали эффект спинового клапана в системе Ni/V/Ni с толщиной сверхпроводящего слоя ванадия, в 4 раза превышающей длину когерентности, и неожиданно обнаружили эффект, обратный предсказанному теоретически.

Методика эксперимента

Выращивание образца MgO/Ni (3 нм)/V (44 нм)/Ni (3 нм) производилось методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Сначала в предварительной камере осуществлялся прогрев монокристаллической подложки MgO (001) размерами 10×10 мм при температуре 600 °С и давлении 10^{-6} мбар в течение 1 часа. Затем подложка перемещалась в основную камеру, где находилась 5 мин при температуре 1000 °С и базовом давлении 10^{-11} мбар. Напыление происходило при температуре 300 °С и давлении 10^{-10} мбар с помощью электронно-лучевой пушки. Измерение скоростей напыления материалов осуществлялось оптическим методом в процессе приготовления образца. Скорость роста ванадия составляла 0.15 нм/с. Никель выращивался со скоростью 0.025 нм/с. На конечной стадии приготовления образец покрывался защитным слоем палладия толщиной 4 нм. Уточнение толщин производилось методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Оказалось, что реальные толщины слоёв никеля

заметно различаются. При этом первый слой никеля имеет толщину 2.5 нм, а верхний – 3.3 нм.

На полученном образце были проведены измерения намагниченности с помощью СКВИД-магнитометра при $T = 15$ К. Величина T_C , отношение электросопротивлений при комнатной температуре к электросопротивлению при T_C $RRR = R(300\text{ К})/R(10\text{ К})$ и величина верхнего критического поля H_{C2} измерялись по стандартной четырёхконтактной методике в криостате с откачкой ^4He .

Результаты и их обсуждение

Петли магнитного гистерезиса измерялись при температуре 15 К для параллельной ориентации плоскости образца $\text{MgO}/\text{Ni}/\text{V}/\text{Ni}/\text{Pd}$ по отношению к внешнему магнитному полю (рис. 1). Как видно из рисунка, при первоначальном увеличении магнитного поля намагниченности обоих слоёв увеличиваются и выходят на насыщение при поле порядка 4 кЭ. При последующем уменьшении поля намагниченность слоя 1 убывает и изменяет своё направление на противоположное при $H \sim -0.7$ кЭ. Эта область на кривой намагничивания соответствует плато. То, что плато оказывается не при нулевой намагниченности образца $M = 0$, как это было бы в случае равенства намагниченностей слоёв, а при $M \sim -0.5 \cdot 10^{-5}$ эме, свидетельствует о том, что намагниченности насыщения (или соответствующие толщины) слоёв различаются приблизительно в 1.5 раза. При дальнейшем изменении поля в сторону отрицательных значений при $H \sim -2$ кЭ начинается переворот намагниченности слоя 2. Таким образом, из рис. 1 видно, что коэрцитивные силы ферромагнитных слоёв 1 и 2, нанесённых на поверхности MgO и V , составляют приблизительно 2 и 0.7 кЭ, соответственно. Полученное различие в коэрцитивных силах, по-видимому, связано с особенностями роста слоёв никеля на поверхностях слоёв MgO и V и различием их толщин. Данное обстоятельство позволяет манипулировать взаимной ориентацией намагниченностей

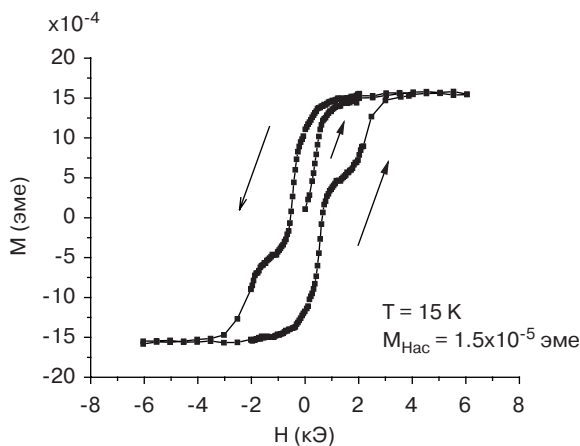


Рис. 1. Петля магнитного гистерезиса образца $\text{MgO}/\text{Ni}(3\text{ нм})/\text{V}(44\text{ нм})/\text{Ni}(3\text{ нм})/\text{Pd}(4\text{ нм})$. Поле приложено в плоскости плёнок.

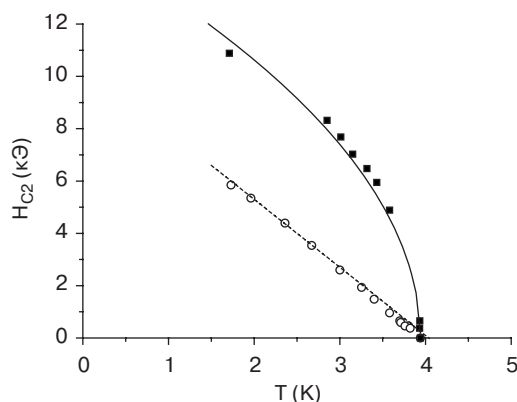


Рис. 2. Зависимость верхнего критического поля H_{C2} исследуемого образца в параллельной (заполненные кружки) и перпендикулярной (открытые кружки) ориентациях внешнего магнитного поля.

ферромагнитных слоёв никеля, варьируя внешнее магнитное поле в диапазоне от 1 до -1 кЭ. Зависимость верхнего критического магнитного поля H_{C2} от T_C изображена на рис. 2.

Значение $RRR = R(300\text{ К})/R_0$ для исследованного нами образца оказалось порядка 5. Пользуясь методикой подсчёта, описанной ранее [12], мы оценили сверхпроводящую длину когерентности для слоя ванадия. Она составила приблизительно четверть толщины сверхпроводящего слоя $\xi_s \sim 10$ нм. В модели спинового клапана [3] в этом случае разность температур сверхпроводящего перехода для антипараллельной (АП) и параллельной (П) ориентаций $\Delta T_C = T_C^{\text{АП}} - T_C^{\text{П}}$ может быть оценена как $2 \div 3$ мК. В связи с этим в нашей работе мы ожидали эффект, сравнимый с этой оценкой. Однако детальное исследование магнитных и сверхпроводящих свойств образца $\text{Ni}/\text{V}/\text{Ni}$ привело к обнаружению явления, обратного эффекту спинового клапана.

Процедура измерений эффекта спинового клапана была следующей. Магнитное поле, приложенное в плоскости плёнок, сначала выставлялось равным 4 кЭ, что соответствует магнитному насыщению образца и, следовательно, П-случаю. Затем поле изменялось от 2 до -2 кЭ. Для каждого фиксированного значения магнитного поля проводилось измерение T_C слоя ванадия. Как видно из рис. 3, при изменении внешнего поля от 0 до -700 Э, когда направление намагниченности слоя никеля 1 начинает меняться на противоположное, максимальная разность температур ΔT_C между АП- и П-ориентациями составляет приблизительно 5 мК. Ширина сверхпроводящего перехода равна 40 мК. При дальнейшем изменении поля в диапазоне от -1 до -2 кЭ (АП-случай) $T_C^{\text{АП}}$ оказалась ниже, чем $T_C^{\text{П}}$ на величину $\Delta T_C = T_C^{\text{П}} - T_C^{\text{АП}} = 20$ мК. Этот результат противоречит предсказаниям теории спинового клапана для сверхпроводящего тока. В настоящий момент единого мнения относительно механизма этого эффекта не существует. Вместе с тем, в двух работах группы Д. Аартс [13, 14] был обнаружен эффект, обратный эффекту спинового клапана. В этих работах обра-

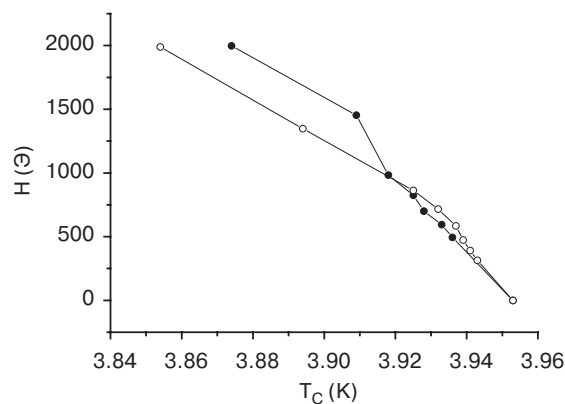


Рис. 3. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от модуля приложенного поля. Заполненные кружки соответствуют положительному значению магнитного поля, пустые кружки – отрицательному.

зец представлял собой трёхслойную систему $\text{Py}/\text{Nb}/\text{Py}$ ($\text{Py} = \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Величина T_C слоя ниобия для П-ориентации намагниченностей слоёв пермаллоя была на $\Delta T_C = 30$ мК выше, чем для их АП-ориентации. Авторы этих статей обращают внимание на то, что сверхпроводящий слой находится в контакте с сильными ферромагнетиком, чем, возможно, и вызван “обратный” эффект спинового клапана. Таким образом, одним из возможных объяснений является высокая спиновая поляризация ферромагнитных слоёв образца. Представим себе, что сверхпроводящий ток течёт в плоскости плёнок. Электроны, попадающие из ферромагнетика в сверхпроводящий слой, образуют квазичастицы с поляризованным спином и энергией порядка или меньше энергии сверхпроводящей щели, поскольку разность потенциалов в перпендикулярном направлении отсутствует. Некоторая их часть рассеется обратно в слой ферромагнетика ввиду различия в величинах волновых векторов, другая часть диффундирует через слой сверхпроводника. В случае АП-конфигурации большая их часть будет отражена противоположной

поверхностью по сравнению с П-конфигурацией. Накопление этих квазичастиц с поляризованным спином в объёме сверхпроводника приводит к подавлению щели, и, следовательно, к подавлению сверхпроводимости.

Таким образом, в данной работе изучен эффект близости С/Ф в трёхслойной системе $\text{Ni}/\text{V}/\text{Ni}$. Главным результатом работы является установление факта наличия “обратного” эффекта близости в определённой области температур. Выяснение причин возникновения данного эффекта, возможно, позволит продвинуться вперёд на пути создания спинового клапана для сверхпроводящего тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-00098).

Литература

1. Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.: Magnetic heterostructures. advances and perspectives in spinstructures and spintransport. Series Springer tracts in modern physics (Zabel H., Bader S., eds.), **227**, pp. 251–290. Berlin: Springer 2007.
2. Sangjun Oh., Youm D., Beasley M.R.: Appl. Phys. Lett. **71**, 2376 (1997)
3. Tagirov L.R.: Phys. Rev. Lett. **83**, 2058 (1999)
4. Baladie I., Buzdin A., Ryzhanova N., Vedyayev A.: Phys. Rev. B **63**, 054518 (2001)
5. Gu L.Y., You C.Y., Jiang J.S., Pearso J., Bazaliy Ya.B., Bader S.D.: Phys. Rev. Lett. **89**, 267001 (2002)
6. You Chun-Yeol, Bazaliy Ya.B., Gu J.Y., Oh S.J., Litvak L.M., Bader S.D.: Phys. Rev. B **70**, 014505 (2004)
7. Pera V., Sefrioui Z., Arias D., Leon C., Santamaria J.: Phys. Rev. Lett. **94**, 057002 (2005)
8. Westerholt K., Sprungmann D., Zabel H., Brucas R., Hjärvarsson B., Tikhonov D.A., Garifullin I.A.: Phys. Rev. Lett. **95**, 097003 (2005)
9. Potenza A., Marrows C.H.: Phys. Rev. B **71**, 180503 (2005)
10. Moraru I.C., Pratt Jr.W.P., Birge N.O.: Phys. Rev. Lett. **96**, 037004 (2006)
11. Westerholt K., Sprungmann D., Zabel H., Brucas R., Hjärvarsson B., Tikhonov D.A., Garifullin I.A.: Phys. Rev. Lett. **95**, 097003 (2005)
12. Lazar L., Westerholt K., Zabel H., Tagirov L.R., Goryunov Yu.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A.: Phys. Rev. B **61**, 3711 (2000)
13. Rusanov A.Yu., Hesselberth M., Aarts J., Buzdin A.I.: Phys. Rev. Lett. **93**, 057002 (2004)
14. Rusanov A.Yu., Habraken S., Aarts J.: Phys. Rev. B **73**, 060505(R) (2006)

Исследование влияния облучения ионами аргона на сверхпроводящие свойства плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ с помощью МВП и поверхностных зондов

Н. Ю. Панарина, Д. А. Бизяев, В. Ю. Петухов, Ю. И. Таланов

Лаборатория физики перспективных материалов;
отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной химии и радиобиологии;
отдел химической физики, лаборатория физики и химии поверхности

Проведено облучение плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ толщиной 200 и 800 нм однозарядными ионами аргона с энергией 40 кэВ и дозами в диапазоне 10^{14} – 10^{17} ион/см². Получены дозовые зависимости положения линии необратимости на фазовой диаграмме магнитных полей и температур, перехода в сверхпроводящее состояние, значений плотности критического тока для двух серий образцов с разными толщинами. Анализ состояния поверхности облучённых образцов с помощью атомно-силовой микроскопии позволил выявить дефекты в виде ямок в приповерхностном слое. На основании полученных данных были сформулированы условия, соблюдение которых необходимо для улучшения свойств тонкоплёночных сверхпроводящих материалов. Во-первых, доза облучения должна быть не менее 10^{16} ион/см², чтобы образовывались микропузырьки газа и ямки на поверхности, служащие центрами пиннинга. Во-вторых, толщина плёнки и глубина залегания дефектов должны быть одного порядка и существенно превышать толщину слоя, распыляемого с поверхности при облучении.

Введение

Создание сверхпроводящих материалов с высокой плотностью критического тока требует разработки способов фиксации магнитного потока. Эта проблема остаётся пока нерешённой для сверхпроводников наномасштабного размера. Традиционный способ увеличения числа центров пиннинга путём облучения массивных сверхпроводников в пучках ионов высоких энергий (~ 1 ГэВ) [1] является губительным для сверхпроводящих плёнок толщиной несколько сот нанометров. В результате такого воздействия, кристаллическая структура тонкоплёночного сверхпроводника оказывается в значительной мере разрушенной, а его критические параметры значительно пониженными [2, 3]. Облучение с энергиями порядка сотен кэВ не обладает такой разрушительной способностью и может быть использовано для создания центров пиннинга в тонких сверхпроводящих материалах.

В предыдущих работах [4, 5] мы показали эффективность облучения тонких плёнок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) однозарядными ионами переходных металлов с энергией 40 кэВ. Облучение ионами железа с дозами в диапазоне $5 \cdot 10^{11}$ – $3 \cdot 10^{13}$ ион/см² приводит к образованию дефектов в виде отдельных аморфных областей. Об эффективности пиннинга на радиационных дефектах, полученных при облучении с дозой $< 10^{12}$ ион/см², свидетельствует увеличение плотности критического тока и расширение области бездиссипативного протекания транспортного тока при практически неизменной температуре перехода в сверхпроводящее состояние.

В настоящей работе поставлена задача создания и исследования эффективности пиннинга на дефектах дру-

гого типа, а именно заглублённых пузырьках газа или блистерах. Для получения блистеров требуется облучение ионами инертных газов с достаточно высокими дозами ($\sim 10^{17}$ ион/см²) [6]. Попытки модификации ВТСП-материалов потоками ионов инертных газов предпринимались ранее и другими исследовательскими группами, но в большинстве случаев не увенчались успехом. Так в некоторых работах [7, 8] было выявлено уменьшение критической температуры при облучении ионами гелия с энергией от нескольких сотен кэВ до нескольких МэВ при высоких дозах облучения. Мы учитывали эти данные при выборе диапазона доз и энергий ионного облучения, в котором можно ожидать улучшение сверхпроводящих свойств.

В данной работе установлены закономерности формирования радиационных дефектов в сверхпроводящих тонких плёнках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ толщиной 200 и 800 нм по мере увеличения дозы облучения ионами аргона с энергией 40 кэВ от 10^{14} до 10^{17} ион/см². Влияние такого облучения на структуру поверхности образца и его критические параметры отслеживалось с помощью поверхностных зондов и радиоспектроскопических измерений. Выявлены факторы как способствующие пиннингу магнитного потока на образовавшихся в результате облучения дефектах, так и ослабляющие его.

Объекты и методы исследования

Плёнки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ были получены магнетронным распылением исходного вещества на монокристаллическую подложку LaAlO_3 с последующим отжигом в атмосфере кислорода при температуре 820 °С. Все операции

по синтезу плёнок проводились в Институте физики университета Гуттенберга (г. Майнц, Германия). Для наших исследований были выбраны две серии плёнок с толщинами 200 и 800 нм, соответственно. Образцы размером примерно 1.5×2 мм облучались однозарядными ионами аргона с энергией 40 кэВ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в Казанском физико-техническом институте. Облучение проводилось при комнатной температуре при плотности ионного тока не более 5 мкА/см^2 . Доза облучения ионами аргона выбиралась достаточно высокой, что является необходимым условием формирования блистеров, и варьировалась в широком диапазоне 10^{14} – 10^{17} ион/см² для плёнок толщиной 200 нм и 10^{15} – 10^{17} ион/см² для плёнок толщиной 800 нм.

Изучалось влияние облучения на такие сверхпроводящие параметры плёнок, как критическая температура, плотность критического тока и линия необратимости (ЛН) (граница области бездиссипативного протекания транспортного тока). Методы исследования были выбраны с учётом специфики объектов исследования, представляющих собой сверхпроводящие плёнки 2-го рода с вихревой структурой. Сюда входят измерения высокочастотной восприимчивости и микроволнового поглощения (МВП), атомно-силовая микроскопия (АСМ), регистрация профилей магнитного потока сканирующим датчиком Холла. Точки ЛН определялись как значения магнитного поля, при которых исчезал гистерезис МВП, при фиксированных значениях температуры. Измерения МВП проводились на спектрометре фирмы Брукер ВЕР-418S X-диапазона в широком диапазоне температур (от 20 К до T_c) и магнитных полей (до 8 кЭ). Плотность критического тока количественно оценивалась по полю полного проникновения с привлечением теоретической модели Э. Х. Брандта [9]. Для нахождения поля полного проникновения отслеживалась эволюция формы профиля магнитного потока по мере уменьшения внешнего магнитного поля. Профиль магнитного потока регистрировался миниатюрным подвижным датчиком Холла с размером рабочей зоны 0.1×0.15 мм. Температура перехода плёнок в сверхпроводящее состояние T_c определялась по температурной зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости на частоте 20 МГц. Особенности строения и распределения имплантированных дефектов наблюдались с помощью АСМ-микроско-

пической восприимчивости и микроволнового поглощения (МВП), атомно-силовая микроскопия (АСМ), регистрация профилей магнитного потока сканирующим датчиком Холла. Точки ЛН определялись как значения магнитного поля, при которых исчезал гистерезис МВП, при фиксированных значениях температуры. Измерения МВП проводились на спектрометре фирмы Брукер ВЕР-418S X-диапазона в широком диапазоне температур (от 20 К до T_c) и магнитных полей (до 8 кЭ). Плотность критического тока количественно оценивалась по полю полного проникновения с привлечением теоретической модели Э. Х. Брандта [9]. Для нахождения поля полного проникновения отслеживалась эволюция формы профиля магнитного потока по мере уменьшения внешнего магнитного поля. Профиль магнитного потока регистрировался миниатюрным подвижным датчиком Холла с размером рабочей зоны 0.1×0.15 мм. Температура перехода плёнок в сверхпроводящее состояние T_c определялась по температурной зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости на частоте 20 МГц. Особенности строения и распределения имплантированных дефектов наблюдались с помощью АСМ-микроско-

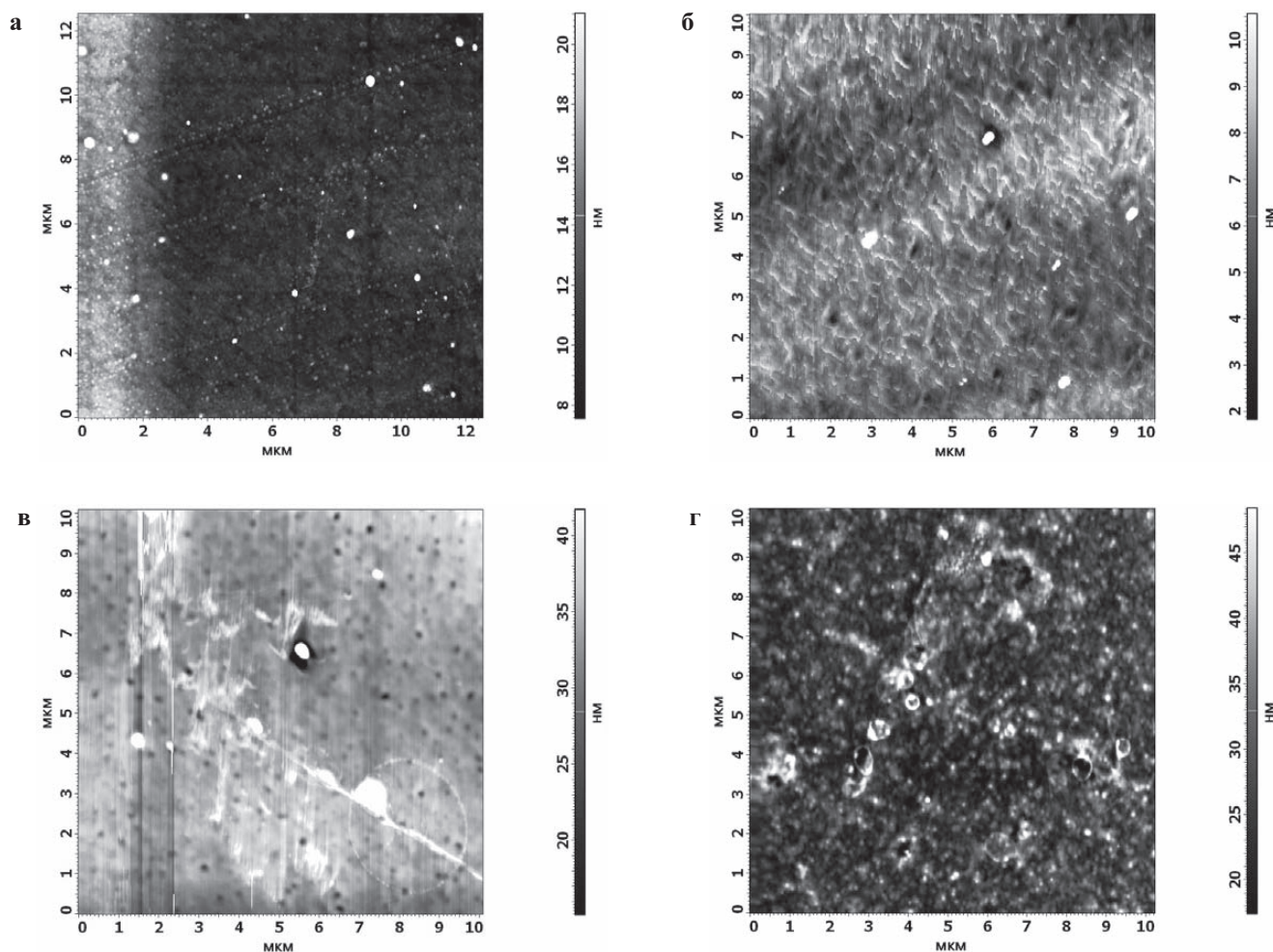


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, облучённых ионами Ar^+ с дозами: 10^{14} (а), 10^{15} (б), 10^{16} (в) и 10^{17} ион/см² (г).

па Solver P-47. Исследование поверхности образцов проводилось в полуконтактном режиме.

Результаты и обсуждение

Критические параметры сверхпроводящих образцов измерялись до и после облучения ионами аргона набором методов, описанных выше. На основании сравнительного анализа мы делали выводы об эффективности облучения однозарядными ионами аргона с энергией 40 кэВ с разными дозами. Как уже было упомянуто, эксперименты по облучению инертными газами проводились на плёнках двух толщин: 200 и 800 нм. Это сделано для того, чтобы учесть влияние толщины плёнки.

Образование дефектов и модификация поверхности

Воздействие облучения на структуру поверхности плёнок контролировалось с помощью АСМ. На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности 200 нм плёнок при различных дозах облучения ионами аргона. Плёнка, облучённая с наименьшей дозой 10^{14} ион/см², имеет достаточно ровную поверхность за исключением отдельных образований, которые предположительно относятся к внешним загрязнениям (отдельные пылинки). С увеличением дозы на порядок (10^{15} ион/см²) образуются дефекты в виде ямок размером порядка 0.2 мкм. По грубым оценкам, глубина образовавшихся ямок составляет более 15 нм. При дальнейшем увеличении дозы концентрация ямок растёт, и максимальное количество дефектов наблюдается при наибольшей из рассматриваемых доз 10^{17} ион/см². Количественные оценки изменения состояния поверхности от дозы облучения сведены в таблицу 1. Видно, что с увеличением дозы поверхность становится более развитой, а концентрация дырок растёт пропорционально дозе облучения.

Метод АСМ использовался также для контроля толщины плёнки. После облучения образцов ионами аргона с разными дозами на образцы наносилась царапина до подложки, и измерялась высота образовавшейся ступеньки. Эти измерения позволили выявить тенденцию к уменьшению толщины плёнки по мере возрастания дозы облучения вследствие распыления ионами аргона.

Таблица 1. Характеристики поверхности образцов после облучения.

Доза облучения (ион/см ²)	Среднеквадратическое отклонение (нм)	Концентрация дырок (см ⁻²)	Толщина плёнки (нм)
0	2.0	0	~170
10^{14}	3.3	0	164
10^{15}	1.8	$\sim 2 \cdot 10^7$	140
10^{16}	4.5	$\sim 1 \cdot 10^8$	103
10^{17}	5.8	$\sim 3 \cdot 10^9$	56

Толщина плёнки до и после облучения с максимальной дозой 10^{17} ион/см² отличается втрое. Уменьшение толщины плёнки является нежелательным, но неизбежным результатом облучения. На основании данных АСМ можно сделать вывод, что наблюдаемые ямки представляют собой пузырьки газа аргона, образовавшиеся в результате облучения, но вышедшие на поверхность из-за сопутствующего распыления плёнки.

Переход в сверхпроводящее состояние

На рис. 2 приведены переходы в сверхпроводящее состояние, определённые по температурной зависимости восприимчивости, для плёнок толщиной 200 нм. T_c необлучённых образцов составила 90 ± 0.5 К. Зависимость критической температуры и ширины сверхпроводящего перехода от дозы облучения ионами аргона отображена в таблице 2. Критическая температура T_c определялась на полувысоте перехода, а ширина перехода оценивалась по формуле $T_c(10\%) - T_c(90\%)$.

Из рис. 2 и таблицы 2 видно, что облучение плёнок толщиной 200 нм ионами аргона с дозами до 10^{15} ион/см² включительно не приводит ни к существенному изменению их T_c , ни к уширению сверхпроводящего перехода. В то же время по мере увеличения дозы от 10^{15} до 10^{17} ион/см² наблюдается постепенное уменьшение T_c образцов (рис. 2). Так при дозе 10^{17} Ar⁺/см² критическая температура на полувысоте перехода существенно уменьшилась и составила 81.7 К, а ширина перехода увеличилась до 16.6 К (для сравнения у необлучённого образца – 2 К). Такие значительные изменения свидетельствуют о сильном разупорядочении структуры облучённого образца. Поэтому в практических целях необходимо ограничиться дозами 10^{16} ион/см², чтобы избежать ухудшения такого сверхпроводящего параметра, как критическая температура.

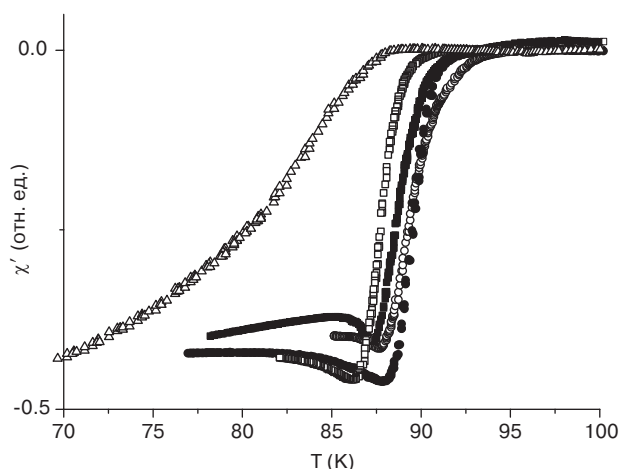


Рис. 2. Температурная зависимость высокочастотной восприимчивости плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ толщиной 200 нм, облучённых ионами аргона с дозами (ион/см²): 0 (○), 10^{14} (●), 10^{15} (■), 10^{16} (□), 10^{17} (Δ).

Таблица 2. Зависимость критической температуры и ширины перехода в сверхпроводящее состояние плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ толщиной 200 нм от дозы облучения ионами аргона.

Доза облучения (ион/см ²)	T_c (K)		ΔT_c (K)	
	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
10^{14}	89.3	89.2	2.2	1.9
10^{15}	89.6	89.0	3.3	2.5
10^{16}	89.4	87.7	2.6	2.1
10^{17}	90.4	81.7	2.6	16.6

В отличие от плёнок толщиной 200 нм, у плёнки толщиной 800 нм критическая температура существенно не изменилась ни для одной из рассматриваемых доз. Средняя критическая температура до и после облучения составила порядка 86.3 К. Подобное поведение критической температуры очевидно связано с меньшей степенью воздействия ионного облучения на структуру более толстого сверхпроводника.

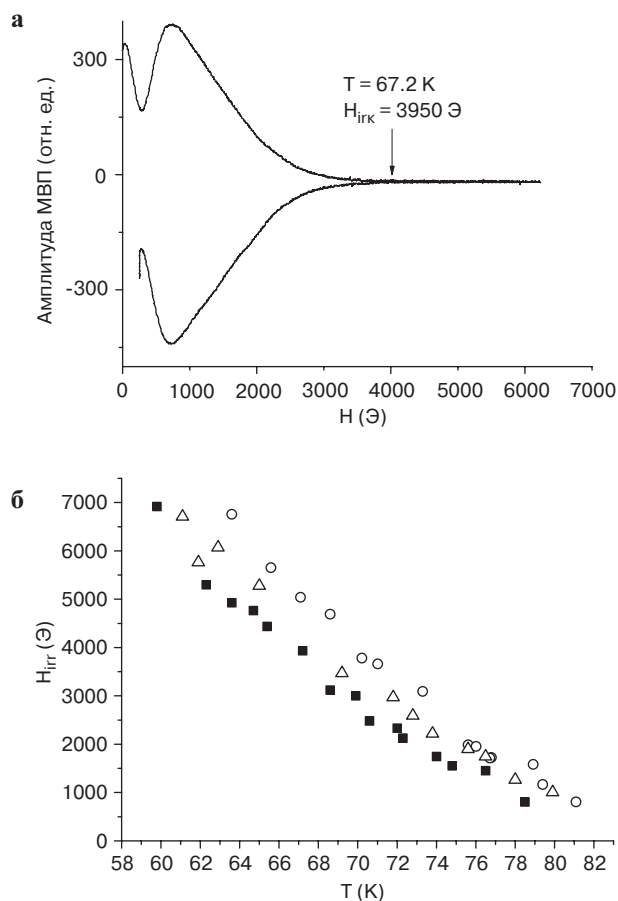


Рис. 3. а Петля гистерезиса МВП необлучённой плёнки толщиной 200 нм при температуре 67.2 К. Стрелка указывает на поле необратимости, которое в данном случае равно 3950 Э. б Линии необратимости плёнок толщиной 200 нм для доз облучения (ион/см²): 0 (■), 10^{15} (○), 10^{17} (△).

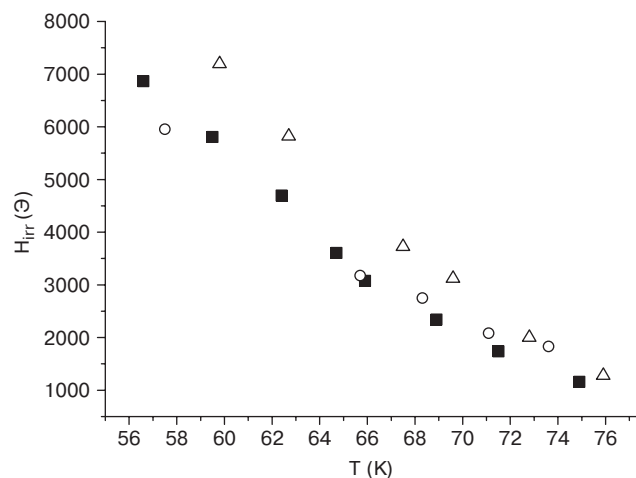


Рис. 4. Линии необратимости плёнок толщиной 800 нм для доз облучения (ион/см²): 0 (■), 10^{15} (○), 10^{17} (△).

Линия необратимости

ЛН магнитных свойств сверхпроводника разделяет области с диссипативным (нулевая плотность критического тока) и бездиссипативным (плотность критического тока отлична от нуля) протеканием транспортного тока. Её можно определить из измерений нерезонансного МВП. На рис. 3а приведена типичная петля гистерезиса МВП, наблюдаемая для необлучённой плёнки толщиной 200 нм. Величина магнитного поля, в котором происходит схлопывание петли и исчезновение гистерезиса, называется полем необратимости H_{irr} . Набор точек $H_{\text{irr}}(T)$, полученных при разных температурах, образует ЛН.

Рис. 3б демонстрирует зависимость положения ЛН, построенной по измерениям МВП, от дозы облучения ионами Ar^+ . Эта зависимость имеет немонотонный характер. По мере увеличения дозы облучения до 10^{15} $\text{Ar}^+/\text{см}^2$ ЛН смещается в область высоких полей и температур. Это означает, что при одинаковых значениях температуры или магнитного поля через облучённый образец может протекать транспортный ток большей плотности, чем через необлучённую плёнку. Такое расширение области бездиссипативного протекания тока является положительным эффектом облучения. При дальнейшем увеличении дозы (10^{16} – 10^{17} $\text{Ar}^+/\text{см}^2$) наблюдается обратное смещение ЛН в область низких магнитных полей и температур. Подобное поведение ЛН связано с уменьшением толщины плёнки вследствие распыления и понижением критической температуры при высоких дозах. Эти эффекты начинают преобладать над усилением пиннинга магнитного потока за счёт возрастания числа дефектов.

Дозовая зависимость положения ЛН для плёнок толщиной 800 нм представлена на рис. 4. Видно, что облучение с максимальной дозой 10^{17} ион/см² приводит к расширению области бездиссипативного протекания транспортного тока. В отличие от плёнок толщиной 200

нм (см. рис. 36), этот положительный эффект облучения проявляется в толстых плёнках в полной мере, благодаря неизменности критической температуры и ослаблению влияния уменьшения толщины плёнок в процессе облучения.

Плотность критического тока

Для оценки плотности критического тока мы использовали связь j_c с полем полного проникновения H^* – минимальной величиной внешнего магнитного поля, при которой вихри достигают центра образца. Зависимость этих двух параметров для случая бесконечно длинной тонкой пластины выведена Э. Х. Брандтом в работе [9] и выражается формулой

$$j_c = H^* \frac{\pi}{2d \ln(2w/d)}, \quad (1)$$

куда, помимо поля полного проникновения и плотности критического тока, входят толщина плёнки d и её ширина w .

Форма профиля магнитного потока (рис. 5) изменяется при уменьшении внешнего магнитного поля от некоторого начального состояния вследствие перераспределения вихрей. В результате того, что сначала образец покидают вихри, расположенные вблизи поверхности образца, изменение профиля также начинается с краёв. Вихри в центре образца остаются на месте до тех пор, пока изменение внешнего магнитного поля не достигнет удвоенного значения поля полного проникновения. В этот момент градиент распределения вихрей равен исходно-

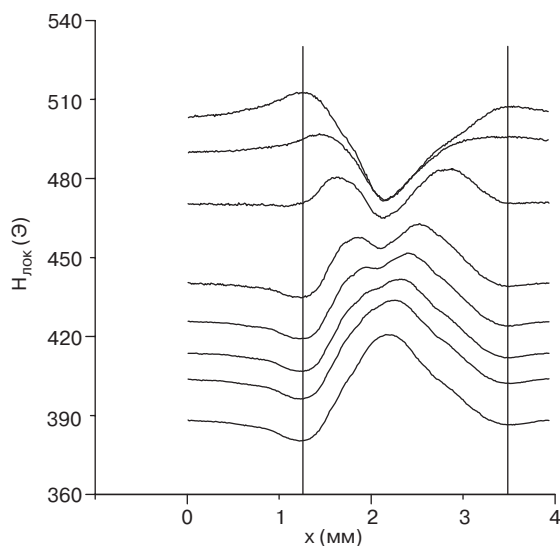


Рис. 5. Изменение формы профиля магнитного потока при уменьшении внешнего магнитного поля от 505 до 405 Э. Профили магнитного потока зарегистрированы подвижным датчиком Холла на необлучённой плёнке толщиной 200 нм.

Таблица 3. Оценки плотности критического тока j_c для облучённых плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ толщиной 200 нм по величине поля полного проникновения H^* , определённого из измерений распределения поля датчиком Холла при уменьшении внешнего поля от 510 до 100 Э. Температура измерений 34 К.

Доза облучения (ион/см ²)	d (нм)	H^* (Э)	j_c (10 ⁵ А/см ²)
0	~170	46	6.4 ± 0.5
10^{14}	164	13	1.8
10^{15}	140	20	3.3
10^{16}	103	18	4
10^{17}	56	11	4.2

му по абсолютной величине, но противоположен ему по знаку. При дальнейшем уменьшении внешнего магнитного поля форма профиля не меняется. Таким образом, наблюдая за динамикой и распределением вихрей, мы экспериментально определяли значения поля полного проникновения.

В таблице 3 представлены значения плотности критического тока, полученные с помощью выражения (1), для облучённых плёнок толщиной 200 нм. Видно, что по мере увеличения дозы облучения, а следовательно и концентрации дефектов, плотность критического тока также растёт. Подобная тенденция свидетельствует о том, что образовавшиеся дефекты в виде ямок эффективно удерживают нити магнитного потока. Абсолютное значение плотности критического тока образцов, облучённых с любой из рассматриваемых доз, все-таки меньше, чем плотность критического тока необлучённого образца. Этот факт можно объяснить конкуренцией двух процессов – уменьшением толщины плёнки вследствие её распыления ионами аргона и увеличения пиннинга за счёт роста числа центров пиннинга. Суммарный эффект роста концентрации ямок и уменьшения толщины плёнки приводит к тому, что при 34 К j_c облучённых образцов толщиной 200 нм меньше, чем j_c необлучённых образцов. Положительный эффект образования дефектов проявляется в полной мере при высоких T , когда линия необратимости сдвигается вверх по T и H , расширяя область бездиссипативного протекания тока.

Что же касается плотности критического тока плёнок толщиной 800 нм, то для доз облучения 10^{15} и 10^{16} ион/см² существенного изменения j_c не наблюдается, в то время как у образца, облучённого ионами аргона с дозой 10^{17} ион/см², плотность критического тока увеличилась с $2.2 \cdot 10^5$ до $3.2 \cdot 10^5$ А/см². При переходе к более толстым плёнкам негативное влияние уменьшения толщины плёнки ослабляется, и как результат параметры плёнок улучшаются. Относительно слабая зависимость плотности критического тока от дозы облучения свидетельствует о том, что с ростом толщины плёнки уменьшается эффективность центров пиннинга. Это объясняется тем, что отношение глубины ямок, образовавшихся

в результате облучения, к толщине образца стало значительно меньше по сравнению с плёнками толщиной 200 нм.

Для увеличения плотности критического тока необходимо учитывать ещё один важный параметр – глубину залегания дефектов, который можно варьировать выбором типа и энергии бомбардирующего иона. Чтобы дефекты формировались на большей глубине, необходимо использовать для облучения ионы с большой энергией.

Заключение

Облучение плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ионами аргона с энергией 40 кэВ приводит к образованию центров пиннинга в виде ямок при дозе облучения 10^{15} ион/см² и выше. Предположительно, наблюдаемые с помощью АСМ ямки – это пузырьки газа, вышедшие на поверхность в результате распыления плёнки ионами аргона. Концентрация радиационных дефектов растёт с увеличением дозы облучения, что, в свою очередь, приводит к росту плотности критического тока. Проявиться в полной мере положительному эффекту облучения мешает сопутствующее облучению распыление плёнки. Негативный эффект уменьшения толщины плёнки значительно слабее в плёнках толщиной 800 нм. Увеличение толщины плёнок позволяет добиться таких положительных результатов, как неизменность критической температуры при всех дозах облучения и сдвиг линии необратимости в область более высоких полей и температур. Если использовать плёнки толщиной, существенно превышающей глубину залегания радиационных дефектов, то эффективность пиннинга вихрей на них заметно ослабляется, и рост плотности критического тока с облучением также становится незначительным. Очевидно, что толщина плёнки должна быть сравнима с глубиной образования дефектов. На основании исследований можно сделать вывод, что для плёнок толщиной 200 нм оптимальные критические параметры достигаются при дозе облучения 10^{16}

ион/см², в то время как для плёнок толщиной 800 нм – при дозе 10^{17} ион/см². Для улучшения критических параметров сверхпроводящих плёнок необходимо учитывать ряд факторов, среди которых распыление плёнки и деградация сверхпроводника с возрастанием дозы облучения, соотношение глубины залегания дефектов и толщины плёнки, размеры и концентрация образующихся в результате облучения дефектов.

Опираясь на полученный опыт и анализируя выявленные закономерности, мы запланировали облучение плёнок толщиной 200 нм трёхвалентными ионами фосфора с энергией 120 кэВ. Ионное облучение с такими энергиями проникает в материал на глубину примерно 160 нм, что составляет практически всю толщину образца. Необходимость использования трёхвалентных ионов обусловлена тем, что ускоритель ИЛУ-3 не может разогнать одновалентные ионы до энергий более 45 кэВ. Есть основания надеяться, что облучение ВТСП-плёнок ионами с энергией 160 кэВ позволит получить более заглублённые дефекты и значительно улучшить сверхпроводящие параметры наших образцов.

Литература

1. Civalé L.: Supercond. Sci. Technol. **10**, 11 (1997)
2. Wiesner J., Traeholt C., Wen J.-G., Znadbergen H.-W., Wirth G., Fuess H.: Physica C **268**, 161 (1996)
3. Huang D.X., Sasaki Y., Okayasu S., Aruga T., Hojou K., Ikuhara Y.: Phys. Rev. B **57**, 13907 (1998)
4. Panarina N., Bukharaev A., Talanov Yu., Petukhov V., Gumarov G., Validov A., Khasanov R.: Physica C **467**, 85–90 (2007)
5. Бухараев А.А., Валидов А.А., Гумаров Г.Г., Панарина Н.Ю., Петухов В.Ю., Таланов Ю.И., Хасанов Р.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2006. Ежегодник, с. 148–153. Казань; ФизтехПресс 2007.
6. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В.: УФН **135**, 671–691 (1981)
7. Vadlamannati S., England P., Stoffel N.G., Findikoglu A., Li Q., Venkatesan T., McLean W.L.: Phys. Rev. B **43**, 5290–5295 (1991)
8. Елесин В.Ф., Руднев И.А.: Сверхпроводимость: физика, химия, техника **4**, 2055–2071 (1991)
9. Brandt E.H.: Phys. Rev. B **54**, 4246 (1996)

Оптимальные условия наблюдения сигналов долгоживущего фотонного эха в примесных нанокристаллах

Д. Д. Власова, А. А. Калачёв

Лаборатория нелинейной оптики

Рассмотрены особенности формирования сигналов долгоживущего фотонного эха (ДФЭ) в диэлектрических нанокристаллах, активированных ионами редкоземельных металлов. Показано, что для наблюдения сигналов ДФЭ в примесных нанокристаллах оптимальной ситуацией является отсутствие резонанса между колебательными модами наноматрицы и электронными переходами примесного иона, дающими вклад в спин-фононную релаксацию.

Введение

Исследование особенностей формирования сигналов фотонного эха в примесных нанокристаллах представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Уменьшение размера кристаллов до нанометрового диапазона приводит к значительному изменению фононного спектра, возрастанию роли поверхности и окружающей среды в динамике возбуждённых состояний примесей, что существенным образом сказывается на оптических свойствах наночастиц. Фотонное эхо может служить удобным инструментом оптической когерентной спектроскопии примесных нанокристаллов, использующим примеси в качестве спектроскопических зондов для исследования динамических процессов. С этой точки зрения особый интерес представляют диэлектрические нанокристаллы, активированные ионами редкоземельных металлов (см. обзор [1]), которые имеют широкий спектр применения в лазерной технике и активно изучаются в связи с тем, что являются перспективными носителями информации в устройствах оптической фазовой памяти [2]. В этих кристаллах при температурах жидкого гелия можно наблюдать сигналы долгоживущего фотонного эха (ДФЭ), возникающие благодаря тому, что информация о воздействии возбуждающих лазерных импульсов хранится в виде неравновесной населённости сверхтонких подуровней основного электронного состояния примесных ионов, время жизни которой может существенно превышать время жизни возбуждённого оптического уровня. Поскольку скорость релаксации на сверхтонких переходах, определяемая спин-фононным взаимодействием, может существенно измениться при переходе от массивного образца к нанокристаллическому, возникает задача определения условий возбуждения эхо-сигналов, при которых эта скорость будет минимальной.

ДФЭ

ДФЭ представляет собой оптический когерентный отклик резонансной среды на воздействие трёх и более возбуждающих лазерных импульсов. Особенностью этого отклика является его наблюдение в условиях, когда временной интервал между первой парой импульсов, формирующих неравновесную решётку населённости, и третьим (считывающим) импульсами превышает время жизни возбуждённого оптического уровня. Такая ситуация возможна, если информация о воздействии первых двух импульсов переносится в процессе релаксации возбуждённого состояния на долгоживущие подуровни (физика формирования сигналов ДФЭ подробно рассмотрена в книгах [2–4]). Подходящими средами являются диэлектрические кристаллы, активированные некрамерсовыми редкоземельными ионами [5], такие как $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$. В таких средах записанная информация хранится в виде неравновесной населённости сверхтонких подуровней основного синглетного электронного состояния примесных ионов, время жизни которой при низких температурах может достигать 13 ч [6]. Так, например, в кристалле $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ сигналы ДФЭ генерируются на переходе между основным штарковским подуровнем $^3\text{H}_4(0)$ мультиплета $^3\text{H}_4(4f^2)$ и одним из возбуждённых электронных уровней, например, $^3\text{P}_0(4f^2)$ ($\lambda = 477.7$ нм) иона Pr^{3+} , при температурах жидкого гелия. В отсутствие внешнего магнитного поля каждый электронный уровень расщепляется на три двукратно вырожденных сверхтонких подуровня. Информация о воздействии первых двух лазерных импульсов сохраняется в виде неравновесной населённости сверхтонких подуровней основного электронного состояния $^3\text{H}_4(0)$, разделённых частотными интервалами 8.47 и 16.7 МГц.

Скорости спин-фононной релаксации, обусловленной прямыми однофононными процессами и двухфононными

ми процессами Рамана и Орбаха-Аминова, рассчитываются по теории возмущений [7]. В частности, для упомянутого выше кристалла $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ подробный анализ приведён в работе [8]. Поскольку частоты свертонких переходов существенно меньше характерной частоты фононов, прямыми однофононными процессами можно пренебречь, а вклад двухфононных процессов записать следующим образом:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{m \rightarrow m'} = \frac{\pi}{4M^2\nu^4} \int_0^{\omega_p} d\omega \omega^2 g^2(\omega) \times \left| \sum_{k,l,k',l',n} \frac{\langle 0m | V_{kl} | 1n \rangle \langle 1n | V_{k'l'} | 0m' \rangle}{\hbar(\omega - \Delta + i\Gamma/2)} \right|^2 \times \text{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \quad (1)$$

где m и n – индексы, нумерующие свертонкие подуровни основного и первого возбуждённого электронных уровней, соответственно (вышележащими электронными уровнями пренебрегаем); Δ – частота перехода между данными электронными уровнями, которая предполагается меньше частоты Дебая (характерные значения Δ порядка 10–100 см^{-1}); M – масса кристалла; ν – средняя скорость звука; V_{kl} – операторы спин-фононного взаимодействия,

$$\Gamma = \frac{\pi\Delta}{M\nu^2\hbar} \left| \sum_{kl} \langle 0 | V_{kl} | 1 \rangle \right|^2 g(\Delta) \frac{\exp(\hbar\Delta/kT)}{\exp(\hbar\Delta/kT) - 1}$$

– спектральная ширина возбуждённого уровня, $g(\omega)$ – спектральная плотность фононных мод. Нерезонансная часть интеграла, определяемая частотами фононов ω существенно отличающимися от Δ , описывает вклад рамановского процесса, а резонансная – вклад процесса Орбаха-Аминова. Стандартный расчёт для массивного кристалла предполагает использование модели Дебая, согласно которой

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{\nu^3}, \quad (2)$$

где V – объём кристалла. В этом случае под знаком интеграла в формуле (1) получаем ω^6 , что приводит к характерной T^7 -зависимости скорости релаксации за счёт рамановских процессов от температуры (при температурах значительно меньших температуры Дебая). Скорость релаксации за счёт резонансного рассеяния фононов получается в этом случае пропорциональной величине $[\exp(\hbar\Delta/kT) - 1]^{-1}$, так что в итоге имеем следующую зависимость от температуры:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{m \rightarrow m'} \propto a_{mm'} \exp(-\hbar\Delta/kT) + b_{mm'} T^7,$$

где $a_{mm'}$ и $b_{mm'}$ вычисляются по формуле (1).

ДФЭ в примесных нанокристаллах

При переходе от массивных кристаллов к наноразмерным кристаллам происходит изменение вида и границ фононного спектра. Во-первых, акустические фононные моды становятся дискретными, а во-вторых, фононный спектр ограничивается некоторой минимальной частотой. Так, сферическая наночастица диаметром d не может поддерживать внутренние колебания с частотами меньше $2\pi\nu/d$, где ν – скорость звука в макроскопической объёмной среде. Таким образом, для каждой наночастицы существует минимальная размерно-квантованная колебательная частота $\omega_{\min}$, ниже которой плотность колебательных состояний равна нулю, в то время как в области собственных частот колебаний плотность состояний повышается по сравнению с объёмным кристаллом. С точки зрения примесного центра нанокристалл представляет собой акустический резонатор, существенно меняющий динамику электрон-фононного взаимодействия [9].

В работе [10] было экспериментально показано, что если частота электронного перехода оказывается меньше $\omega_{\min}$ (при переходе от микро- к наноразмерам), то скорость энергетической релаксации на этом переходе резко уменьшается, что связано с уменьшением вероятности прямых однофононных переходов между этими состояниями. Отсюда следует, что если данный электронный переход вовлечён в двухфононные процессы рассеяния, рассмотренные в предыдущем разделе, то скорость релаксации на свертонких переходах также должна уменьшиться.

Рассмотрим особенности релаксации за счёт двухфононных процессов рассеяния в том случае, когда функция $g(\omega)$ отличается от дебаевской. Предположим, для простоты, что нанокристалл достаточно мал и частотные интервалы между колебательными модами сравнимы с величиной Δ . В этом случае можно ограничиться рассмотрением взаимодействия примесных частиц лишь с одной основной колебательной модой частотой $\omega_{\min}$ и шириной $\gamma \ll \omega_{\min}$, так что

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_{\min})^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (3)$$

Поскольку $\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \sim 10^5 \text{ см/с}$, для частиц размером несколько нанометров имеем $\omega_{\min} < \Delta$. Для процессов резонансного двухфононного рассеяния из формулы (1) получаем, что отношение скоростей процесса Орбаха-Аминова в нанокристалле и объёмном макроскопическом образце равно

$$\frac{\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{res}}^{\text{nano}}}{\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{res}}^{\text{macro}}} = \frac{g_{\text{nano}}(\Delta) V_{\text{macro}}}{g_{\text{macro}}(\Delta) V_{\text{nano}}},$$

где функции $g_{\text{macro}}(\omega)$ и $g_{\text{nano}}(\omega)$ задаются формулами (2) и (3), соответственно. Если $|\omega_{\min} - \Delta| > \gamma$, то

$$\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{res}}^{\text{nano}} = \frac{1}{24\pi^2} \left(\frac{\gamma}{\Delta} \right) \left(\frac{\lambda^3}{V_{\text{nano}}} \right) \left(\frac{\omega_{\min}}{\Delta} \right)^3, \quad (4)$$

где $\lambda = 2\pi\nu/\omega_{\min}$. Следовательно, поскольку $\gamma \ll \Delta$, $\lambda^3 \sim V_{\text{nano}}$ и $\omega_{\min} \leq \Delta$, в отсутствии резонанса между колебательной модой и частотой электронного перехода скорость релаксации за счёт процесса Орбаха-Аминова существенно уменьшается. Кроме того, температурная зависимость резонансного вклада (в рассматриваемой области $kT \ll \hbar\Delta$) не зависит от размеров образца.

Отметим, что в случае точного резонанса, когда $\omega_{\min} = \Delta$, и “плохого” резонатора, когда $\gamma \gg \Gamma/\hbar$, будем иметь

$$\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{res}}^{\text{nano}} = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{\Delta}{\gamma} \right) \left(\frac{\lambda^3}{V_{\text{nano}}} \right),$$

т.е. скорость двухфононных переходов возрастает пропорционально добротности нанорезонатора, что аналогично известному в оптике эффекту Парселла.

Для процессов нерезонансного двухфононного рассеяния аналогичным образом получаем

$$\frac{1}{T_1} \Big|_{\text{no res}}^{\text{nano}} = \frac{1}{\pi^3 576(6!)} \left(\frac{\omega_{\min}}{\gamma} \right) \left(\frac{\lambda^3}{V_{\text{nano}}} \right)^2 \times \left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{kT} \right)^7 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\min}}{2kT} \right). \quad (5)$$

Согласно формуле (5), если $(\omega_{\min}/\gamma)(\lambda^3/V)^2 < 4.3 \cdot 10^3$, то скорость релаксации за счёт рамановских процессов уменьшается в отсутствии резонанса между колебательной модой и частотой электронного перехода при любом значении $\hbar\omega_{\min}/kT$. Кроме того, в области $\hbar\omega_{\min}/kT > 5$ зависимость нерезонансного вклада от температуры принимает вид $\exp(-\hbar\omega_{\min}/kT)$, характерный для резонансного вклада. Последний вывод согласуется с экспериментальными данными [11].

Заключение

Время оптической фазовой памяти в режиме ДФЭ определяется скоростью релаксации неравновесной населённости сверхтонких подуровней основного электронного состояния примесных ионов в диэлектрических нанокристаллах, которая существенным образом зависит от спектра фононных мод. В настоящей работе рассмотрен случай, когда основную роль в релаксации играют двухфононные процессы Рамана и Орбаха-Аминова. Если частота электронного перехода, с участием которого осуществляются процессы двухфононного рассеяния, отличается от частот ближайших колебательных мод, т.е. попадает в свободную спектральную зону наночастицы, играющей роль резонатора, то скорость релаксации может значительно уменьшиться по сравнению с величиной, характерной для макроскопического объёмного кристалла. Здесь следует отметить, что данный вывод справедлив, если пренебречь взаимодействием примесного иона с окружающей нанокристалл средой. Последнее может существенным образом увеличить спектральную ширину колебательной моды [12] и скорость спин-фононной релаксации. Однако, в любом случае, полученные результаты позволяют сделать вывод, что для наблюдения сигналов ДФЭ в примесных нанокристаллах оптимальной ситуацией является отсутствие резонанса между колебательными модами наноматрицы и электронными переходами примесного иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-16169, 07-02-00883, 08-02-00032), Фонда содействия отечественной науке, а также Программ Президиума РАН “Квантовая макрофизика” и ОФН РАН “Оптическая спектроскопия и стандарты частоты” и “Когерентные акустические поля и сигналы”.

Литература

1. Феофилов С.П.: ФТТ **44**, 1348–1355 (2002)
2. Калачёв А.А., Самарцев В.В.: Когерентные явления в оптике. Казань: КГУ 2003. 281 с.
3. Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Хабибуллин Б.М.: Импульсная оптическая и акустическая когерентная спектроскопия. М.: Наука 1988. 250 с.
4. Ахмедиев Н.Н., Самарцев В.В. в: Новые физические методы оптической обработки информации, с. 326–359. М.: Наука 1990.
5. Macfarlane R.M.: J. Luminescence **100**, 1–20 (2002)
6. Babbitt W.R., Mossberg T.: Opt. Commun. **65**, 185–188 (1988)
7. Orbach R.: Proc. R. Soc. London Ser. A **264**, 458 (1961)
8. Shelby R.M., Macfarlane R.M., Yannoni C.S.: Phys. Rev. B **21**, 5004 (1980)
9. Simon D.T., Geller M.R.: Phys. Rev. B **64**, 115412 (1999)
10. Yang H.S., Hong K.S., Feofilov S.P., Tissue B.M., Meltzer R.S., Dennis W.M.: J. Luminescence **83-84**, 139–145 (1999)
11. Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A., Zakharchenya R.I., Sun Y., Jang K.W., Meltzer R.S.: Phys. Rev. B **54**, R3690 (1996)
12. Patton K.R., Geller M.R.: arXiv:cond-mat/0202325.

Эхо-спектроскопия алюмо-иттриевого граната с высоким содержанием ионов тулия

В. А. Зуйков, А. А. Калачёв, К. Р. Каримуллин, В. В. Самарцев

Лаборатория нелинейной оптики

Представлены результаты оптической эхо-спектроскопии кристалла алюмо-иттриевого граната, допированного ионами тулия. Эксперименты выполнены на установке “оптический эхо-процессор”, созданной силами лаборатории нелинейной оптики КФТИ КазНЦ РАН. За счёт применения высокочувствительного метода детектирования – счёта фотонов, впервые удалось зарегистрировать чрезвычайно слабые эхо-сигналы в образце с очень высокой (10 ат.%) концентрацией примесных ионов. Исследованы сигналы первичного, стимулированного и аккумулярованного фотонного эха на переходе ${}^3\text{H}_6(1) \rightarrow {}^3\text{H}_4(1)$ ионов Tm^{3+} в матрице $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). На основе анализа неэкспоненциальной кривой спада сигнала первичного эха определено время фазовой памяти $T_M = 0.75$ мкс. По кривой спада стимулированного (долгоживущего) эха определены значения: времени жизни возбуждённого состояния $T_1({}^3\text{H}_4) = 600$ мкс и времени жизни промежуточного метастабильного уровня $T_1({}^3\text{F}_4) = 30$ мс. Проведено исследование зависимости интенсивности эхо-сигнала (аккумулярованного эха) от количества возбуждающих импульсных пар. Показана возможность использования кристаллов с высоким содержанием примесных ионов в качестве активных сред для многоканальной записи данных с кодовым разделением каналов в схемах оптической когерентной обработки информации.

Введение

Кристаллы, допированные редкоземельными ионами (обычно трёхзарядными), находят широкое применение в современной науке и технике [1]. Актуальные исследования в данной области связаны с поиском активных сред для лазеров ультрафиолетового диапазона, оптических сцинтилляторов и преобразователей излучения [2]. Благодаря особенностям спектральной динамики, в частности, уникально большим временам фазовой релаксации некоторых переходов, примесные кристаллы уже используются в качестве носителей информации в оптических запоминающих устройствах и процессорах (например, технология $\text{S}^2\text{-CHIP}$ процессоров [3]). Метод фотонного эха [4] используется в когерентной оптической спектроскопии для исследования различных резонансных сред, среди которых особый интерес как раз и представляют кристаллы с примесью ионов редких земель.

Алюмо-иттриевый гранат, допированный ионами Tm^{3+} (YAG:Tm), принято относить к числу наиболее перспективных носителей информации в оптических эхо-процессорах [5, 6]. Прежде всего, это обусловлено тем, что длина волны энергетического перехода ${}^3\text{H}_6(1) \rightarrow {}^3\text{H}_4(1)$ иона тулия в матрице граната совпадает с длиной волны генерации как титан-сапфирового лазера (793 нм), так и миниатюрных доступных диодных лазеров. Кроме того, наличие метастабильного уровня ${}^3\text{F}_4$ с временем жизни 10 мс [7] и сверхтонких подуровней основного состояния, имеющих в присутствии слабого внешнего магнитного поля времена жизни порядка 30 с [8] даёт возможность использовать эту среду в устройствах длительного хранения информации. И, наконец, ионы тулия обладают очень малой однородной шириной линии оптическо-

го перехода, что также говорит о большой “ёмкости памяти”, которая определяется отношением неоднородной ширины линии к однородной ширине (либо отношением времени жизни возбуждённого состояния рабочего перехода к времени фазовой памяти).

Несмотря на то, что практически все известные эксперименты по эхо-спектроскопии YAG:Tm производились над кристаллами с содержанием ионов Tm^{3+} $C = 0.1 \div 0.5$ ат.%. (см., например, [7, 8]), в некоторых случаях высокая концентрация тулия также может оказаться полезной. Одно из очевидных преимуществ высококонцентрированных кристаллов состоит в достижении большой оптической плотности, что особенно важно при работе с тонкими образцами и плёнками. Помимо этого, с ростом концентрации примесных ионов сокращается время фазовой релаксации, что позволяет увеличить плотность записи данных в схемах оптической обработки информации. Одна из возможностей оптимизации состоит в использовании многоканальной записи информации с кодовым разделением каналов на основе фотонного эха [9, 10]. Увеличение плотности записи в данном случае будет означать увеличение числа каналов одновременной записи информации, то есть “уплотнение” импульсных пар в многоимпульсной последовательности, содержащей какие-либо данные.

Экспериментальная установка

Эхо-спектроскопия примесного кристалла граната с тулием была произведена на экспериментальной установке “оптический эхо-процессор” [11]. Установка создана на базе лаборатории нелинейной оптики КФТИ КазНЦ РАН и предназначена для проведения многоплановых

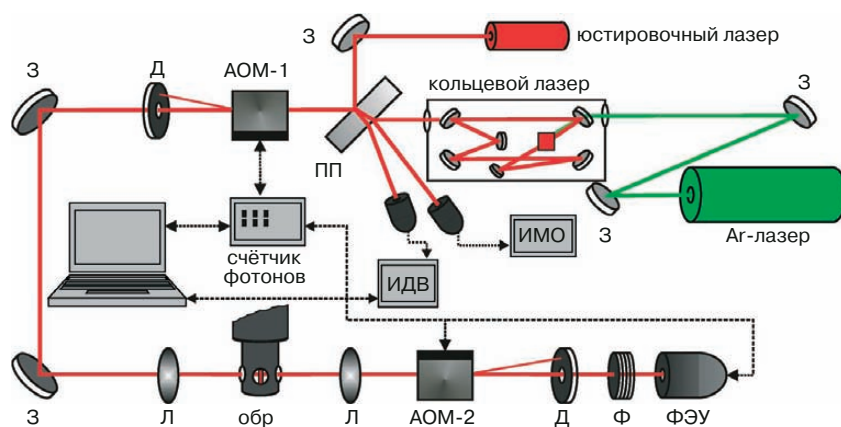


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки “оптический эхо-процессор”. З – зеркало со 100%-отражением; ПП – полупрозрачная пластина; Л – линза; Д – диафрагма; Ф – блок ослабителей (светофильтров); ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; АОМ – акустооптический модулятор; ИМО – измеритель мощности излучения; ИДВ – спектрометр длин волн; обр – образец в оптическом криостате.

исследований в области фотонной эхо-спектроскопии и когерентной оптической обработки информации. Отличительной особенностью данной установки является использование схемы детектирования оптических сигналов в режиме счёта фотонов. Использование такого высокочувствительного метода регистрации дало возможность исследовать чрезвычайно слабые сигналы фотонного эха. Впервые была произведена эхо-спектроскопия образца с очень высоким (по сравнению с обычным) содержанием примесных ионов.

Схема установки представлена на рис. 1. Основным её элементом является непрерывный одночастотный кольцевой титан-сапфировый лазер TIS-SF-07 (Техноскан, Новосибирск), накачиваемый аргоновым лазером Ar-5.5-150 (Инверсия, Новосибирск). Диапазон перестройки лазера составляет $750 \div 950$ нм, выходная мощность на длине волны 800 нм – 1 Вт, спектральная ширина линии излучения – 2 МГц. Последовательность возбуждающих импульсов формируется акустооптическим модулятором АОМ1. Мощность импульса на образце в криостате со-

ставляет 50 мВт. Фотонное эхо излучается в коллинеарной геометрии (в направлении действия возбуждающих импульсов) и проходит через второй акустооптический модулятор. АОМ2 служит для “выделения” эхо-сигналов и предохранения регистрирующего фотоэлектронного умножителя от засветки мощными возбуждающими импульсами. Регистрация сигналов фотонного эха производилась ФЭУ-79. Специально разработанная система управления и регистрации эхо-сигналов “Счётчик фотонов” (КГУ, Казань) [12], выполненная в едином портативном блоке, измеряет эхо-сигналы как в режиме счёта одиночных эхо-фотонов, так и в режиме накопления сигнала с частотой повторения 1 кГц. Система управления, совмещённая со счётчиком, задаёт необходимые длительности возбуждающих импульсов и временные интервалы между ними, а также временные параметры регистрации эхо-сигналов и число накоплений.

В наших экспериментах был исследован кристалл YAG:Tm с концентрацией примесных ионов тулия, равной 10 ат.%, толщиной 250 мкм. О спектроскопии этого кристалла сообщалось ранее [13], однако сигнал фотонного эха был настолько слабым, что его не удавалось детектировать в обычной схеме эхо-спектрометра на основе лазера на красителе. Кристалл находился в оптическом криостате, в жидком гелии, при температуре 1.8 К. Структура энергетических уровней ионов тулия в матрице граната [14, 15] представлена на рис. 2. Сигналы первичного, стимулированного и аккумулярованного эха возбуждались на длине волны 793.15 нм на переходе ${}^3\text{H}_6(1) \rightarrow {}^3\text{H}_4(1)$. Поскольку ядерный спин ионов тулия равен 1/2, то сверхтонкое расщепление обусловленное псевдоквадрольным взаимодействием отсутствует, а сверхтонкие подуровни вырождены в нулевом внешнем магнитном поле. В связи с этим, сигналы долгоживущего стимулированного фотонного эха (ДСФЭ) в отсутствие магнитного поля могут формироваться только на метастабильных уровнях ${}^3\text{F}_4$ (5556 см^{-1}) и ${}^3\text{H}_5$ (8530 см^{-1}).

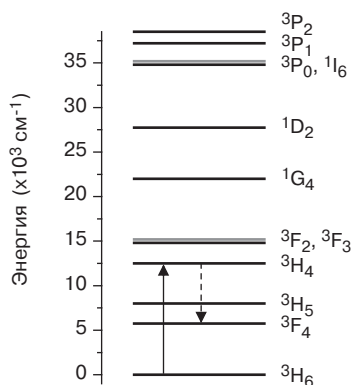


Рис. 2. Структура энергетических уровней ионов тулия в матрице алюмо-иттриевого граната. Стрелками отмечены: рабочий переход ${}^3\text{H}_6(1) \rightarrow {}^3\text{H}_4(1)$ (вверх); релаксация на метастабильный уровень ${}^3\text{F}_4$ (вниз).

Результаты и их обсуждение

Были исследованы зависимости интенсивности сигналов первичного (рис. 3) и стимулированного эха (рис. 4) от временных интервалов между импульсами, а также зависимость интенсивности накопленного фотонного эха (рис. 5) от числа возбуждающих пар импульсов [16].

Анализ кривой спада первичного фотонного эха показывает, что спад является неэкспоненциальным и не может быть описан обычным экспоненциальным законом $I(t_{12}) \sim \exp(-4t_{12}/T_2)$, где T_2 – время фазовой релаксации, I – интенсивность эхо-сигналов, а t_{12} – временной интервал между первым и вторым импульсами. Похожий неэкспоненциальный спад наблюдался ранее для слабоконцентрированного YAG:Tm [7]; он объяснялся на основе модели спектральной диффузии, объясненной случайными флуктуациям локального поля из-за флип-флоп переворотов ядерных спинов алюминия. Такая кривая может быть описана формулой $I(t_{12}) \sim \exp[-(4t_{12}/T_M)^x]$, впервые предложенной Мимсом [17] для аналогичной ситуации в электронном спиновом резонансе. Здесь T_M – время фазовой памяти, а x – показатель экспоненты, который зависит от особенностей динамики ядерных спинов. Причём T_M в точности равно T_2 , если $x = 1$, то есть, если спад экспоненциальный. Для YAG с низким содержанием ионов тулия ($C = 0.17$ ат.%) в нулевом магнитном поле $T_M = 75$ мкс и $x = 1.5$ [7]. Помимо процессов кросс-релаксации тулий-алюминий, существуют процессы флип-флоп переворотов спинов тулия, которые становятся более интенсивными с ростом концентрации примесных ионов. Исходя из этого, время фазовой памяти должно уменьшаться с ростом содержания тулия. В нашем кристалле, содержащем 10 ат.% примесных ионов тулия, спад описывается уравнением Мимса со следующими параметрами: $T_M = 0.75$ мкс и $x = 1.07$ (сплошная

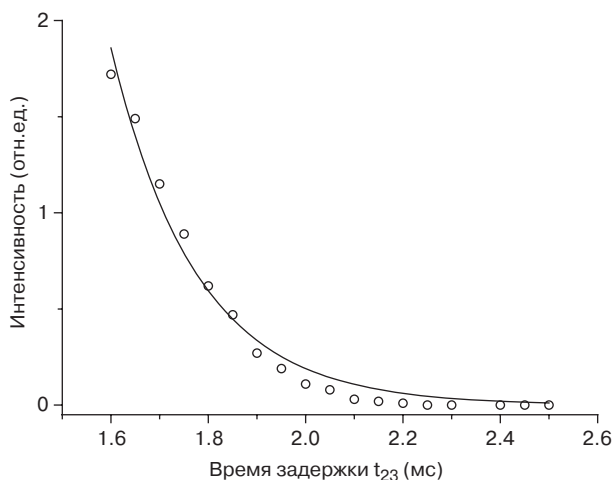


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигналов первичного фотонного эха (○) от величины задержки между первым и вторым возбуждающими импульсами и аппроксимация этой зависимости функцией $I(t_{12}) = A \exp[-(4t_{12}/T_M)^x]$, где $T_M = 0.75$ мкс и $x = 1.07$ (сплошная линия).

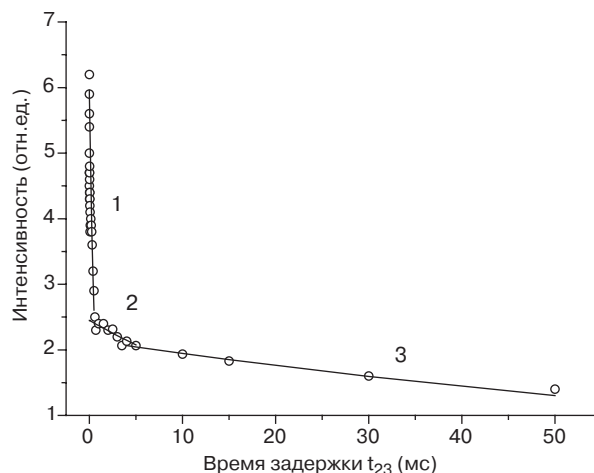


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигналов стимулированного фотонного эха (○) от величины задержки между вторым и третьим возбуждающими импульсами и аппроксимация этой зависимости тремя функциями $I(t_{23}) = B \exp(-2t_{23}/T_1(i))$, где $i = 1, 2$ и 3 ; $T_1(1) = 600$ мкс, $T_1(2) = 30$ мс и $T_1(3) = 100$ мс (сплошные линии 1–3).

линия на рис. 3). Данные параметры сильно зависят от процедуры фитирования и её начальных значений. Более точные значения указанных величин будут определены после дополнительных измерений.

Рассмотрим кривую спада стимулированного фотонного эха, изображённую на рис. 4. Видно, что кривая имеет два излома (отметим, что наличие изломов – один из признаков формирования в образце ДСФЭ [4]). Экспериментальные данные были аппроксимированы тремя экспоненциальными зависимостями (сплошные линии 1–3) с характеристическими временами спада: 600 мкс, 30 мс и 100 мс. Первое время спада – это время жизни возбуждённого состояния $^3\text{H}_4(1)$ рассматриваемого перехода, оно хорошо согласуется со значением 590 мкс, наблюдавшимся в работе [18]. Второе характеристическое время отражает время жизни метастабильного уров-

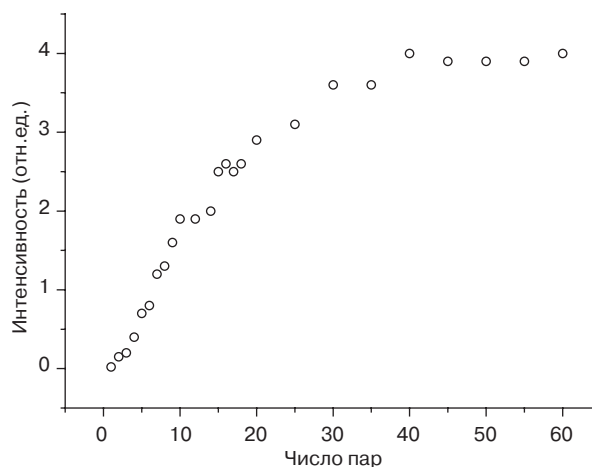


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигналов накопленного фотонного эха от числа возбуждающих импульсных пар.

ня ${}^3F_4$, который заселяется, благодаря быстрому переходу электронной плотности (спаду), из возбуждённого состояния. Значение 30 мс, полученное в нашем эксперименте, совпадает с данными других авторов [7, 18], где подобный спад характеризуется временем 10–12 мс. Третий, самый долгий спад соответствует энергетическому сдвигу, обязанному взаимодействию ядерных спинов тулия и алюминия матрицы [18] и хорошо соответствует значению времени спада 90 мс, полученному в данной работе.

Зависимость интенсивности аккумулированного фотонного эха от числа подаваемых на образец импульсных пар представлена на рис. 5. Наблюдаемый эффект аккумулирования, по сравнению с интенсивностью эхосигнала от одиночной пары (стимулированного эха), равен 200. Это соответствует некогерентному сложению сигналов стимулированного эха, генерируемых различными импульсными парами, из-за нестабильности линии задержки [19].

Заключение

Использование метода регистрации оптических сигналов на основе счёта фотонов, обладающего высокой чувствительностью, дало возможность исследовать высококонцентрированный примесный кристалл алюмо-иттриевого граната. Установлено, что в случае кристалла граната с высоким содержанием ионов Tm^{3+} время жизни возбуждённого состояния $T_1({}^3H_4(1))$ остаётся практически таким же, что и для кристалла с малой концентрацией примеси, тогда как время фазовой памяти становится короче в 100 раз. Отношение времени жизни возбуждённого уровня к времени фазовой памяти определяет максимальное число независимых каналов в схеме многоканальной записи оптической информации, обсуждавшейся во введении. За счёт подбора определённой концентрации примесных ионов, можно значительно (примерно на два порядка) повысить плотность записи информации. Подобные кристаллы, таким образом, могут быть использованы для многоканальной записи информации с кодовым разделением каналов в оптических эхо-процессорах.

Исследование выполнено в рамках грантов РФФИ (№ 08-02-00032а, 08-02-90001-Бел), государственного контракта № 02.514.11.4067, при поддержке Программы Президиума РАН “Квантовая макрофизика” и ОФН РАН “Оптическая спектроскопия и стандарты частоты” и “Когерентные акустические поля и сигналы”.

Литература

1. Kaplyanskii A.A., Macfarlane R.M. (eds.): Spectroscopy of solids containing rare earth ions, pp. 1–10. North-Holland, Amsterdam: Elsevier 1987.
2. Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В.: Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах. М.: Физматлит 2008. 192 с.
3. Merkel K.D., Cole Z., Mohan R.K., Babbitt W.R.: Proc. of GOMACTech Conf. 2003, pp. 532–535. USA 2003.
4. Калачёв А.А., Самарцев В.В.: Когерентные явления в оптике. Казань: КГУ 2003. 281 с.
5. Merkel K.D., Babbitt W.R.: Opt. Lett. **24**, 172–174 (1999)
6. Cole Z., Roos P.A., Berg T., Kaylor B., Merkel K.D., Babbitt W.R., Reibel R.R.: J. Luminescence **127**, 146–151 (2007)
7. Macfarlane R.M.: Opt. Lett. **18**, 1958–1960 (1993)
8. Ohlsson N., Nilsson M., Kroll S., Mohan R.K.: Opt. Lett. **28**, 450–452 (2003)
9. Babbitt W.R., Mossberg T.W.: Opt. Lett. **20**, 910–912 (1995)
10. Власова Д.Д., Калачёв А.А., Самарцев В.В.: Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 518–521 (2006)
11. Каримуллин К.Р., Зуйков В.А., Самарцев В.В.: Сб. тр. VIII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. VIII, с. 301–308. Казань: КГУ 2004.
12. Karimullin K.R.: Proc. of SPIE **6181**, 61810I(1-12) (2006)
13. Каримуллин К.Р., Зуйков В.А., Христофорова Д.А., Самарцев В.В.: Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки” **149**(1), 64–71 (2007)
14. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M., Morrison C.A., Turner G.A., Quarles G.J., Kintz G.J., Esterowitz L.: Phys. Rev. B **40**, 9464–9478 (1989)
15. Tiseanu C., Lupei A., Lupei V.: J. Phys. Condens. Matter **7**, 8477–8486 (1995)
16. Kalachev A.A., Karimullin K.R., Samartsev V.V., Zuikov V.A.: Laser Phys. Lett. **5**, 882–886 (2008)
17. Mims W.B.: Phys. Rev. **168**, 370–389 (1968)
18. Strickland N.M., Sellin P.B., Sun Y., Carlsten J.L., Cone R.L.: Phys. Rev. B **62**, 1473–1476 (2000)
19. Kalachev A.A., Samartsev V.V.: Laser Phys. **6**, 735–738 (1996)

Запись и воспроизведение квантовых состояний света с помощью перестраиваемого резонатора

А. А. Калачёв

Лаборатория нелинейной оптики

Разработан метод записи и воспроизведения однофотонных состояний света в устройствах квантовой памяти, носителями информации в которых являются оптически тонкие резонансные среды, находящиеся в резонаторе. Показано, что, используя перестраиваемый резонатор, можно записывать и воспроизводить симметричные во времени однофотонные волновые пакеты с эффективностью, близкой к единице.

Введение

Устройства оптической квантовой памяти представляют собой, в сущности, управляемые линии задержки для квантовых состояний электромагнитного поля. Подобные устройства в настоящее время рассматриваются как основные элементы оптических квантовых компьютеров [1] и квантовых повторителей [2], что делает их актуальным предметом исследований. В настоящей работе рассматривается возможность записи и считывания квантовых состояний света с помощью перестраиваемого резонатора. Наличие резонатора позволяет достичь высокой эффективности квантовой памяти с использованием оптически тонких сред, снижая тем самым в максимальной степени скорость фазовой релаксации и паразитное поглощение в образце.

Атомные системы в резонаторе исследовались с точки зрения квантовой памяти в целом ряде работ [3–10]. В частности, было показано, что симметричные во времени однофотонные волновые пакеты можно записывать и воспроизводить с высокой эффективностью, контролируя взаимодействие атомов с модой резонатора при помощи лазерных импульсов [3]. Кроме того, для различных моделей квантовой памяти были найдены оптимальные условия для записи и воспроизведения фотонов в трёхуровневой атомной среде, помещённой в кольцевой резонатор [9]. В частности, было показано, что оптимальным процессом записи является обращённый во времени процесс воспроизведения, и что максимально возможная эффективность запоминающего устройства равна $(C/(1 + C))^2$, где C – так называемый кооперативный параметр. Такая же эффективность достигается при записи и воспроизведении сжатых состояний света [5]. Кроме того, зависимость эффективности процесса записи от формы однофотонных волновых пакетов изучалась аналитически для двухуровневых и различных трёхуровневых атомных систем [8]. В настоящей работе анализируется возможность записи и воспроизведения однофотонных состояний посредством перестройки резонатора. В простейшем случае для этого можно использовать

ступенчатую модуляцию взаимодействия атомов с полем: взаимодействие выключается после поглощения светового импульса и включается перед его излучением за счёт скачкообразной перестройки резонатора. В этом случае оптимальная форма импульса, ведущая к максимальной эффективности, является асимметричной, а выходной импульс является обращённой во времени копией входного импульса [9, 10]. В настоящей статье разработана простая схема манипуляции параметров резонатора, позволяющая записывать и воспроизводить симметричные биэкспоненциальные световые импульсы.

Модель и основные уравнения

Рассмотрим систему из $N \gg 1$ одинаковых двухуровневых атомов, помещённых в кольцевой резонатор и взаимодействующих между собой и с внешним миром только посредством электромагнитного поля (рис. 1). Нас интересует взаимодействие атомной системы с резонансным однофотонным волновым пакетом, проходящим сквозь резонатор. Предположим, что спектральная ширина коллективного спонтанного излучения атомной системы в резонаторе, как и спектральная ширина однофотонного состояния поля, существенно меньше спектральной ширины моды резонатора. Такое взаимодействие атомов с полем соответствует режиму “плохого” резонатора и может быть рассмотрено стандартным образом в рамках приближения Борна-Маркова. Кроме того, ограничимся рассмотрением одной моды резонатора, которая охватывает малый телесный угол $\alpha_{\text{рез}}$, так что скорость спонтанного излучения атомов во все моды окружающего пространства практически не меняется из-за присутствия резонатора.

Пренебрежём всеми потерями внутри резонатора, за исключением потерь через полупрозрачное зеркало. Соотношения между операторами рождения для входного и выходного полей при условии, что волновой вектор полевой моды $\mathbf{k}$ лежит внутри телесного угла $\alpha_{\text{рез}}$, можно записать следующим образом:

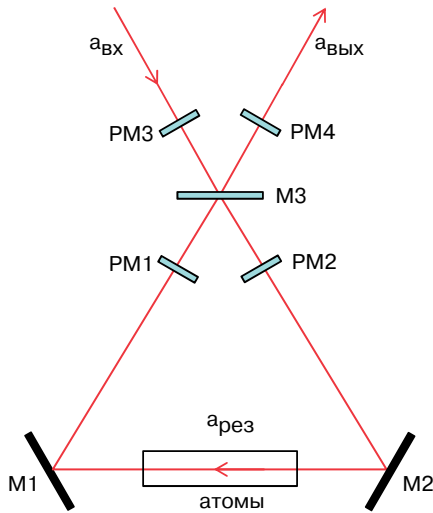


Рис. 1. Схема устройства квантовой памяти с перестраиваемым резонатором. M1 и M2 – полностью отражающие зеркала, M3 – полупрозрачное зеркало. Оптическая длина резонатора управляется симметричным образом фазовыми модуляторами PM1 и PM2, тогда как модуляторы PM3 и PM4 используются для контроля относительной фазы входного, резонаторного и выходного полей. Все фазовые сдвиги можно осуществить посредством перемещения зеркал, снижая таким образом потери в системе.

$$\tilde{a}_{\text{рез}}^+ = \frac{it}{1 - g(kp)} \exp(-ikp/2) a_{\text{вх}}^+ \equiv \sqrt{L(kp)} \exp(i\beta(kp)/2) a_{\text{вх}}^+,$$

$$a_{\text{вых}}^+ = it \exp(-ikp/2) \tilde{a}_{\text{рез}}^+ = \exp(i\beta(kp)) a_{\text{вх}}^+, \quad (1)$$

где $g(kp) = r \exp(-ikp)$, $r = \sqrt{1 - t^2}$, t – амплитудный коэффициент пропускания полупрозрачного зеркала и p – оптическая длина пути, соответствующая полному обходу резонатора и учитывающая все изменения показателей преломления внутри резонатора. Следует отметить, что оператор $\tilde{a}_{\text{рез}}^+$ не нормирован как оператор рождения, а учитывает увеличение амплитуды и фазовый сдвиг поля внутри резонатора по отношению к входному полю. В результате, соотношения (1) имеют тот же вид, что и соотношения между комплексными амплитудами классических полей (см., например, [11, 12]). В нашем случае оператор $\tilde{a}_{\text{рез}}^+$ определен для центральной точки атомного ансамбля, удаленной от полупрозрачного зеркала на расстояние $p/2$, так что

$$L(kp) = \frac{2F}{\pi} \left(1 + \left(\frac{2F}{\pi} \right)^2 \sin^2(kp/2) \right)^{-1},$$

$$\beta(kp) = \arctg \left(\frac{(r^2 - 1) \sin(kp)}{2r - (1 + r^2) \cos(kp)} \right), \quad (2)$$

где $F = \pi \sqrt{r/(1 - r)}$ – резкость резонатора и предполагается, что $F \gg 1$.

В случае “плохого” резонатора значения функций $L(kp)$ и $\beta(kp)$ можно рассматривать как постоянные в пределах резонансной атомной линии, которые изменяются в соответствии с формулами (2) при модуляции оптической длины пути p во времени. Поэтому удобно ввести следующие обозначения: $L(t) \equiv L(kp(t))$ и $\beta(t) \equiv \beta(kp(t))$. Величина $L(t)$ определяет константу взаимодействия атомов с полем, тогда как $\beta(t)$ описывает фазовый сдвиг между входным и выходными полями. Для того, чтобы упростить взаимодействие и избежать лишней фазовой модуляции фотонов на входе и выходе запоминающего устройства, поместим фазовые модуляторы PM3 и PM4 перед входом и после выхода из резонатора, соответственно, каждый из которых предназначен для создания фазового сдвига $\exp(-i\beta(t)/2)$ в процессе симметричного изменения оптической длины пути с помощью модуляторов PM1 и PM2. В результате, соотношения между входным и выходными полями существенно упрощаются и принимают вид

$$\tilde{a}_{\text{рез}}^+ = \sqrt{L(t)} a_{\text{вх}}^+,$$

$$a_{\text{вых}}^+ = a_{\text{вх}}^+ \equiv a^+. \quad (3)$$

Предположим, что атомы неподвижны и являются, например, примесными центрами в твердотельной матрице; объем взаимодействия атомов с полем имеет вид цилиндра с площадью основания S и длиной $L_{\text{вз}}$, число Френеля которого больше единицы; резонансная система атомов имеет малую оптическую толщину $\alpha L_{\text{вз}} \ll 1$, где α – резонансный показатель поглощения. Пусть $F_{\text{вх}}(t)$ и $F_{\text{вых}}(t)$ – амплитуды плотности вероятности однофотонного волнового пакета на входе и выходе из системы, а $P(t)$ – амплитуда вероятности многоатомного состояния, возникающего при поглощении фотона. В случае “плохого” резонатора, при перестройке которого соблюдаются соотношения (3), эволюция указанных амплитуд описывается формулами [13]:

$$F_{\text{вых}}(t) = F_{\text{вх}}(t) + \sqrt{2\gamma C(t)} P(t), \quad (4)$$

$$P(t) = P(-\infty) \exp \left(- \int_{-\infty}^t \gamma (C(\tau) + 1) d\tau \right) - \int_{-\infty}^t \sqrt{2\gamma C(\tau)} F_{\text{вх}}(\tau) \times \exp \left(- \int_{-\infty}^t \gamma (C(\tau') + 1) d\tau' \right) d\tau' d\tau, \quad (5)$$

где $C(t) = L(t)N\mu$ и $\gamma = 1/T_2 = 1/2T_1$. Здесь $\mu = 3\lambda^2(8\pi S)^{-1}$ – геометрический фактор (λ – длина волны излучения, соответствующая частоте резонансного перехода), и T_1 – радиационное время жизни возбужденного состояния одиночного атома. Функция $C(t)$, которую можно записать в виде $C(t) = L(t)\alpha L_{\text{вз}}/4$, есть так называемый кооперативный параметр, который соответствует эффективной

оптической толщине среды, находящейся в резонаторе. Максимальное значение этого параметра $C_m = \alpha L_{вз} F / 2\pi$ достигается при точном резонансе и равно реальной оптической толщине среды, помноженной на число оборотов резонатора, совершаемых в течение времени жизни фотона в резонаторе. Рассматриваемый здесь случай “плохого” резонатора соответствует условию $C_m \gamma \ll \Delta\omega_{рез} = 2\pi c / Fp$. Согласно определению величины $C(t)$ и формулам (2), существует взаимно-однозначное соответствие между значениями $C(t)$ и значениями $p(t)$ и $\beta(t)$ на каждом крыле резонаторной линии. Таким образом, перестройка резонатора полностью описывается функцией $C(t)$.

Запись и воспроизведение симметричных однофотонных импульсов

В данном разделе развивается метод перестройки резонатора, позволяющий записывать и воспроизводить симметричные биэкспоненциальные световые импульсы. Существует несколько причин, обуславливающих выбор именно таких импульсов для анализа. Во-первых, симметричные импульсы подходят для многократных процессов записи и воспроизведения без использования дополнительного обращения во времени. Во-вторых, однофотонные импульсы с биэкспоненциальной формой можно генерировать в процессе спонтанного параметрического рассеяния света в нелинейном кристалле, помещённом в резонатор [14, 15]. В-третьих, биэкспоненциальные импульсы являются почти оптимальными для использования в оптических квантовых компьютерах с точки зрения устойчивости к потери синхронизации во времени [16].

Прежде всего, найдём временную зависимость кооперативного параметра $C(t)$, которая необходима для спонтанного излучения биэкспоненциальных импульсов

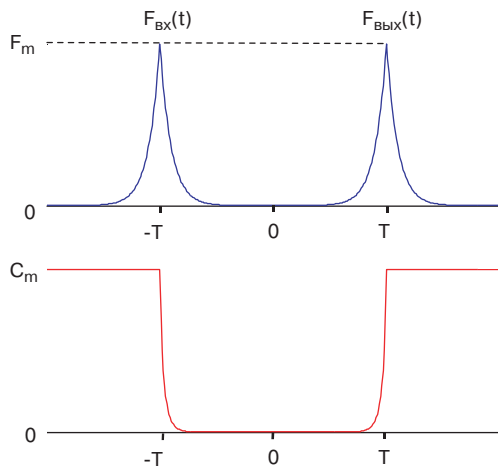


Рис. 2. Входной $F_{вх}(t)$ и выходной $F_{вых}(t)$ биэкспоненциальные импульсы (вверху) и соответствующий им кооперативный параметр $C(t)$ (внизу) как функции времени.

(рис. 2). Предположим, что спонтанное излучение начинается в момент времени $t = 0$, когда атомы когерентно возбуждены и $P(0) = 1$. Пусть максимум амплитуды испускаемого импульса приходится на момент времени $t = T$, когда кооперативный параметр достигает своего максимального значения C_m посредством перестройки резонатора и остаётся неизменным в последующие моменты времени. В этом случае амплитуду выходного импульса следует записать в виде

$$F_{вых}(t) = F_m \exp(-\gamma(C_m + 1)|t - T|), \quad t \geq 0. \quad (6)$$

Вторая половина импульса ($t \geq T$) представляет собой обычный экспоненциальный спад в условиях точного резонанса между модой резонатора и линией поглощения атомов. Первая половина импульса есть обращённый во времени экспоненциальный спад, который получается при определённой временной зависимости $C(t)$. Последняя находится из формул (4 и 5) при условии $C(T) = C_m$ и имеет следующий вид [13]:

$$C(t) = \frac{C_m + 2}{(2 + 2/C_m) \exp(2\gamma(C_m + 2)(T - t)) - 1}. \quad (7)$$

При этом

$$F_m = \left(\frac{2\gamma}{\exp(2\gamma T) \left(\frac{1}{C_m + 2} + \frac{1}{C_m} \right) - \frac{\exp(-2\gamma(C_m + 1)T)}{C_m + 2}} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Таким образом, если $T = 0$, то $F_m = \sqrt{2\gamma C_m}$ и мы получаем на выходе обычный экспоненциально затухающий импульс, имеющий максимально возможную амплитуду. С другой стороны, когда $\gamma C_m T \gg 1$, имеем $F_m = \sqrt{\gamma C_m (C_m + 2) / (C_m + 1)} \exp(-T/T_2)$, т.е. система испускает биэкспоненциальный импульс, максимальная амплитуда которого уменьшается при увеличении T из-за фазовой релаксации, вызванной спонтанным излучением в поперечные моды свободного пространства. Норма выходного импульса равна

$$W = \int_0^\infty F_{вых}^2(\tau) d\tau = F_m^2 \left(\frac{2 - \exp(-2\gamma(C_m + 1)T)}{2\gamma(C_m + 1)} \right) \quad (9)$$

и в низшем порядке по $1/C_m$ получаем $W = (1 - C_m^{-2}) \times \exp(-2T/T_2)$, когда $\gamma C_m T \gg 1$.

Как было отмечено выше, оптимальным режимом функционирования квантовой памяти, обеспечивающим максимальную эффективность, является тот, при котором процесс записи является обращённым во времени процессом считывания. С учётом этого, рассмотрим запись биэкспоненциального однофотонного импульса,

который получается в результате обращения во времени выходного импульса (6):

$$F_{\text{вх}}(t) = F_{\text{вых}}(-t)/\sqrt{W}. \quad (10)$$

Таким образом, входной импульс начинается в момент времени $t = -\infty$, заканчивается в момент $t = 0$ и достигает максимума при $t = -T$. В течение взаимодействия входного импульса с атомной системой временные зависимости величин $p(t)$, $\beta(t)$ и, следовательно, $C(t)$ являются обращёнными во времени копиями зависимостей, полученных выше для процесса воспроизведения. Тогда из формулы (5), предполагая, что $P(-\infty) = 0$, получаем $P(0) = -\sqrt{W}$. Полная эффективность квантового запоминающего устройства, т.е. эффективность одного цикла, состоящего из записи и воспроизведения однофотонного состояния, определяется следующим образом:

$$E = \frac{\int_0^\infty F_{\text{вых}}^2(\tau) d\tau}{\int_{-\infty}^0 F_{\text{вх}}^2(\tau) d\tau}. \quad (11)$$

Знаменатель равен единице по определению (10), тогда как числитель равен $P(0)^2 W$, так что получаем $E = W^2$. В пределе $C_m \gg 1$, эффективность становится равной $E \approx \exp(-2T/T_2)$, т.е. все потери обусловлены лишь фазовой релаксацией на резонансном переходе в течение времени задержки между входным и выходным импульсами $2T$.

В более реалистическом случае процессы записи и воспроизведения являются конечными во времени. Поскольку рассматриваемая схема предназначена для обработки симметричных импульсов, рассмотрим ограниченные во времени процессы записи и считывания в течение временных интервалов $[-2T, 0]$ и $[0, 2T]$, соответственно, предполагая, что входной импульс имеет тот же вид (10). В этом случае максимальное значение нормы той части выходного импульса, которая попадает в указанный временной интервал, в случае $C_m \gg 1$ получается равной

$$(W_T)_{\text{max}} \approx 1 - \frac{\ln(C_m/2) + 1}{C_m}$$

и достигается тогда, когда длительность временного интервала равна

$$2T_{\text{max}} \approx \frac{1}{\gamma C_m} \ln\left(\frac{C_m}{2}\right).$$

Таким образом, если биэкспоненциальный импульс поглощается и испускается в течение конечных временных интервалов оптимальной длительности, полная эффективность квантовой памяти становится равной $E =$

$1 - 2/C_m - 2\ln(C_m/2)/C_m$ что меньше максимально возможного значения $(C_m/(1 + C_m))^2 \approx 1 - 2/C_m$. Различие, очевидно, связано с фазовой релаксацией на резонансном переходе, которая в рамках рассматриваемой модели целиком обусловлена спонтанным излучением в поперечные моды, в течение записи и воспроизведения однофотонных импульсов.

Заключение

Показано, что симметричные биэкспоненциальные однофотонные волновые пакеты, взаимодействующие с резонансной протяжённой системой атомов, заключённой в перестраиваемый резонатор, можно записывать и воспроизводить с вероятностью, близкой к единице, используя для этого лишь перестройку резонатора. Разработанная схема легко объединяется со схемой пассивного создания ортогональных субизлучательных состояний, предложенной в работе [17], что, в принципе, позволяет организовать многоканальную квантовую память на однородно уширенном оптическом переходе для симметричных во времени импульсов света. Кроме того, используя периодические системы линий поглощения, можно осуществлять запись и воспроизведение информации одновременно на нескольких частотах, при условии, что ширина линии резонатора намного больше разброса частот линий поглощения.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Квантовая макрофизика”.

Литература

1. Kok P., Munro W.J., Nemoto K., Ralph T.C., Dowling J.P., Milburn G.J.: Rev. Mod. Phys. **79**, 135 (2007)
2. Briegel H.-J., Dür W., Cirac J.I., Zoller P.: Phys. Rev. Lett. **81**, 5932 (1998)
3. Cirac J.I., Zoller P., Kimble H.J., Mabuchi H.: Phys. Rev. Lett. **78**, 3221 (1997)
4. Fleischhauer M., Yelin S.F., Lukin M.D.: Opt. Commun. **179**, 395 (2000)
5. Dantan A., Pinard M.: Phys. Rev. A **69**, 043810 (2004)
6. Dantan A., Bramati A., Pinard M.: Phys. Rev. A **71**, 043801 (2005)
7. Dantan A., Cviklinski J., Pinard M., Grangier P.: Phys. Rev. A **73**, 032338 (2006)
8. Razavi M., Shapiro J.H.: Phys. Rev. A **75**, 032318 (2007)
9. Gorshkov A.V., André A., Lukin M.D., Sørensen A.S.: Phys. Rev. A **76**, 033804 (2007)
10. He Q.Y., Reid M.D., Giacobino E., Cviklinski J., Drummond P.D.: e-print arXiv:0808.2010
11. Siegman A.E.: Lasers. Mill Valley: University Science Books 1986. 1283 p.
12. Bachor H.-A., Ralph T.C.: A guide to experiments in quantum optics, 2nd edn. Weinheim: Wiley-VCH 2004. 421 p.
13. Kalachev A.: Phys. Rev. A **78**, 043812 (2008)
14. Lu Y.J., Ou Z.Y.: Phys. Rev. A **62**, 033804 (2000)
15. Neergaard-Nielsen J.S., Nielsen B.M., Takahashi H., Vistnes A.I., Polzik E.S.: Opt. Express **15**, 7940 (2007)
16. Rohde P.P., Ralph T.C., Nielsen M.A.: Phys. Rev. A **72**, 052332 (2005)
17. Kalachev A., Kröll S.: Phys. Rev. A **74**, 023814 (2006)

Фото-фононная спектроскопия YAG:Nd³⁺

В. Н. Лисин, А. М. Шегада

Лаборатория нелинейной оптики и лаборатория магнитоакустики

В данной работе в кристаллах Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ при температуре 2 К на переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ экспериментально измерены оптические спектры поглощения и спектры возбуждения неравновесных фононов для нескольких концентраций ионов трёхвалентного неодима. Измерена интегральная по частотам плотность потока энергии фононов на болометре в зависимости от времени после действия лазерного импульса и расстояния между оптически возбуждённой областью и болометром. Описаны спектры возбуждения фононов и оптические спектры поглощения как на одиночных, так и парных центрах. Показано, что при возбуждении разных типов центров значения амплитуд наблюдаемых на болометре сигналов нелинейно зависят от оптической плотности центров. Показано, что если расстояние между лазерным лучом и болометром намного меньше, чем расстояние от болометра до грани, на которую падает луч, то основной вклад в наблюдаемый сигнал дают фононы не от всех возбуждённых центров, а только тех, которые расположены вблизи болометра. При такой геометрии эксперимента амплитуда наблюдаемого на болометре сигнала от центров с маленьким коэффициентом поглощения может быть больше, чем от центров, имеющих более высокую оптическую плотность.

Метод фото-фононной спектроскопии [1, 2] высокочувствителен, потому что при переходе болометра из нормального состояния в сверхпроводящее существует область, где сопротивление линейно зависит от температуры. При этом скорость изменения сопротивления с изменением температуры может достигать значения нескольких тысяч Ом/К ($\partial R/\partial T = 1450$ Ом/К для Sn при $T \sim 3.6$ К). Обычное значение постоянного тока, протекающего через болометр, равно примерно $5 \div 10$ мА. Поэтому достаточно изменения сопротивления болометра $\Delta R = 5 \cdot 10^{-4}$ Ом, чтобы амплитуда сигнала составляла 5 мкВ. Малошумящий предусилитель и стандартный усилитель (УЗ-29) позволяют легко регистрировать такой сигнал. Такому сигналу соответствует изменение температуры болометра $\Delta T = \Delta R/(\partial R/\partial T) \sim 3 \cdot 10^{-7}$ К. Подчеркнём, что это совершенно не означает необходимость стабилизации температуры с такой точностью. Достаточно, чтобы за время измерений мы находились в пределах линейного участка сверхпроводящего перехода болометра ($10^{-1} \div 10^{-2}$ К).

Ранее нами было показано [1, 2], что спектры возбуждения фононов, зарегистрированные болометром, хорошо совпадают со спектрами поглощения света как одиночных ионов, так и пар ближайших соседей, а временная эволюция спектров возбуждения фононов несёт в себе информацию о механизмах передачи энергии в решётку при возбуждении бесфононной линии и позволяет выявить новые типы центров, скрытых в неоднородной ширине линии. Кроме того, из анализа временной формы наблюдаемого сигнала в зависимости от пути, проходимого фононами, авторами была показана [3] возможность существования в Mg₂SiO₄:Ho³⁺ диффузионного распространения терагерцовых фононов в режиме спонтанного распада частоты (квазидиффузионный режим) и были определены коэффициент диффузии фононов и

время безызлучательной релаксации оптических центров. Особое внимание было обращено на выяснение природы нерезонансного теплового нагрева: в широком диапазоне частот, не связанном со спектрами поглощения оптически активных ионов, сигнал на болометре отличен от нуля и время появления фононов зависит от проходимого ими пути. Авторами было установлено [4, 5], что наличие в кристаллах F-центров значительно увеличивает нерезонансный тепловой нагрев. Понимание причины нерезонансного нагрева особенно важно при производстве лазерных кристаллов. В настоящей работе основное внимание уделено зависимости амплитуды и временной формы плотности потока фононов на болометре от концентрации центров поглощения оптического излучения. Дело в том, что каждый образец YAG:Nd³⁺ представляет собой уникальную систему, состоящую из множества оптических центров. Относительные концентрации центров, также как значения времён безызлучательной релаксации, коэффициентов ветвления и квантовой эффективности, хорошо известны и отличаются на порядки величин [6–9].

Исследованные нами кристаллы YAG:Nd³⁺ были выращены в научно-производственном центре “ЭЛС-94” (НИИ Полус). С помощью сверхпроводникового болометра при температуре 2 К измерялся поток энергии фононов, созданных в результате безызлучательных переходов оптически активных ионов Nd³⁺ в YAG из состояний (мультиплет $^4F_{9/2}$, см. рис. 1), возбуждаемых во время прохождения лазерного импульса через образец. Лазер на красителе работал с частотой повторения 12 Гц, длительность импульсов была 8 нс, спектральная ширина на полувысоте – $0.20 \text{ \AA}$ (0.42 см^{-1}). Длина волны излучения лазера менялась с шагом $0.017 \text{ \AA}$. В каждом эксперименте для каждого значения длины волны возбуждения одновременно измерялись коэффициент про-

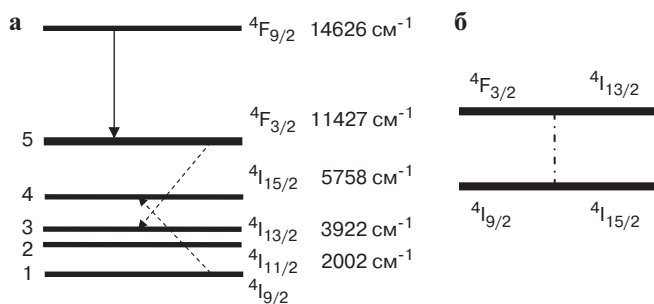


Рис. 1. а Схема уровней иона Nd^{3+} в YAG, сплошная стрелка показывает переход из возбуждённого состояния на метастабильный уровень, штриховыми стрелками обозначен процесс суперобменного взаимодействия, б уровни двух ионов M1 пары, участвующих в суперобменном взаимодействии.

пускания света T , интенсивность лазера и временная форма сигнала на болометре. Сигналы с болометра и фотоприёмника подавались на цифровой осциллограф Tektronix TDS2022. Результаты измерения передавались с осциллографа на ПК, где записывались в файлы. Мощность лазера $P = 5 \text{ кВт} = 5 \cdot 10^3 \text{ Дж/с}$; энергия в импульсе ($\tau = 8 \text{ нс}$) $E = 40 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$, площадь поперечного сечения сфокусированного луча в образце $S = \pi D^2/4 \sim 7.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$, $D \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$.

На рис. 2 приведены спектр возбуждения фононов и спектр пропускания. Спектры возбуждения тепловых фононов для двух концентраций ионов неодима приведены на рис. 3. Здесь N обозначает (см., например, [6, 7]) одиночные центры, а M1, M2 и M3 обозначают соответственно пары первых, вторых и третьих ближайших соседей. Обозначения P1, P2 и P3 соответствуют одиночным центрам Nd^{3+} , у которых ближайший ион Al замещён на Y. При построении спектра возбуждения фононов был вычтен вклад от нерезонансного нагрева. На рис. 3 сигналы на болометре для образцов с разной

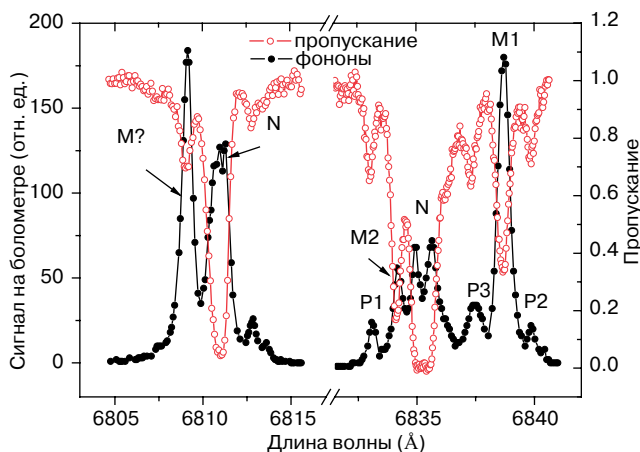


Рис. 2. Спектр возбуждения фононов и спектр пропускания в толстом образце $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ в области $^4\text{F}_{9/2}$ длин волн при температуре 2 К. $^4\text{F}_{9/2}(1)$ и $^4\text{F}_{9/2}(2)$ – соответственно, нижнее и первое возбуждённое состояние штарковского мультиплета $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ – основное состояние Nd^{3+} в YAG.

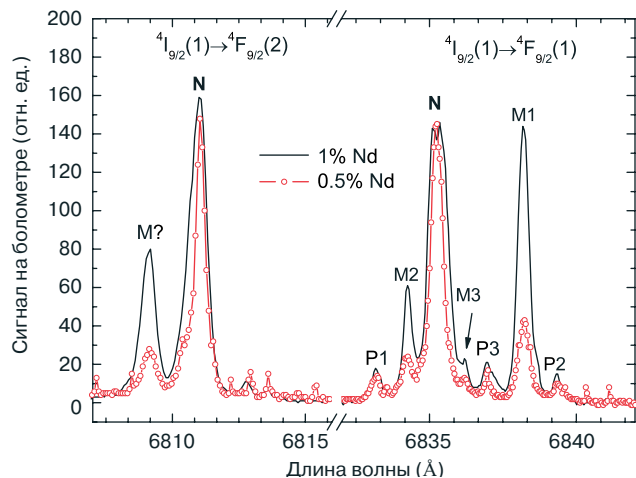


Рис. 3. Спектры возбуждения фононов в образцах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ с концентрациями 1 и 0.5 ат.%. Для сравнения спектры разных концентраций приведены к одной интенсивности в области P1-линий.

концентрацией приведены в разных масштабах так, чтобы сигналы от одиночных центров P1 совпадали. При этом наглядно демонстрируется наличие парных центров (если считать, что амплитуды сигналов пропорциональны концентрации центров).

Экспериментально было замечено, что при изменении расстояния между болометром и гранью, на которую падает лазерный луч, или при изменении расстояния между оптически возбуждаемым объёмом и болометром, относительная интенсивность фононных сигналов от разных центров претерпевала резкие изменения (см. рис. 4). Видно из рисунка, что более высокой концентрации центров может соответствовать меньшая интенсивность сигнала. Чтобы объяснить данный результат, перейдём к более подробному описанию наблюдаемого сигнала.

Число центров n_e , возбуждаемых в единицу времени в единице объёма, даётся выражением

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \alpha(\nu) \frac{I(\mathbf{r}, t)}{h\nu}, \quad (1)$$

где $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения, $I(\mathbf{r}, t)$ – интенсивность света в точке $\mathbf{r}$ образца в момент времени t . Считается, что из состояния $^4\text{F}_{9/2}$ происходит быстрая ($< 2 \text{ нс}$) безызлучательная многофононная релаксация в состояние $^4\text{F}_{3/2}$. Это связано с тем, что в кристалле YAG большая предельная частота фононов (температура Дебая равна 750 К), поэтому энергетический интервал между данными мультиплетами не превышает 5 частот Дебая. Все центры при поглощении в состояние $^4\text{F}_{9/2}$ мгновенно переходят на метастабильный уровень $^4\text{F}_{3/2}$, и в единицу времени в единице объёма выделяется тепловая энергия

$$Q_1(\mathbf{r}, t) = (E(^4\text{F}_{9/2}) - E(^4\text{F}_{3/2}))\alpha(\nu) \frac{I(\mathbf{r}, t)}{h\nu}. \quad (2)$$

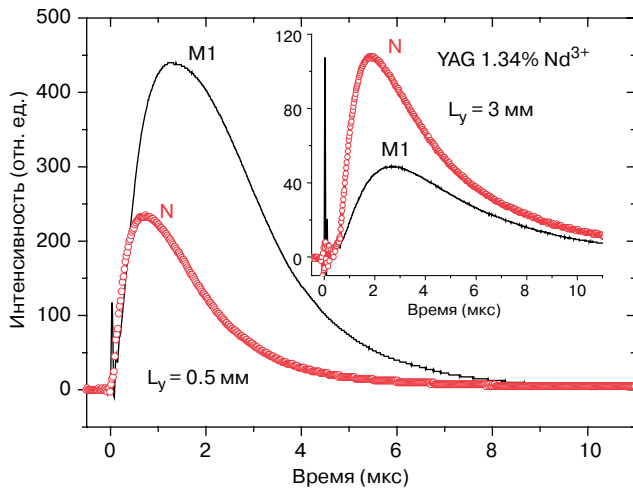


Рис. 4. Временная зависимость сигналов на болометре в образце YAG (1.34 ат.% Nd^{3+}) при возбуждении одиночных N- и парных M1-центров для разных расстояний от оптического луча до болометра. При этом из наблюдаемых сигналов вычтен нерезонансный фоновый сигнал.

Затем все типы центров переходят в основное состояние $^4I_{15/2}$ за времена T_1 , превышающие длительность лазерного импульса. Дополнительное количество тепла, выделяемого при данном процессе, выразим через квантовую эффективность таким же образом [10], как делают при описании фотоакустического сигнала:

$$Q_2(\mathbf{r}, t) = \hbar(\nu_{51} - \langle \nu_{51} \rangle) QE \alpha(\nu) \frac{I(\mathbf{r})\tau}{\hbar\nu} \cdot \frac{\exp(-t/T_1)}{T_1}. \quad (3)$$

Здесь QE – квантовая эффективность; $\langle \nu_{51} \rangle$ – средняя (с учётом процессов ветвления) частота фотонов, излучаемых при переходе в основное состояние

$$\langle \nu_{51} \rangle = \nu_{51} - b_{54}\nu_{41} - b_{53}\nu_{31} - b_{52}\nu_{21}, \quad (4)$$

где b_{ij} – коэффициенты ветвления; ν_{ij} – частоты переходов между состояниями i и j . Значения b_{ij} приведены в [8, 9].

Времена жизни T_1 возбуждённого состояния имеют следующие значения [6, 7] для $C = 1$ ат.-%: $T_1(\text{N}) = 213$ мкс, $T_1(\text{P}_i) = T_1(\text{N})$, $T_1(\text{M2}) = 80$ мкс, $T_1(\text{M1}) = 2$ мкс. Укорочение времени T_1 для пар по сравнению с одиночными центрами происходит за счёт диполь-дипольного взаимодействия внутри пары. Дополнительное уменьшение T_1 для M1-пар обусловлено [6, 7] суперобменным взаимодействием внутри пары, схематично показанным на рис. 1, справа. Источники фононов от каждого типа центров состоят из двух слагаемых – Q_1 и Q_2 .

Наблюдаемый в эксперименте сигнал пропорционален плотности потока энергии фононов, падающих на болометр. Для вычисления потока необходимо знать функцию распределения фононов, рождённых в оптически возбуждённом объёме и дошедших до болометра. Баллистическое распространение фононов в эксперимен-

те не наблюдалось. Экспериментальные сигналы по временной форме походили на сигналы, наблюдаемые при диффузионном движении фононов. Однако зависимость времени, при котором амплитуда наблюдаемого сигнала имела максимальное значение, от расстояния между оптически возбуждаемым объёмом и болометром отличалась от квадратичной, как при диффузионном движении. Тем не менее, для качественного понимания экспериментально наблюдаемого поведения интенсивности фононных сигналов, при описании движения фононов будем использовать решение уравнения диффузии с источником. Это оправдано и тем, что в интересующем нас случае зависимость амплитуды сигнала от коэффициента диффузии отсутствует. Образец считается бесконечным, т.е. пренебрегается отражением фононов на границах образца. Это приведёт к несколько более быстрому спаду сигнала на болометре по сравнению с экспериментально наблюдаемым. Кроме того, для простоты пренебрежем вкладом Q_2 и рассмотрим только источник Q_1 (2), который различается для разных типов центров только коэффициентом поглощения. Посмотрим, можно ли в таком предельном случае получить уменьшение сигнала на болометре при увеличении концентрации центров, т.е. при увеличении коэффициента поглощения.

Плотность энергии фононов в точке (x, y, z) в момент времени t равна плотности энергии фононов, генерируемых за счёт безызлучательных переходов в оптически возбуждённой области в момент времени t' , за промежуток dt' , в объёме $dV' = dx'dy'dz'$, умноженной на вероятность найти фонон в точке (x, y, z) за время $t - t'$

$$dE = K\alpha f(t') \exp\left(-\frac{x'^2 + y'^2}{R^2} - \alpha z'\right) \frac{dt' dx' dy' dz'}{(4\pi D(t - t'))^{3/2}} \times \exp\left(-\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}{4D(t - t')}\right), \quad (5)$$

где

$$K = \left(E(^4F_{9/2}) - E(^4F_{3/2})\right) \frac{I_0\tau}{\hbar\nu}, \quad (6)$$

$f(t_1)$ – нормированная на единицу функция, описывающая временную зависимость импульса лазера, I_0 – интенсивность света, R – радиус светового луча, t – длительность лазерного импульса. При записи (5) мы в явном виде учли зависимость интенсивности света от коэффициента поглощения. При этом ось Z направлена вдоль лазерного луча, ось Y – по нормали к поверхности болометра, начало координат в точке вхождения света в образец. Поскольку длительность импульса и радиус луча R являются самыми маленькими параметрами, можно проинтегрировать (5) по dt' , dx' , dy' . В результате для плотности энергии фононов в точке (x, y, z) болометра имеем выражение

$$E = KS_0 \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{y^2 + x^2}{4Dt}\right) \alpha \times \int \frac{\exp\left(-\alpha z' - \frac{(z - z')^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{4\pi Dt}} dz', \quad (7)$$

а плотность потока энергии в точке (x, z) болометра в момент t равна

$$p = -D \frac{\partial}{\partial y} E|_{y=L_y} = KS_0 \frac{2DL_y}{\pi(4Dt)^2} \exp\left(-\frac{L_y^2}{4Dt}\right) \alpha^*, \quad (8)$$

где вся зависимость от коэффициента поглощения заключена в величине

$$\alpha^* = \alpha \int \frac{\exp\left(-\alpha z' - \frac{(z - z')^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{4\pi Dt}} dz'. \quad (9)$$

В уравнении (8) $S_0 = \pi R^2$ – площадь поперечного сечения светового луча, L_y – расстояние от оптически возбуждаемой области до грани образца, на которую напылён болометр. При выводе (8) мы пренебрегли размерами болометра вдоль оси X .

Проанализируем зависимость интеграла в (9) от α , считая образец бесконечным вдоль оси Z . Показатель экспоненты под интегралом можно записать в следующем виде:

$$-\alpha z' - \frac{(z' - z)^2}{4Dt} = -\alpha(z - \alpha Dt) - \frac{(z' - z_0)^2}{4Dt}, \quad (10)$$

где

$$z_0 = z - \alpha 2Dt. \quad (11)$$

Переходя под интегралом в (9) к безразмерной переменной $z'' = (z' - z_0)/\sqrt{4Dt}$, получаем

$$\alpha^* = \alpha \exp(-\alpha(z - \alpha Dt)) \int_{-\frac{z_0}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} \exp(-z''^2) \frac{dz''}{\sqrt{\pi}}. \quad (12)$$

Если $z - \alpha 2Dt > \sqrt{4Dt}$, т.е.

$$z > \alpha 2Dt + \sqrt{4Dt}, \quad (13)$$

то нижний предел интегрирования в (12) можно положить $-\infty$. В результате получаем

$$\alpha^* = \alpha \exp(-\alpha(z - \alpha Dt)). \quad (14)$$

Оценим характерные времена, при которых плотность потока энергии (8) принимает максимальное значение.

После подстановки (14) в (8) нетрудно показать, что характерные времена находятся из уравнения

$$8Dt = L_y^2. \quad (15)$$

при выполнении неравенства

$$\frac{\alpha L_y}{2} < 1. \quad (16)$$

Тогда условие (13) с учётом (16) примет вид

$$z > \frac{L_y}{\sqrt{2}}, \quad (17)$$

а зависимость от α наблюдаемого на болометре сигнала (14) можно окончательно записать в следующем виде:

$$\alpha^* = \alpha \exp(-\alpha z). \quad (18)$$

Величина α^* пропорциональна плотности центров, возбуждённых в той точке луча, которая находится на минимальном расстоянии от болометра. Как видно из (18), эта плотность немонотонно зависит от коэффициента поглощения α и принимает максимальное значение при $\alpha = 1/z$. При $\alpha > 1/z$ наблюдаемый сигнал (8) уменьшается с ростом α . Причём при больших значениях α величина α^* экспоненциально мала.

Для оценки α^* необходимо определить из эксперимента коэффициенты поглощения для разных типов центров. Коэффициенты поглощения вычислялись по обычной формуле $\alpha = -\ln(T)/d$, где d – толщина образца вдоль оптического пути, $T = I/I_{\text{бас}}$ – измеренный коэффициент пропускания. Здесь I – сигнал пропускания в области линии, $I_{\text{бас}}$ – интерполированный в область линии сигнал фона. Коэффициенты поглощения в области возбуждения N-линий измерялись в тонких образцах (~ 0.3 мм), где коэффициент пропускания при возбуждении N-центров $T_N \neq 0$. Форма линии поглощения центров описывалась достаточно хорошо функцией Фойхта

$$\text{Voigt}(v, v_c) = A^* \int_{-\infty}^{+\infty} f_G(v - x) f_L(x - v_c) dx,$$

где f_G и f_L – соответственно гауссова и лоренцева нормированные функции распределения:

$$f_G(v - x) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi W_G^2}} \exp\left(-(\nu - x)^2 \frac{4 \ln 2}{W_G^2}\right),$$

$$f_L(x - v_c) = \frac{W_L / 2\pi}{\left(\frac{W_L}{2}\right)^2 + (x - v_c)^2}.$$

Здесь W_G и W_L – ширины линий на половине высоты, v_c – центр линии, A – интегральный коэффициент погло-

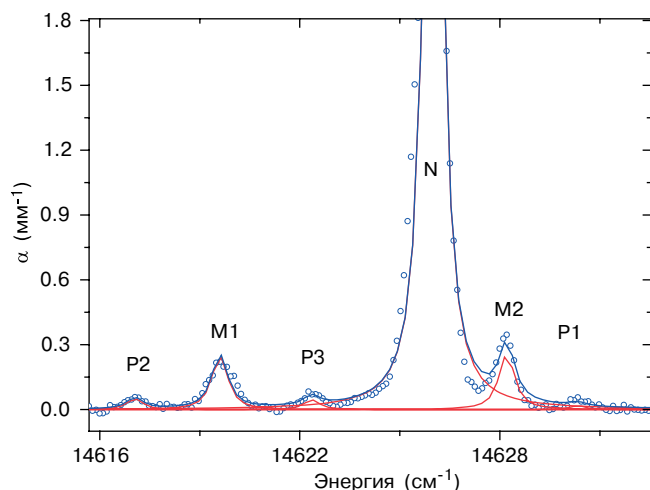


Рис. 5. Спектр поглощения в образце YAG (1.34 ат.%): ○ – экспериментальные точки, сплошная линия – результат сложения шести функций Фойхта для каждого из изображённых типов центров.

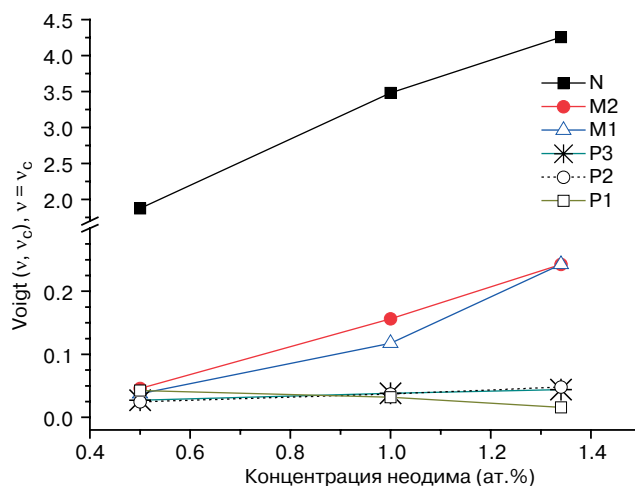


Рис. 6. Концентрационная зависимость значений функций Фойхта в центре линии для каждого из шести типов центров.

щения. На рис. 5 приведены экспериментальные результаты и результаты моделирования. Концентрационная зависимость максимальных значений коэффициента поглощения линий центров приведена на рис. 6. Значения коэффициентов поглощения для одиночных N- и парных M1-центров равны $\alpha(N) = 4 \text{ мм}^{-1}$ и $\alpha(M1) = 0.24 \text{ мм}^{-1}$.

Проанализируем результаты, приведённые на рис. 4. В условиях эксперимента $z = 1.7/2 \text{ мм}$, $L_y - R = 0.35 \text{ мм}$, $\alpha(N) = 4 \text{ мм}^{-1}$, $\alpha(M1) = 0.24 \text{ мм}^{-1}$. $\sqrt{2}z/L_y = 3.4 > 1$ и $\alpha(N)*L_y/2 = 0.7 < 1$, т.е. условия (16) и (17) применимости формулы (18) удовлетворены.

Следовательно $\alpha^*(N) = 4\exp(-3.14) = 0.13 \text{ мм}^{-1}$, в то время как $\alpha^*(M1) = \alpha(M1)\exp(-0.2) = 0.20 \text{ мм}^{-1}$. Таким образом, фоновый сигнал при возбуждении M1 линии должен как минимум в полтора раза превышать сигнал от фононов, излучённых при возбуждении N линии. В эксперименте превышение в 1.9 раза, т.е. вклад от Q_2 не играет решающей роли. При $L_y - R = 2.85 \text{ мм}$ условия (16) и (17) не выполняются, поэтому большим коэффициентам поглощения соответствуют большие сигналы от фононов.

Таким образом, в данной работе измерены и описаны спектры возбуждения фононов и спектры оптического поглощения в системе YAG:Nd³⁺. Показано, что относительные значения наблюдаемых на болометре сигналов от разных типов центров определяются не только временами жизни возбуждённого состояния центров и квантовой эффективностью QE, но и геометрией эксперимента. Поняты и экспериментально реализованы ус-

ловия, позволяющие объяснить немонотонную зависимость фоновых сигналов от коэффициентов поглощения центров. Это важно для идентификации центров в непрозрачных средах, где обычная оптическая спектроскопия не применима и метод фото-фононной спектроскопии может быть особенно полезен.

Работа выполнена при поддержке Программ Отделения физических наук “Оптическая спектроскопия и стандарты частоты” и “Когерентные акустические поля и сигналы”.

Литература

1. Shegeda A.M., Lisin V.N.: Pis'ma v ZhETF **78**, no. 11-12, 1247–1250 (2003) (e-Print arXiv: cond-mat/0309180(2003))
2. Шегеда А.М., Лисин В.Н.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2003. Ежегодник, с. 103. Казань: ФизтехПресс 2004.
3. Lisin V.N., Shegeda A.M., Zharikov E.V., Lis D.A., Subbotin K.A.: JETP Lett. **82**, no. 3, 134–138 (2005)
4. Лисин В.Н., Шегеда А.М.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2007. Ежегодник, с. 130. Казань: ФизтехПресс 2008.
5. Лисин В.Н., Шегеда А.М.: Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, с. 98–106. Краснодар 2008.
6. Lupei V., Lupei A.: Phys. Rev. B **61**, no. 12, 8087 (2000)
7. Lupei V.: Optical Materials **19**, 95–107 (2002)
8. Lomheim T.S.: Opt. Commun. **24**, 89 (1978)
9. Pollnau M., Hardman P.J., Kern M.A., Clarkson W.A., Hanna D.C.: Phys. Rev. B **58**, 16076 (1998)
10. Powell R.C.: J. Opt. Soc. Am. **70**, no. 5, 486–490 (1980)

Особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристалла $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$

Х. Г. Богданова, А. Р. Булатов

Лаборатория магнитоакустики

На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ незакрепленного монокристаллического образца $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ экспериментально обнаружены участки, на которых χ убывает с увеличением T в ферромагнитной области. Предложено объяснение, связывающее эти участки с намагничиванием ферромагнетика за счёт процессов вращения магнитных моментов доменов.

Несмотря на интенсивное изучение манганитов лантана различными методами [1, 2], эти вещества не перестают удивлять разнообразием свойств. В этой статье речь пойдет об особенностях температурной зависимости их магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Относительно восприимчивости $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ парамагнитных веществ известно, что она убывает с ростом T по закону Кюри или Кюри-Вейсса [3]. У ферромагнетиков различаются два типа χ [4]: вдоль равновесного направления намагниченности $M(\chi_{\parallel})$ и перпендикулярно $M(\chi_{\perp})$. Кривая $\chi_{\parallel}(T)$ имеет максимум несколько выше температуры Кюри T_c , который превращается в особенность типа $1/|T - T_c|$ в пределе слабых полей $\mathbf{H}$. По этой причине в ферромагнитной области $\chi_{\parallel}(T)$ – возрастающая функция T . Что касается $\chi_{\perp}(T)$, то её зависимость от T определяется температурным поведением поля магнитной анизотропии H_A и намагниченности M [4]:

$$\chi_{\perp}(T) = M(T)/H_A(T). \quad (1)$$

Обычно $H_A(T) \sim M^n(T)$, где показатель степени $n \geq 1$ [5], поэтому $\chi_{\perp}(T) \sim M^{1-n}(T)$ и, по крайней мере, не убывает с ростом T .

Изучали монокристаллический образец $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$, выращенный в МЭИ в группе А. М. Балбашова методом зонной плавки оптическим пучком. По результатам рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, измерений электро- и магнетосопротивления, намагниченности и температуры Кюри наш образец соответствует литературным данным для образцов такого состава. Аномалия обнаружена для магнитной восприимчивости. Измерения проводили на СКВИД-магнетометре фирмы Quantum Design. Незакрепленный образец весом 6 мг помещали в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}$ и параллельное ему переменное поле с амплитудой 4 Э и частотой 80 Гц. Величину χ определяли по амплитуде переменной составляющей намагниченности $m(t)$. Результаты измерений при нескольких значениях H приведены на рис. 1.

Слабая зависимость χ от T в поле $H = 0.1$ кЭ (рис. 1а) связана с размагничивающими полями поверхности образца, из-за которых внутреннее поле в образце H отличается от внешнего H_0 [6, 7]

$$\mathbf{H} = H_0 - N\mathbf{M}, \quad (2)$$

где N – тензор размагничивающих коэффициентов. Намагниченность удобно выразить через магнитную восприимчивость материала образца χ

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (3)$$

которая, согласно (2) и (3), связана с измеряемой восприимчивостью

$$\chi_{\text{exp}}(T) = M/H_0 \quad (4)$$

соотношением

$$\chi_{\text{exp}}^{-1}(T) = N + \chi^{-1}(T). \quad (5)$$

При больших величинах χ ($N\chi \gg 1$), характерных для многодоменного состояния ферромагнетика, восприимчивость $\chi_{\text{exp}} \approx 1/N$ и определяется только формой образца, поэтому не должна зависеть от T . Наблюдаемая зависимость $\chi(T)$ при $H = 0.1$ кЭ означает, что вторым слагаемым в (5) нельзя пренебрегать даже при столь малых H . К сожалению, наш образец имел неправильную форму, поэтому мы не знаем значений компонент N и не можем провести более подробный анализ кривой на рис. 1а. Отметим лишь, что гистерезисный участок обусловлен структурным переходом между орторомбической и ромбоэдрической фазами [8]. Из кривых, приведённых на вставке к рис. 1а, следует, что соотношение $\chi_{\text{exp}}^{-1}(T) \approx N$ для нашего образца неплохо выполняется до полей $H \approx 0.5$ кЭ. При дальнейшем увеличении H на этих кривых появляются немонотонности.

При $H > H_s$, где H_s – поле насыщения (для нашего образца $H_s \approx 5$ кЭ), образец становится однодоменным с

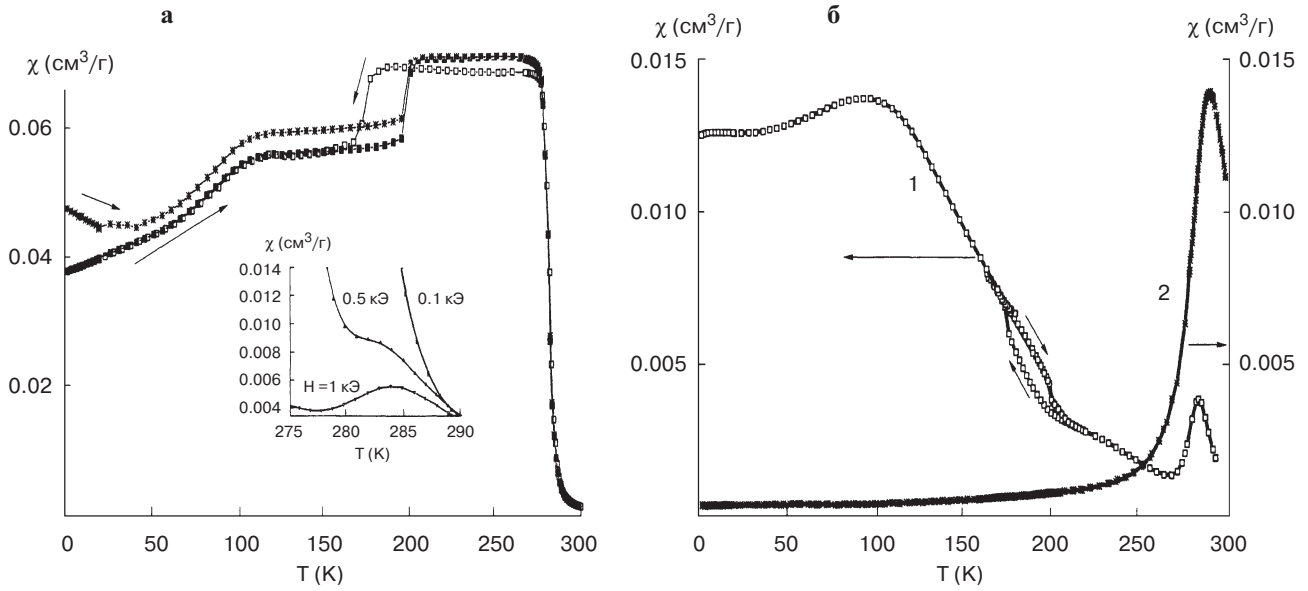


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости исследуемого образца в магнитном поле. а $H = 0.1$ кЭ, б $H = 2$ кЭ (кривая 1) и $H = 10$ кЭ (кривая 2). На вставке на рис. 1а приведены кривые $\chi(T)$ при $T = T_c$ для значений H , равных 0.1, 0.5 и 1 кЭ.

намагниченностью $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$, поэтому его восприимчивость $\chi(T) = \chi_{\parallel}(T)$ описывается кривой с максимумом чуть выше T_c [4], которая аналогична экспериментальной кривой 2 на рис. 1б.

Нас заинтересовал участок, указанный стрелкой на экспериментальной кривой 1, которая приведена на рис. 1б. Как отмечалось выше, таких участков не должно быть ни на $\chi_{\parallel}(T)$, ни на $\chi_{\perp}(T)$. Для их объяснения пришлось выделить третий тип восприимчивости χ_{θ} , соответствующий ориентации $\mathbf{H}$ под произвольным углом θ к оси лёгкого намагничивания. Проще всего это можно пояснить на примере легкоосного ферромагнетика (рис. 2). Его свободная энергия описывается выражением

$$\Phi = K \sin^2 \vartheta - HM \cos(\theta - \vartheta), \quad (6)$$

из условия минимума которого:

$$\partial \Phi / \partial \vartheta = K \sin 2\vartheta - HM \sin(\theta - \vartheta) = 0 \quad (7)$$

можно найти равновесное значение ϑ как функции H . С учётом зависимости $\vartheta(H)$ выражение для магнитной восприимчивости $\chi_{\theta}(H)$ может быть записано в виде

$$\chi_{\theta}(H) = \partial(M \cos(\theta - \vartheta)) / \partial H = (\partial M / \partial H) \cos(\theta - \vartheta) + M \sin(\theta - \vartheta) \partial \vartheta / \partial H. \quad (8)$$

Первое слагаемое в (8) связано с зависимостью длины вектора $\mathbf{M}$ от H , т.е. с $\chi_{\parallel} = \partial M / \partial H$ [4]. Оно имеет заметную величину лишь вблизи температуры Кюри T_c (рис. 1б, кривая 2), а в области падающего участка на кривой $\chi_{\text{exp}}(T)$ (рис. 1б, кривая 1) им можно пренебречь. В этом приближении выражение (8) с учётом (7) удобно записать в виде

$$\chi_{\theta}(T, H) = (M(T) / H_A(T)) F(h), \quad (9)$$

где

$$h(H, T) = H / H_A(T); \quad H_A(T) = 2K(T) / M(T);$$

$$F(h) = \sin^2(\theta - \vartheta(h)) / [\cos 2\vartheta(h) + h \cos(\theta - \vartheta(h))], \quad (10)$$

$\vartheta(h)$ – корень уравнения (7). На рис. 3 приведены кривые $F(h)$, соответствующие нескольким значениям угла θ . При $\theta = \pi/2$ и $H < H_A(T)$ функция $F(h) = 1$, поэтому выражение (9) совпадает с формулой (1) для $\chi_{\perp}(T)$. При $\theta < \pi/2$ ступенька на зависимости $F(h)$ размывается, и у $\chi_{\theta}(H, T)$ появляется протяжённый падающий участок.

Нам осталось применить полученный результат для описания кривой 1 на рис. 1б. Как известно [3], намагничивание ферромагнетиков обеспечивается процессами

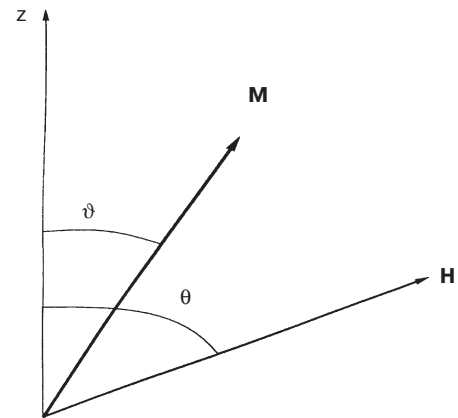


Рис. 2. Взаимная ориентация векторов $\mathbf{H}$ и $\mathbf{M}$ по отношению к оси лёгкого намагничивания z ; θ – угол между z и $\mathbf{H}$, ϑ – угол между z и $\mathbf{M}$.

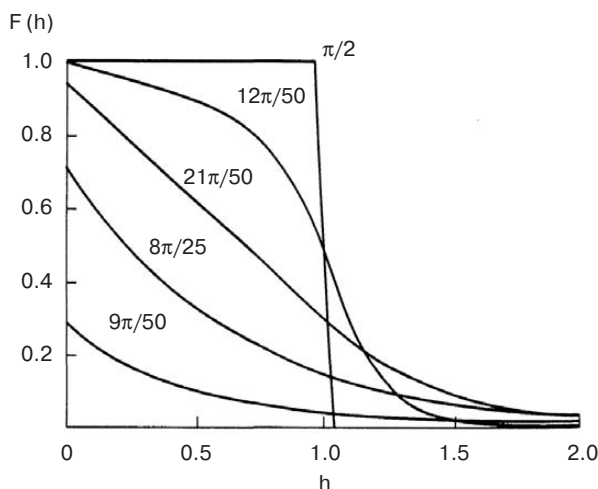


Рис. 3. Зависимости функции $F(h)$ при различных значениях угла θ .

двух типов: смещением доменных границ в слабых полях и вращением намагниченностей в доменах в более сильных полях после завершения процессов смещения. Восприимчивость описывает процесс вращения $\mathbf{M}$ в отдельном домене, у которого ось легкого намагничивания ориентирована под углом θ к полю $\mathbf{H}$. Три типа трудностей препятствуют применению формул (9) и (10) для описания намагничивания ферромагнетиков за счёт процессов вращения. Во-первых, это различие значений угла в разных доменах. Во-вторых, поле H в (9) и (10) соответствует внутреннему полю, которое отличается от внешнего H_0 на величину размагничивающего поля NM (2). В-третьих, вид функции зависит от типа магнитной анизотропии (одноосная, кубическая или вообще не кристаллографическая). Эти трудности, в принципе, преодолимы, но требуют значительного предварительного анализа. Пока мы не располагаем достаточным количеством

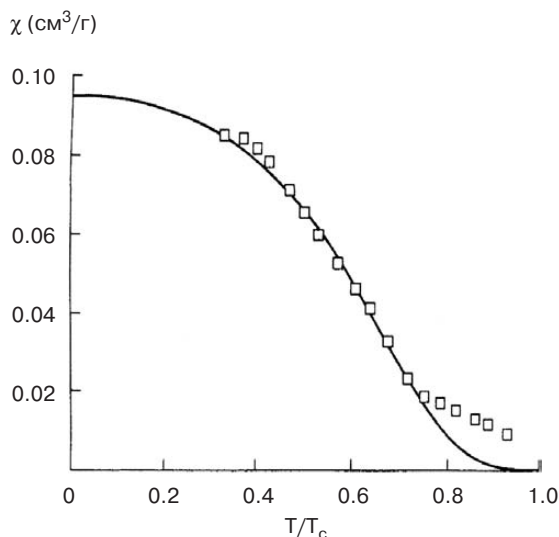


Рис. 4. Зависимость $\chi_0(T)$ (9) при $\theta = 7\pi/15$ и $H/H_A(0) = 0.9$; $\square$ – экспериментальные значения $\chi(T)$ при $H = 2$ кЭ (рис. 16).

экспериментальных данных о свойствах исследуемого образца, чтобы провести такой анализ. По этой причине мы лишь укажем на принципиальную возможность использования $\chi(T)$ при анализе процессов вращения. Для этого мы попытались подогнать функцию $\chi_0(H, T)$ (9) под экспериментальную кривую 1 на рис. 16, используя простейшие предположения относительно величин $H_A(T)$ и $M(T)$:

$$H_A(T) \sim M(T); \quad M(T) \sim (T_c - T)^{1/2}.$$

Такой вид $H_A(T)$ и $M(T)$ соответствует одноосной анизотропии и приближению молекулярного поля. Кроме того, поле H считалось независимым от T , что соответствует пренебрежению размагничивающим полем, пропорциональным $M(T)$. В этих приближениях остаётся два подгоночных параметра: угол и отношение $H/H_A(0)$. На рис. 4 приведена зависимость $\chi_0(T)$ при значениях $\theta = 7\pi/15$ и $H/H_A(0) = 0.9$, на которую нанесены экспериментальные точки кривой 1 (рис. 16) для $\chi(T)$ при $H = 2$ кЭ.

После столь успешного согласования с экспериментом можно было бы выписать количественные значения соответствующих параметров исследуемого вещества. Однако грубость сделанных при анализе приближений не позволяет нам это сделать. Тем не менее природу кривой 1 (рис. 16) для $\chi(T)$ при $H = 2$ кЭ нам, похоже, выявить удалось.

Если это действительно так, то подобные участки должны присутствовать на кривых для других ферромагнетиков. Здесь следует отметить, что до сих пор процессы намагничивания изучались по кривым $M(H)$, на которых процессы вращения часто бывают представлены узкими интервалами полей H . На кривых $\chi(H)$ соответствующие участки по температуре, как оказалось, имеют значительную протяжённость (в нашем случае ~ 150 K) и поэтому возможно более приспособлены для изучения таких процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-00904-а).

Литература

1. Geck J., Wochner P., Bruns D., Buchner B., Gebhardt U., Kiele S., Reutler P., Revcolenschi A.: Phys. Rev. B **69**, 104413 (2004)
2. Hazama H., Goto T., Nemoto Y., Tomioka Y., Asamitsu A., Tokura Y.: Phys. Rev. B **62**, 15012 (2000)
3. Вонсовский С.В.: Магнетизм. М.: Наука 1971. 1032 с.
4. Белов К.П.: Магнитные превращения. М.: Физматгиз 1959. 259 с.
5. Туров Е.А.: Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд-во АН СССР 1963. 200 с.
6. Ахизер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.: Спиновые волны. М.: Наука 1967. 368 с.
7. Гуревич А.Г., Мелков Г.А.: Магнитные колебания и волны. М.: Наука 1994. 329 с.
8. Urushibara M., Morimoto Y., Arima T.: Phys. Rev. **51**, 14103–14109 (1995)

Использование технологии MPI и ООП в рамках языка Object Pascal для моделирования ЭПР-спектроскопии реакционных центров фотосинтеза

С. К. Черников, И. В. Русских

Лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем

На примере моделирования спектров ЭПР реакционных центров (РЦ) фотосинтеза продемонстрировано использование технологии Message Passing Interface и объектно-ориентированного программирования для разработки параллельных программ, ориентированных для использования на вычислительных кластерах. Показана возможность разработки таких программ на языке Object Pascal. Описана иерархическая структура объектов и приведены основные фрагменты кода программы. Приведено сравнение результатов расчёта спектра ЭПР РЦ с экспериментальными данными. Сделана оценка производительности параллельной Pascal-программы.

Моделирование некоторых задач ЭПР-спектроскопии биологических объектов требует существенных вычислительных усилий и практически может быть реализовано только на параллельных вычислительных устройствах. Отметим, что спецификой этих задач является их сугубо “исследовательский” характер, предполагающий практически постоянную модернизацию алгоритмов и программ. В этой связи важным является оптимальное сочетание вычислительной производительности программы и удобства написания и модернизации программного кода. Одним из вариантов такого оптимума, по мнению авторов, является использование технологии Message Passing Interface (MPI) [1] и объектно-ориентированного программирования (ООП). Специфика сформулированных выше задач предполагает решение их людьми, не являющимися профессиональными программистами, и, возможно, не знакомыми, например, с такими мощными объектно-ориентированными языками программирования как С. В предлагаемой работе авторы использовали язык Object Pascal, который, являясь языком учебным и достаточно простым для понимания и самостоятельного изучения, в то же время обладает объектной ориентируемостью.

ООП позволяет создать компактный и многофункциональный код, позволяющий быстро разрабатывать и модифицировать программы, оперирующие схожими по свойствам объектами, т.е. некоторыми структурами данных, объединёнными с операциями, манипулирующими этими данными (инкапсуляция), и обладающими свойствами наследования. Наследование является эффективным механизмом расширения возможностей базового объекта.

В качестве примера рассмотрим разработку средств моделирования ЭПР-спектроскопии реакционного центра (РЦ) фотосинтеза [2]. Отметим, что структуры данных и алгоритмы, возникающие при программной реализации методов моделирования спектров ЭПР для ис-

следований РЦ-фотосинтеза, являются идеальным полем для приложений технологии ООП.

При моделировании резонансных явлений РЦ-фотосистемы рассматривается как совокупность двух парамагнитных частиц: донора и акцептора.

Взаимодействие донора с магнитным полем определяется g -тензором этой парамагнитной частицы. Однако характер этого взаимодействия зависит и от магнитных ядер, расположенных в некоторой окрестности донора (такое взаимодействие называется сверхтонким). Предполагается, что эти магнитные ядра создают локальные магнитные поля $B_{\text{лок}}$, которые складываются с внешним полем. Распределение локальных магнитных полей $B_{\text{лок}}$ описывается законом нормального распределения.

Поведение акцептора, кроме факторов, отмеченных у донора, характеризуется и сверхтонким взаимодействием (СТВ) с некоторыми выделенными ядрами, определяемым тензором сверхтонкого взаимодействия.

Эффективные значения этих тензоров вместе с некоторыми характеристиками взаимодействия парамагнитных частиц в паре определяют матрицу взаимодействия РЦ $L_{\text{эф}}$, являющуюся матрицей коэффициентов линейной системы уравнений

$$L_{\text{эф}} |\rho(t)\rangle = |\rho(0)\rangle, \quad (1)$$

решая которую можно найти компоненты матрицы плотности $\rho(t)$. Вычисляемое наблюдаемое значение интенсивности спектра ЭПР определяется как некоторая комбинация элементов матрицы плотности.

В описываемом подходе оценка влияния случайного ядерного окружения для донора и акцептора проводится методом Монте-Карло. Вычисление наблюдаемой интенсивности спектра ЭПР сводится к многократному (пропорциональному числу проб в методе Монте-Карло) формированию матрицы $L_{\text{эф}}$ и решению системы линей-

ных уравнений с последующим осреднением получаемых результатов.

Отметим, что матрица существенно зависит от ориентации РЦ относительно внешнего магнитного поля. Предположив, что при любом эксперименте мы имеем дело одновременно с большим числом произвольно ориентированных относительно внешнего поля РЦ, найдём наблюдаемую интенсивность спектра как среднее по направлениям из области Ω , определяемым согласно [3].

При исследовании РЦ методами ЭПР-спектроскопии наиболее важной характеристикой является форма спектра, поэтому интенсивность спектра приходится вычислять многократно для различных значений напряжённости внешнего магнитного поля из некоторого заданного диапазона.

Таким образом, в процессе вычисления спектра приходится многократно (до 10^{11} раз) формировать и решать систему уравнений (1). Эта задача допускает достаточно простое распараллеливание, что позволяет эффективно решать её на многопроцессорных и многоядерных вычислительных устройствах. Распараллеливание задачи заключается в разделении области Ω на подобласти Ω_i по числу доступных параллельных процессов. Описанный выше алгоритм вычисления математического ожидания наблюдаемого значения интенсивности спектра, при фиксированной ориентации РЦ относительно внешнего магнитного поля, реализовывался в каждом процессе с последующим вычислением среднего значения интенсивности спектра по подобласти Ω_i . После этого вызовом процедуры MPI_REDUCE проводилось окончательное вычисление интенсивности спектра.

Рассмотрим реализацию этого алгоритма в рамках технологии ООП. В качестве базового объекта создадим объект TPart, инкапсулирующий в себе характеристики парамагнитной частицы (включая и характеристики взаимодействия с магнитными ядрами) и методы обработки этих данных. Так как значительную часть этой обработки составляют операции с тензорами, представляется целесообразным ввести вспомогательный объект TTensor, инкапсулирующий компоненты тензора и операции их инициализации и преобразования (вычисление проекций и эффективных значений):

```
TTensor=class(TObject)
public
  T:TArray; // массив компонент тензора;
  Constructor Create;
  Procedure Ini(xx,yy,zz:double //
    главные значения тензора);
  Procedure Rotate(alpha, betha,
    gamma:double // эйлеровы углы поворота
    тензора);
  Function eff(l,m,n:double //
    направляющие косинусы внешнего
    поля):double;
end;
```

Таким образом, объект TPart будет иметь вид:

```
TPart=class(TObject)
public
  GT:TTensor; // G-тензор;
  wv:double; // время спин-спиновой
  релаксации,
  av:double; // параметр однородного
  уширения линий
  gdisp:double; // дисперсия ядерного
  окружения
  geff:double; // эффективное значение
  G-тензора
  epr:double; // наблюдаемая
  интенсивность спектра
  Constructor Create;
  Destructor Destroy; override;
  Procedure getGeff(l,m,n:double);
end;
```

На базе TPart может быть легко построен объект TDonor, инкапсулирующий характеристики и методы донора РЦ. При этом большинство методов наследуется от родительского объекта. Заново прописывается только процедура инициализации, т.е. процедура ввода данных, определяющих свойства донора:

```
TDonor=class(TPart)
public
  procedure Ini(Date:TStringList);
end;
```

Характеристики акцептора РЦ инкапсулируются в объекте TAccept, также являющимся потомком TPart. Однако в этот объект для описания СТВ с выделенными ядрами добавляется ещё один объект типа TTensor и метод для определения эффективного значения этого тензора. Естественно TAccept требует написания своей процедуры инициализации:

```
TAccept=class(TPart)
public
  THfi:TTensor;
  procedure Ini(Date:TStringList);
  procedure getAeff(l,m,n:double);
end;
```

Характеристики РЦ в целом инкапсулированы в объекте TCenter. Полями этого объекта являются переменные, характеризующие парное взаимодействие парамагнитных частиц. Методы этого объекта обеспечивают формирование матрицы и вычисление наблюдаемой интенсивности спектра ЭПР при заданных характеристиках внешнего поля, включая и его ориентацию:

```

TCenter=Class(TObject)
public
k0:double; // скорость гибели
электронно-дырочной пары
t1:double; // время спин-решёточной
релаксации
kt:double; // скорость гибели
триплетного состояния
ks:double; // скорость гибели
синглетного состояния
dpi:double; // параметр диполь-
дипольного взаимодействия
api:double; // углы диполь-дипольного
взаимодействия
Donor:TDonor;
Accept:TAccept;

```

```

Procedure getEff(theta,phi:double);
{углы ориентации РЦ относительно
внешнего поля}
Procedure getDdpi(theta,phi:double);
Procedure FormL(b1,frc,tmp:double
{амплитуда СВЧ-поля, частота СВЧ-поля,
температура});
Procedure
getSpectr(b0,b1,frc,tmp:double
{напряжённость внешнего поля, ...});
end;

```

Отметим, что метод GetSpectr объекта TCenter включает в себя наиболее трудоёмкую часть вычислений: учёт СТВ парамагнитных частиц с ядерным окружением (100000 шагов в цикле по методу Монте-Карло), учёт СТВ акцептора с некоторыми выделенными ядрами (4 шага), формирование матрицы взаимодействия и решение системы линейных уравнений. Структура метода с некоторыми несущественными сокращениями приведена ниже:

```

Procedure TCenter.getSpectr(b0,b1,frc,
tmp:double);
begin
...
for i:=1 to nummonte do // цикл по
числу однонаправленных РЦ
begin
getrand(z); // генерация пары
нормально распределённых чисел
...
for m:=1 to 4 do // цикл по числу
выделенных ядер СТВ-акцептора
begin
...
FormL(b1,frc,tmp); // формирование
матрицы взаимодействия
solver(L,x); // решение системы (1)
...

```

```

{вычисление наблюдаемой
интенсивности спектра акцептора
и донора для однонаправленных РЦ}
Accept.epr:=Accept.epr
+s*(x[12]+x[13]+x[14]-x[15]);
Donor.epr:=Donor.epr
+s*(-x[12]-x[13]+x[14]-x[15]);
end;
end;
end;

```

Вычисление спектра ЭПР РЦ сводится к многократному вызову метода GetSpectr для различных значений напряжённости и ориентации поля с последующим осреднением полученных в параллельных ветвях программы значений. Функция MPI_REDUCE позволяет вычислить значение интенсивности спектра всей системы. Вид программы вычисления полевого спектра с несущественными сокращениями приведён ниже:

```

program spectra_analysis;
use MPI2;
Center:TCenter;
...
begin
...
Center.Ini(Date);
Center.FormL(b1,frc,tmp);
for k:=1 to kmax do // цикл по внешнему
магнитному полю
begin
...
{разбиение области  $\Omega$  на подобласти  $\Omega_i$ }
for isph:=nbeg to nend do // цикл
по числу РЦ в подобласти
begin
...
Center.getEff(theta,phi);
Center.getDdpi(theta,phi);
Center.getSpectr(b0,b1,frc,tmp);
epr[1]:=
epr[1]+Center.Accept.epr/numsph;
epr[2]:=
epr[2]+Center.Donor.epr/numsph;;
end;

MPI_REDUCE(@epr, @epr, 2,
MPI_DOUBLE_PRECISION, MPI_SUM, 0,
MPI_COMM_WORLD);
end;
...
end.

```

Программная реализация алгоритма осуществлялась в среде DELPHI-7.0. При этом для обеспечения функционирования параллельной программы в коммуникационной среде MPICH-2.0 использовались функции MPI_Init,

MPI_Comm_size, MPI_Comm_rank, MPI_Reduce, MPI_Finalize библиотеки mpich2.dll. В виду того, что использование технологии MPI в среде DELPHI-7.0 не является традиционным, для работы этих функций был разработан интерфейсный модуль:

```
unit mpi2;
interface

const MPI_COMM_WORLD = 1140850688;

Type
MPI_Comm = longint;
MPI_Op = longint;
MPI_Datatype = longint;

function MPI_Init(var _para1 : longint;
var _para2 : Pchar) : longint; cdecl;
external 'mpich2.dll' name 'MPI_Init';

function MPI_Comm_size(_para1 :
MPI_Comm; var _para2 : longint) :
longint; cdecl; external 'mpich2.dll'
name 'MPI_Comm_size';

function MPI_Comm_rank(_para1 :
MPI_Comm; var _para2 : longint) :
longint; cdecl; external 'mpich2.dll'
name 'MPI_Comm_rank';

function MPI_Reduce(_para1 : pointer;
para2 : pointer; para3 : longint;
para4 : MPI_Datatype; para5 : MPI_Op;
para6 : longint; para7 : MPI_Comm) :
longint; cdecl; external 'mpich2.dll'
name 'PMPI_Reduce';

function MPI_Finalize : longint; cdecl;
external 'mpich2.dll' name
'MPI_Finalize';

function MPI_DOUBLE_PRECISION :
MPI_Datatype;
function MPI_SUM : MPI_Op;

implementation

function MPI_DOUBLE_PRECISION :
MPI_Datatype;
begin
MPI_DOUBLE_PRECISION :=
MPI_Datatype(1275070495);
end;

function MPI_SUM : MPI_Op;
begin
MPI_SUM := MPI_Op(1476395011);
end;

end.
```

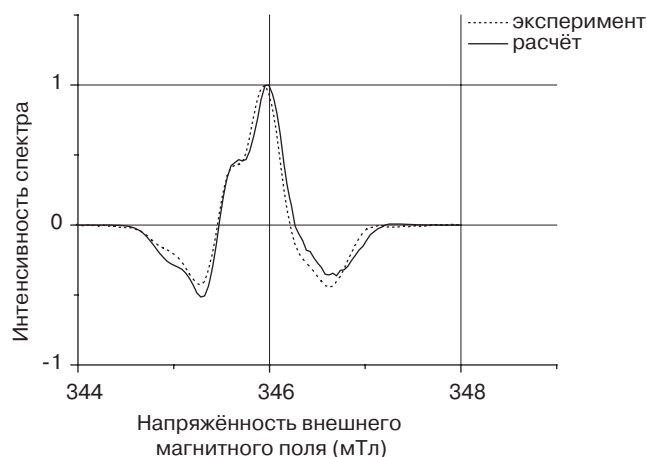


Рис. 1. Спектр РЦ.

При реализации метода Монте-Карло был использован стандартный генератор случайных чисел компилятора DELPHI-7.0, который генерировал случайные числа, равномерно распределённые на отрезке [0,1]. Нормально-распределённые величины, необходимые для учёта СТБ, получались с использованием известного преобразования Бокса-Мюллера.

На рис. 1 приведён спектр РЦ, рассчитанный с помощью описанной программы. На этом же рисунке приведены данные эксперимента, любезно предоставленные нам проф. Д. Штеликом. Время, необходимое для расчёта спектра, сопоставимого по точности с экспериментом, на кластере с использованием 16 ядер составило 3 ч. Рассматривалось 500 различных ориентаций РЦ относительно внешнего магнитного поля. При этом по каждому направлению оценивалось 100000 комбинаций случайных параметров СТБ.

На рис. 2 показана зависимость времени решения задачи от числа задействованных процессов и приведена кривая линейного ускорения. Рисунок демонстрирует хорошую масштабируемость алгоритма, близкую к линейному ускорению.

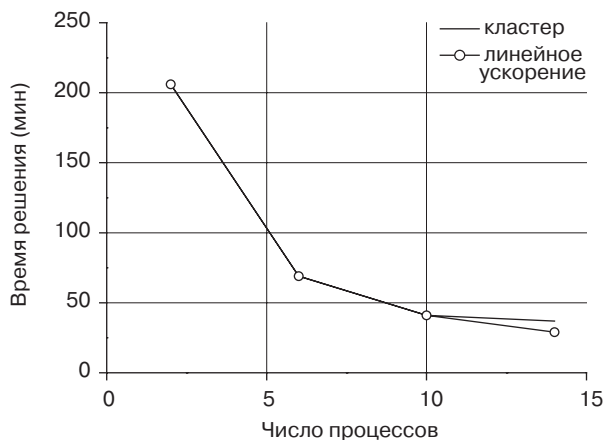


Рис. 2. Зависимость времени решения от числа процессов.

Таблица 1. Сравнительные характеристики программ.

Компилятор	Размер кода (кБайт)	Время решения (мин)
Pascal	101	37
Intel Fortran (32)	504	32
Intel Fortran (64)	603	19

Обычно считают, что вычислительная программа, написанная на языке Pascal, существенно уступает в производительности программе, написанной на C++ или Fortran. В таблице 1 приведены затраты времени на получение приближённого спектра ЭПР РЦ с помощью описанной Pascal-программы. В этой же таблице приведены затраты времени при решении этой же задачи с помощью двух вариантов программы, написанной на языке Fortran-90 в технике процедурного программирования. Первый вариант компилировался с помощью 32-разрядной версии компилятора Intel Fortran и не включал поддержки расширенного набора инструкций процессора. Второй вариант компилировался 64-разрядным компиля-

тором Intel Fortran с поддержкой расширенного набора инструкций. При решении задачи использовались 14 процессов на 7 двухядерных узлах кластера. Из таблицы следует, что программа, написанная в технике ООП на языке Pascal, имеет близкие характеристики производительности к программе, полученной с помощью 32-разрядного компилятора Intel Fortran.

Можно предположить, что при использовании компилятора с Pascal, генерирующего код с поддержкой расширенного набора инструкций процессора, можно получать программы, практически не уступающие по производительности Fortran-программам.

Литература

1. Немнюгин С.А., Стесик О.Л.: Параллельное программирование для многопроцессорных вычислительных систем. СПб.: БХВ-Петербург 2002. 400 с.
2. Mursalimov A.R., Chernikov S.K., Sadchikov Yu.V., Salikhov K.M., Stehlik D.: Appl. Magn. Reson. **35**, 113–125 (2008)
3. Ponti A.: J. Magn. Reson. **138**, 288–297 (1999)

Влияние изменения концентрации внутриклеточного кальция на электрические характеристики командных нейронов после выработки условного оборонительного рефлекса и долговременной сенситизации у виноградной улитки

Т. Х. Гайнутдинова, В. В. Андрианов, Д. И. Силантьева, Х. Л. Гайнутдинов

Отдел медицинской физики, лаборатория биофизики

В работе показано, что при повышении внутриклеточной концентрации ионов кальция с добавлением кофеина в раствор, омывающий нервную систему, величина мембранного потенциала не изменяется ни у интактных, ни у обученных, ни у сенситизированных улиток. При этом у интактных и обученных улиток происходит снижение порогового потенциала и увеличение критического уровня деполяризации, т.е. увеличивается возбудимость командных нейронов. Найдено, что снижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} в командных нейронах как инъекцией ЭГТА, так и аппликацией мембранопроникающего хелатора ВАРТА-АМ не приводит к специфическим изменениям электрических характеристик обученных и сенситизированных улиток. Результаты свидетельствуют, что снижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} в командных нейронах в этих случаях не приводит к специфическим изменениям электрических характеристик обученных и сенситизированных улиток.

Введение

Ионы Ca^{2+} регулируют разнообразные нейрональные процессы, что обусловлено их специфическими физико-химическими характеристиками, благодаря которым они являются наиболее универсальными внутриклеточными посредниками [1–4]. Ионы Ca^{2+} , поступающие внутрь клетки во время её возбуждения, с одной стороны, приводят к изменению свойств ионных каналов мембраны, а, с другой стороны, служат сигналами для активации различных биохимических реакций. Интересно, что в запуске биохимических процессов непременно принимают участие ионы Ca^{2+} , запускающие каскад вторичных посредников, набор которых одинаков в пре- и постсинаптических нейронах, но изменения могут идти разными путями [1, 2].

Ранее нами было показано, что в командных нейронах оборонительного рефлекса виноградной улитки при выработке условного оборонительного рефлекса (УОР), а также при формировании долговременной сенситизации (ДС) происходит снижение мембранного и порогового потенциалов, что свидетельствует о повышении возбудимости этих клеток [5]. Поскольку возбудимость нервных и мышечных клеток находится в сильной зависимости от наружной концентрации ионов Ca^{2+} [6], хотелось в продолжение этих исследований провести анализ роли ионов Ca^{2+} в проявлении долговременных эффектов ассоциативного обучения и ДС. Поэтому была поставлена задача – исследование роли внутриклеточных ионов кальция в формировании УОР и ДС у виноградной улитки на уровне командных нейронов оборонительного рефлекса.

Методика

Эксперименты проводили на виноградной улитке *Helix lucorum*. Перед началом экспериментов животные не менее двух недель находились в активном состоянии в стеклянном террариуме во влажной атмосфере, при комнатной температуре (18–22 °С) и избытке пищи. Для экспериментов выбирались здоровые на вид, подвижные животные примерно одного веса (около 20–25 г). Далее их разделяли случайным образом на группы. Оптимальные условия содержания поддерживались в течение всех этапов работы.

У виноградной улитки вырабатывали классический УОР на постукивание по раковине [5]. В качестве условного стимула использовали постукивание по раковине, которое в норме практически не вызывало оборонительной реакции. Безусловным стимулом служила струя воздуха в отверстие лёгочной полости, что приводит к безусловной оборонительной реакции закрытия пневмостомы. Сочетание стимулов предъявляли с интервалом 2–4 мин, рефлекс вырабатывался за три дня в результате предъявления 180–200 сочетаний условного и безусловного стимулов. ДС оборонительного рефлекса вырабатывали по отработанной схеме [5]. Животным предъявляли электрические стимулы в область головы четыре раза в день в течение 4-х дней с интервалом в 1.5–2 ч. Длительность каждого стимула составляла 1/2 с. Ток имел следующие характеристики: прямоугольные импульсы амплитудой 6–8 мА, длительностью 10 мс, частотой 50 Гц. Действительная амплитуда тока при стимуляции контролировалась по экрану осциллографа. Животные во время нанесения электрического раздраже-

ния находились на медной пластине-электроде, покрытой слоем смоченной в воде бумаги. Второй электрод представлял собой металлический стержень, который прикладывался к голове улитки. Животные контрольных групп проходили те же процедуры, что и опытные, но без предъявления им электрошоковой стимуляции. Критерием выработки ДС служило значительное увеличение времени закрытого состояния пневмостома в ответ на предъявление тестирующего раздражения по сравнению с исходной реакцией. Только полное закрытие пневмостома определялось как положительная реакция на стимул.

После выработки УОР или формирования ДС проводили анализ электрических характеристик командных нейронов ЛПа3, ППа3, ЛПа2, ППа2 оборонительного поведения. Измерения проводились при комнатной температуре (20–22 °C) с применением внутриклеточных стеклянных микроэлектродов, имеющих сопротивление 5–30 МОм и заполненных 2.5M KCl. В ходе эксперимента регистрировали мембранный потенциал (V_m), порог генерации потенциалов действия (V_t) и критический уровень деполяризации (E_c) нейронов.

Физиологический раствор для виноградной улитки содержал (ммоль/л): NaCl – 80, KCl – 4, CaCl₂ – 10, MgCl₂ – 5 и NaHCO₃ – 5; pH 7.6–7.8. Увеличение внутриклеточной концентрации кальция достигалось с помощью погружения нервной системы моллюска в раствор, содержащий кофеин: NaCl – 80 mM, KCl – 4 mM, CaCl₂ – 10 mM, MgCl₂ – 5 mM, NaHCO₃ – 5 mM, Caffeine (1,3,7-Trimethylxanthine) – 2 mM. Для снижения содержания кальция внутри клетки использовали инъекцию хелатора кальция – ЭГТА (EGTA – ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'- tetraacetic acid) (Sigma) [7]. Инъекция производилась в течение 5 мин с силой тока 1 нА через регистрирующий микроэлектрод, который был заполнен 0.5 M раствором ЭГТА, затем каждые 5 мин

регистрировались электрические характеристики в течение 30 мин. Кроме того, были проведены экспериментальные исследования влияния снижения внутриклеточной концентрации Ca²⁺ за счёт применения мембрано-проникающего хелатора Ca – ВАРТА-АМ как у обученных, так и у сенситизированных улиток. Использовалась ВАРТА-АМ в концентрации 10⁻⁴ моль.

Было исследовано 44 нейрона в группе интактных улиток, 54 нейрона в группе обученных улиток и 60 нейронов в группе улиток после ДС. Регистрация потенциалов производилась при помощи аналого-цифровых преобразователей непосредственно на компьютер. Результаты статистически обрабатывались с применением t-критерия Стьюдента. В работе приведены средние значения измеряемых величин и стандартные ошибки среднего ($M \pm SEM$).

Результаты

В работе были проведены исследования воздействия хелаторов кальция ЭГТА и ВАРТА-АМ, которые снижают содержание кальция в среде [7, 8], и кофеина, который вызывает выброс кальция из внутриклеточных депо [9], на электрические характеристики командных нейронов, в том числе после ассоциативного обучения и ДС.

В первой серии экспериментов были проведены исследования влияния повышения внутриклеточной концентрации Ca²⁺ с добавлением в омывающий раствор кофеина (2 mM) на электрические характеристики командных нейронов интактных, обученных и сенситизированных улиток. При добавлении кофеина в раствор, омывающий изолированную нервную систему моллюска, V_m в группе интактных улиток не изменялась: -57.8 ± 0.9 в физиологическом растворе и -58 ± 1 мВ в растворе,

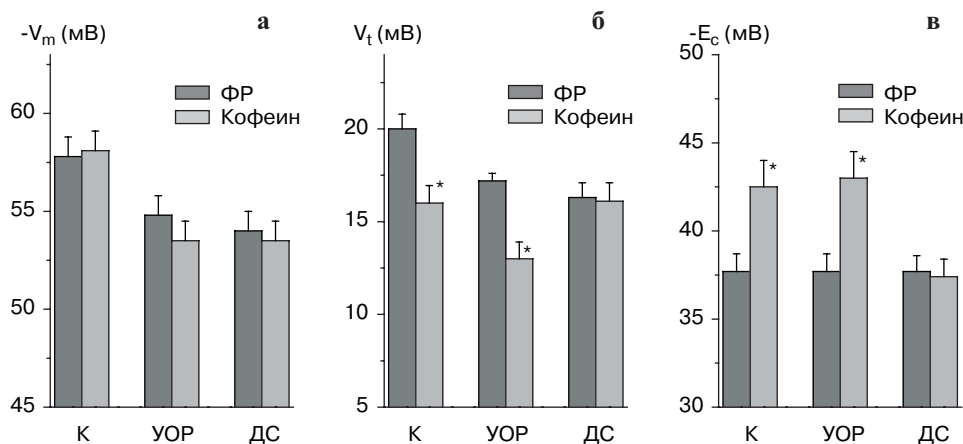


Рис. 1. Значения электрических характеристик командных нейронов оборонительного поведения (ЛПа2, ППа2, ЛПа3 и ППа3) интактных (К), обученных (УОР) и сенситизированных (ДС) улиток в норме (ФР) и при добавлении в раствор кофеина (Кофеин). **а** Мембранный потенциал (V_m); **б** порог генерации потенциала действия (V_t); **в** критический уровень деполяризации (E_c). * – достоверное отличие от значений в ФР ($p < 0.05$).

содержащем кофеин. Не изменялась величина мембранного потенциала (V_m) и в группе обученных улиток: -54.8 ± 0.9 в физиологическом растворе и -53.5 ± 1 мВ в растворе, содержащем кофеин (рис. 1а). Значение порога генерации потенциала действия (V_t) у intactных улиток при добавлении в раствор кофеина снижалось с 20 ± 0.7 в физиологическом растворе до 16 ± 1 мВ при добавлении кофеина. У обученных улиток при добавлении кофеина V_t уменьшался до 13 ± 0.9 по сравнению с 17.2 ± 0.4 мВ в растворе, не содержащем кофеин (рис. 1б). Достоверно изменялись при добавлении в раствор кофеина и значения критического уровня деполяризации (E_c) в обеих группах улиток. E_c достоверно смещался в сторону отрицательных значений как в группе intactных улиток с -37.7 ± 1 до -42.5 ± 1.5 мВ, так и в группе обученных улиток с -37.7 ± 1 до -43 ± 1.5 мВ (рис. 1в). При ДС было найдено, что V_m также не меняется: -54 ± 1 в физиологическом растворе и -53.5 ± 1 мВ в растворе, содержащем кофеин (рис. 1а). V_t командных нейронов у сенситизированных улиток, в отличие от intactных и обученных улиток, при добавлении в раствор кофеина не изменялся: 16.3 ± 0.8 в физиологическом растворе и 16.1 ± 1 мВ в растворе, содержащем кофеин (рис. 1б). Соответственно, не изменялся у сенситизированных улиток и E_c (рис. 1в). Таким образом, в этой серии экспериментов найдено, что повышение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} при добавлении кофеина в раствор, омывающий нервную систему моллюска, величина V_m не изменяется ни у intactных, ни у обученных, ни у сенситизированных улиток. При этом у intactных и обученных улиток происходит снижение V_t и увеличение E_c , т.е. увеличивается возбудимость командных нейронов.

Во второй серии экспериментов были проведены исследования влияния снижения внутриклеточной концентрации Ca^{2+} на электрические характеристики команд-

ных нейронов intactных, обученных и сенситизированных улиток. Сначала для снижения содержания Ca^{2+} внутри клетки использовали инъекцию хелатора кальция – ЭГТА. Инъекция производилась в течение 5 мин с силой тока 1 нА через регистрирующий микроэлектрод, который был заполнен 0.5 М раствором ЭГТА, затем каждые 5 мин регистрировались электрические характеристики в течение 30 мин. При уменьшении внутриклеточной концентрации Ca^{2+} инъекцией ЭГТА значения V_m не изменялись ни в группе intactных улиток: -58.9 ± 0.9 до инъекции и -59.8 ± 2.9 мВ через 30 мин после начала инъекции ЭГТА, ни в группе обученных улиток -55.7 ± 0.9 до начала инъекции -55.8 ± 2 мВ через 30 мин после инъекции. V_t в группе intactных улиток достоверно увеличивался: 19.2 ± 0.6 до внутриклеточной инъекции EGTA и 22.5 ± 0.4 мВ через 30 мин после начала инъекции хелатора. В группе обученных улиток V_t имел тенденцию к увеличению: 14.9 ± 1.2 до инъекции и 16.8 ± 0.8 мВ после начала инъекции, однако это отличие не было достоверным (рис. 2). В группе сенситизированных улиток V_m командных нейронов также не изменялся, а V_t имел тенденцию к увеличению с 14.0 ± 0.6 до начала инъекции до 15.5 ± 0.8 мВ после 30 мин инъекции (рис. 2). E_c в этих экспериментах имел тенденцию к снижению, но изменения были не достоверными.

В продолжение этих экспериментов снижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} командных нейронов intactных, обученных и сенситизированных улиток достигалось аппликацией в омывающий раствор мембранопроникающего хелатора ионов Ca^{2+} ВАРТА-АМ. Измерения электрических характеристик показало, что V_m и V_t , а также E_c в этих экспериментах достоверно не менялись для всех групп животных (рис. 3). Из полученных результатов видно, что снижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} в командных нейронах как инъекцией

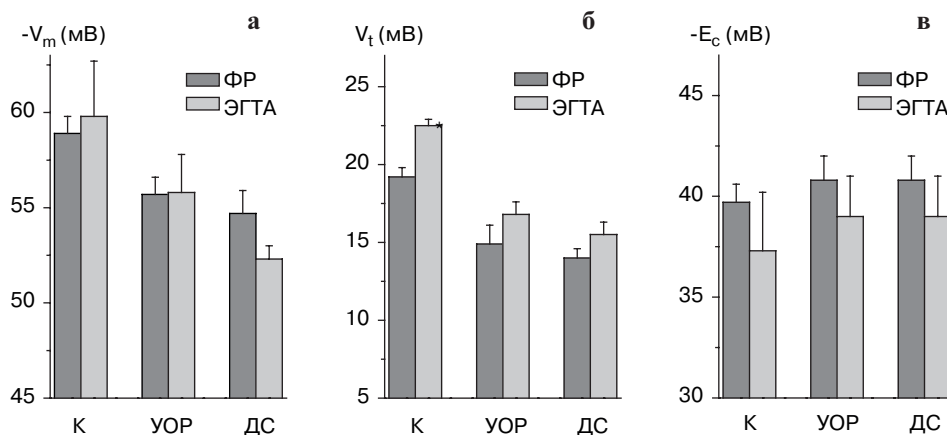


Рис. 2. Значения электрических характеристик командных нейронов оборонительного поведения (ЛПа2, ППа2, ЛПа3 и ППа3) intactных (К), обученных (УОР) и сенситизированных (ДС) улиток в норме (ФР) и при добавлении в раствор ЭГТА (ЭГТА). а Мембранный потенциал (V_m); б порог генерации потенциала действия (V_t); в критический уровень деполяризации (E_c). * – достоверное отличие от значений в ФР ($p < 0.05$).

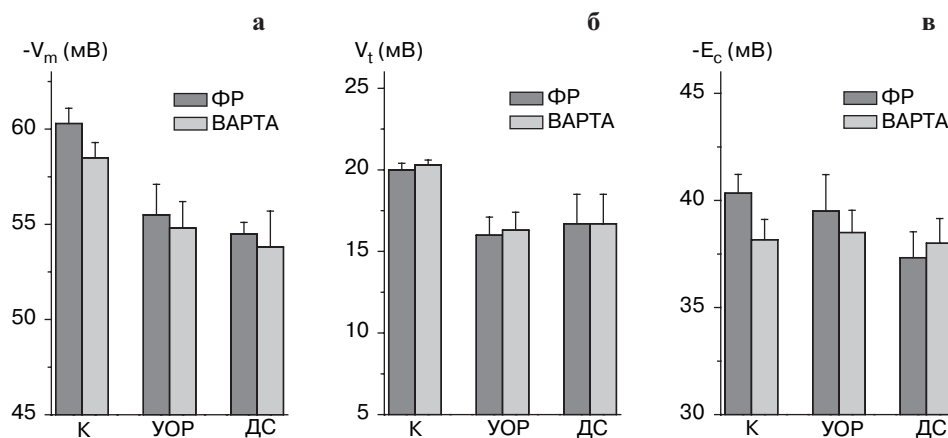


Рис. 3. Значения электрических характеристик командных нейронов оборонительного поведения (ЛПа2, ППа2, ЛПа3 и ППа3) интактных (К), обученных (УОР) и сенситизированных (ДС) улиток в норме (ФР) и при добавлении в раствор ВАРТА (ВАРТА). **а** Мембранный потенциал (V_m); **б** порог генерации потенциала действия (V_t); **в** критический уровень деполяризации (E_c). * – достоверное отличие от значений в ФР ($p < 0.05$).

ЭГТА, так и аппликацией мембранопроникающего хелатора ВАРТА-АМ не приводит к специфическим изменениям электрических характеристик обученных и сенситизированных улиток.

Обсуждение

Известно, что кальций играет важную роль в долговременных формах пластичности. Речь идёт, прежде всего, об индукции пресинаптического облегчения [3]. В последнее время появились работы, показывающие, что при выработке условного рефлекса наблюдаются также изменения на уровне постсинаптических нейронов. На уровне постсинаптического нейрона было показано, что внутриклеточное введение хелатора кальция ЭГТА блокирует индукцию долговременной депрессии [10], а инъекция CaCl_2 в постсинаптический нейрон производит изменения, сходные с синаптическим облегчением [11]. Было найдено, что определяющую роль при этом играет высвобождение ионов Ca^{2+} из внутриклеточных источников хранения, в то время как вход Ca^{2+} через потенциалзависимые каналы имеет только дополнительный эффект [2, 12]. Дж. Бао с соавторами [13] на клеточной культуре нашли, что инъекции медленного кальциевого хелатора ЭГТА и быстрого ВАРТА сильно ослабляли облегчение возбуждающих постсинаптических потенциалов, вызванное сочетанной стимуляцией, но не влияли на облегчение в ответ на несочетанную стимуляцию, либо только на серотонин [13]. Исследователи не обнаружили аддитивности пре- и постсинаптического механизмов, что свидетельствует об их взаимном влиянии и тесном переплетении.

Критическая роль внутриклеточного кальция доказана для посттетанической потенциации, гетеросинаптического облегчения, долговременного торможения, сенситизации, ассоциативного обучения [10, 11, 13–15].

Имеющиеся в литературе результаты указывают, что поступление Ca^{2+} в терминаль является необходимым условием пресинаптического облегчения [3]. Была проведена работа [15], показавшая, что выработка сенситизации во время инъекций хелаторов кальция ЭГТА и ВАРТА в нейроны ЛПл1 и ППл1 приводила к подавлению синаптического облегчения в ответах как на химические раздражения головы, так и на тактильные раздражения головы и ноги животного. Вместе с тем, в этих условиях возбудимость мембраны возрастала более выражено, чем у нейронов контрольных животных.

Модулирующая роль ионов кальция в пластических изменениях показана в целом ряде экспериментов по гетеросинаптическому облегчению и гомосинаптической депрессии [13, 15]. Повышение внутриклеточной концентрации ионов Ca^{2+} при добавлении в физиологический раствор кофеина происходит, в основном, за счёт активации рианодиновых рецепторов и выхода ионов Ca^{2+} из эндоплазматического ретикула [2, 16]. Такое повышение внутриклеточного Ca^{2+} в наших экспериментах приводило к снижению порога генерации потенциала действия и смещению критического уровня деполяризации в сторону положительных значений мембранного потенциала командных нейронов примерно на одинаковую величину, как в группе интактных, так и в группе обученных улиток. В то же время сенситизированные улитки отличаются от обученных по изменению порогового потенциала при повышении внутриклеточной концентрации Ca^{2+} . Наши результаты показывают, что снижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} в командных нейронах как инъекцией ЭГТА, так и аппликацией мембранопроникающего хелатора ВАРТА-АМ не приводит к специфическим изменениям электрических характеристик командных нейронов обученных и сенситизированных улиток. Это свидетельствует о том, что снижение внутриклеточного кальция не задействовано в сохране-

нии повышения возбудимости командных нейронов при обучении.

Таким образом, как повышение, так и понижение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} не задействованы в сохранении повышения возбудимости командных нейронов после ассоциативного обучения и ДС. Их роль критична, прежде всего, на стадии инициации пластических перестроек.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-04-00224).

Литература

1. Brini M., Carafoli E.: *Cel. Mol. Life. Sci.* **57**, 354–370 (2000)
2. Rizzuto R., Pozzan T.: *Physiol. Rev.* **86**, 369–408 (2006)
3. Rusakov D.A.: *Neuroscientist* **12**, no. 4, 317–326 (2006)
4. Костюк П.Г.: Кальций и клеточная возбудимость. М.: Наука 1986. 255 с.
5. Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Тарасова Е.А.: *Журн. высш. нервн. деят.* **48**, № 6, 1004–1013 (1998)
6. Николлс Дж.Г., Мартин А.Р., Валлас Б.Дж., Фукс П.А.: *От нейрона к мозгу*. М.: УРСС 2003. 672 с.
7. Jong D.S., Pape P.C., Baylor S.M., Chandler W.K.: *J. General Physiol.* **106**, 337–338 (1995)
8. Turner C.P., Connell J., Blackstone K., Ringler S.L.: *Brain Res.* **1128**, 50–60 (2007)
9. Pagala M.K.D., Taylor S.R.: *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* **274**, 623–632 (1998)
10. Lin X.Y., Glanzman D.L.: *Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **255**, no. 1344, 215–221 (1994)
11. Malyshev A.Y., Balaban P.M.: *Neurosci. Lett.* **261**, no. 1-2, 65–68 (1999)
12. Talk A., Matzel L.: *Neurobiol. Learn. Mem.* **66**, no. 2, 183–197 (1996)
13. Bao J.X., Kandel E.R., Hawkins R.D.: *J. Neurosci.* **18**, no. 1, 458–466 (1998)
14. Никитин В.П., Козырев С.А.: *Журн. высш. нервн. деят.* **52**, № 3, 326–333 (2002)
15. Bailey C.H., Giustetto M., Zhu H., Chen M., Kandel E.R.: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **97**, no. 21, 11581–11586 (2000)
16. Нистратова В.Л., Пивоваров А.С.: *Журн. высш. нервн. деят.* **54**, № 4, 554–564 (2004)

Роль оксида азота в процессе формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки

Л. Н. Муранова, В. В. Андрианов, Т. Х. Гайнутдинова, Х. Л. Гайнутдинов

Отдел медицинской физики, лаборатория биофизики

В работе показано, что предварительная инъекция как блокатора NO-синтазы L-NAME, так и донора NO нитроглицерина не предотвращают формирования долговременной сенситизации, но уменьшают её выраженность. Хроническое введение нитроглицерина не влияет на мембранный потенциал командных нейронов при долговременной сенситизации, а введение L-NAME снижает пороговый потенциал, что демонстрирует повышение возбудимости этих нейронов и коррелирует с усиленной реакцией пневмостома.

Введение

Одним из наиболее важных посредников, участвующих в функционировании разнообразных систем организма, является оксид азота (NO). У моллюсков он играет роль межклеточного мессенджера и сигнальной молекулы [1, 2]. В различных ганглиях виноградной улитки *Helix lucorum* гистохимическим методом были выявлены NADPHd-позитивные нейроны, синтезирующие NO. Деполяризующее действие на NADPHd-позитивные нейроны оказывают доноры оксида азота [2, 3]. Они снижают пороги возбуждения, усиливают ответы на стимуляцию и потенцируют возбуждающее действие глутамата. Оксид азота контролирует пластические свойства этих нейронов: блокатор NO-синтазы способствует развитию привыкания, а доноры оксида азота дают эффект сенситизации [4]. Различные доноры оксида азота оказывают на серотониновые нейроны такое же действие, как и серотонин. Они вызывают деполяризацию, повышение импульсной и синаптической активности. Их действие обратимо и воспроизводится при повторном применении. Серотонин и доноры NO взаимно усиливают эффекты друг друга [4]. Участие NO в синаптической пластичности наиболее ярко проявляется в таких процессах, как долговременная потенциация и депрессия. С долговременной синаптической потенциацией, прежде всего, в гиппокампе, связывают пластичность межнейронных связей, лежащих в основе памяти [5].

Очень интересной нейробиологической моделью долговременных модификаций поведения является долговременная сенситизация (ДС). ДС – одна из форм пластичности, которая появляется в ответ на экстрасимулы, такие как электрошок, сильные химические воздействия. Это состояние характеризуется резким усилением оборонительных реакций, сопровождающихся повышением возбудимости основных элементов нейронной сети – сенсорных, командных либо моторных нейронов [6–9]. ДС, являясь видонеспецифическим феноменом, т.е. присутствующим у животных разного уровня организации, позволя-

ет успешно исследовать мембранные механизмы формирования устойчивых очагов возбуждения в нервной системе животного при изменении поведения [7, 9]. Реализация такой экспериментальной модели на животных с простой нервной системой создаёт реальные предпосылки для выяснения клеточных механизмов формирования и развития состояний, возникающих при различных нервно-психических расстройствах (стрессовые состояния, разного рода возбуждения, шизофрения и т.д.) и позволяет успешно исследовать мембранные механизмы долговременных модификаций поведения [6, 7] высших животных на относительно простых объектах или моделях, удобных для анализа [7, 8].

Таким образом, есть результаты, демонстрирующие, что в ряде важных процессов нервной системы, прежде всего пластичности, эффекты оксида азота синергичны с эффектами серотонина. Учитывая ведущую роль серотонина как медиатора в формировании ДС [7], целью данного исследования явилось изучение роли оксида азота и его метаболитов в процессе формирования ДС, и эффектов их воздействия на внутриклеточные сигнальные системы нейрона при ДС у виноградной улитки.

Методика

Эксперименты проводились на одном из самых высоко-развитых представителей брюхоногих – наземном лёгочном моллюске рода *Helix* – *Helix lucorum* крымской популяции. Моллюсков содержали небольшими группами (по 15–25 особей) в стеклянных террариумах, при комнатной температуре, высокой влажности и избытке пищи. В качестве пищи использовались морковь, листья лопуха и овсяные хлопья. Для экспериментов выбирались здоровые на вид, подвижные животные примерно одного веса (20–25 г). До эксперимента улитки не менее двух-трёх недель находились в активном состоянии.

ДС оборонительного рефлекса вырабатывали по ранее отработанной схеме [7]. На животных воздейст-

ли пакетом электрических импульсов в область головы четыре раза в день в течение 4-х дней с интервалом в 1.5–2 ч. Длительность каждого пакета составляла 0.5 с. Амплитуда прямоугольных импульсов тока в пакете составляла 6–8 мА, длительность 10 мс, частота следования импульсов была 50 Гц. Реальная амплитуда тока при стимуляции контролировалась на экране осциллографа. Критерием выработки ДС служило значительное увеличение времени закрытия пневмостома в ответ на предъявление тестирующего раздражения по сравнению с исходной реакцией. Только полное закрытие пневмостома определялось как положительная реакция на стимул.

Для того, чтобы изучить влияние донора и блокатора оксида азота на формирование ДС у виноградной улитки, использовали растворы нитроглицерина (1% водный раствор отечественного производства) и L-NAME (L-N^G-nitro L-arginine methyl ester, Sigma, USA) в дозе 100 мг/кг веса животного, которые вводили шприцем во внутреннюю полость животного (в объеме жидкости 0.1 мл) в область синусного узла один раз в сутки в течение 4 дней за 30 мин до начала выработки ДС.

Результаты

В первой экспериментальной части исследовалось действие экзогенного донора NO нитроглицерина на формирование ДС. Было показано, что при предъявлении в течение 4-х дней электрических стимулов показатели оборонительного поведения (продолжительность закрытого состояния пневмостома T_{close} в ответ на тестирующий стимул) у животных, инъектированных физиологическим раствором ($n = 15$), достоверно ($p < 0.01$) увеличились с 15.2 ± 0.6 до 61.7 ± 2.8 с. Это свидетельствует о формировании у них ДС (рис. 1). Показатели оборонительного поведения контрольных (интактных) животных ($n = 15$) достоверно не изменились. Введение

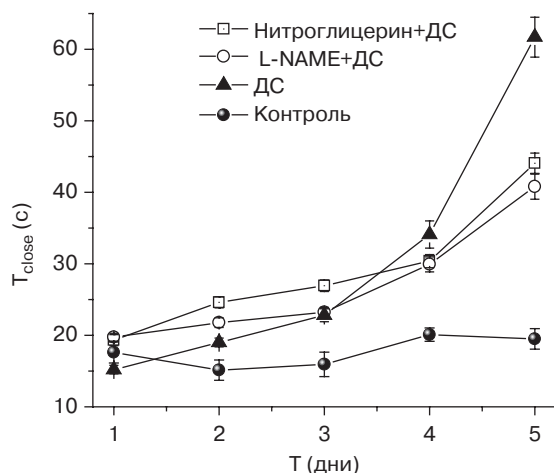


Рис. 1. Динамика изменения реакции пневмостома при воздействии экзогенного донора NO нитроглицерина и блокатора NO-синтазы L-NAME на формирование ДС у виноградных улиток.

нитроглицерина за 30 мин до начала выработки ДС ($n = 15$) привело к достоверному ($p < 0.01$) увеличению реакции пневмостома с 19.3 ± 0.8 до 44.1 ± 1.4 с, но выраженность ДС уменьшилась (рис. 1).

Измерение электрических характеристик командных нейронов показало, что формирование ДС приводит к деполяризации мембран клеток. Потенциал покоя (V_m) у сенситизированных животных ($p < 0.01$) смещается до -56.3 ± 0.7 ($n = 15$) по сравнению с -59.8 ± 0.7 мВ у интактных улиток ($n = 19$) (рис. 2а). При этом снижается ($p < 0.01$) также величина порогового потенциала (V_t) до 17.8 ± 0.8 по сравнению с 19.7 ± 0.5 мВ у интактных улиток (рис. 2б). В группе животных, получавших инъекции донора оксида азота нитроглицерина за 30 мин до начала выработки ДС ($n = 9$), значение V_m смещается до -55.7 ± 1.2 по сравнению с -59.8 ± 0.7 мВ у интактных и с -56.3 ± 0.7 мВ у сенситизированных улиток. Наблюдается также снижение V_t до 16 ± 1.2 по сравнению с 19.7 ± 0.5 мВ у интактных и с 17.8 ± 0.8 мВ у сенситизированных улиток (рис. 2). Измерение электрических характеристик командных нейронов показало, что отличия группы с введением нитроглицерина до начала формирования ДС от группы сенситизированных животных были не достоверными. Таким образом, введение донора оксида азота нитроглицерина 30 мин до начала выработки

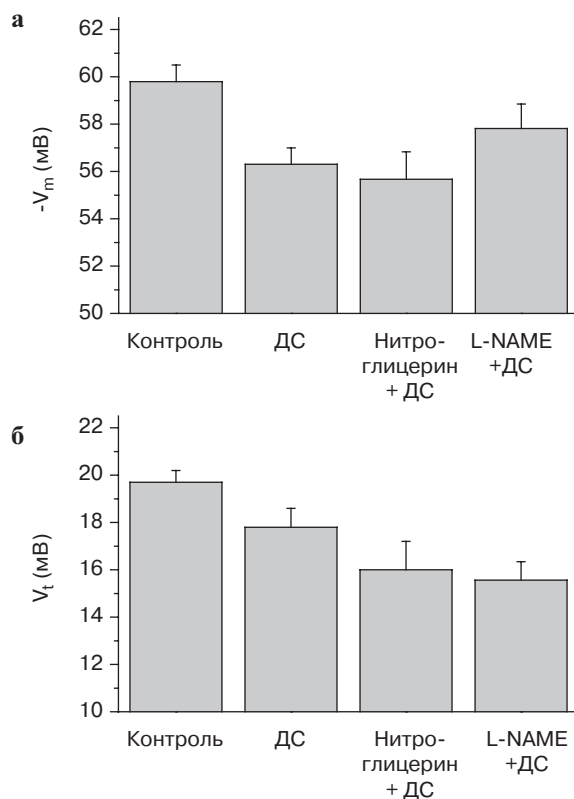


Рис. 2. Изменение: а мембранного потенциала (V_m) и б порога генерации потенциала действия (V_t) при воздействии экзогенного донора NO нитроглицерина и блокатора NO-синтазы L-NAME на формирование ДС.

ДС не препятствует формированию ДС, но в тоже время снижает её выраженность на поведенческом уровне.

Далее были исследованы эффекты влияния блокатора NO-синтазы L-NAME на поведенческие реакции виноградных улиток при формировании ДС. В ходе эксперимента было получено, что при введении блокатора NO-синтазы L-NAME, с последующей сенситизацией ($n = 15$), показатели оборонительного поведения увеличились с 19.8 ± 0.6 до 40.8 ± 1.8 с (рис. 1). В группе сенситизированных улиток продолжительность закрытого состояния пневмостома увеличилась с 15.2 ± 0.6 до 61.7 ± 2.8 с (рис. 1). Таким образом, в группе с введением L-NAME до начала формирования ДС выраженность ДС слабее, чем в группе сенситизированных животных.

Измерения электрических характеристик командных нейронов оборонительного поведения показало, что значение V_m у животных, сенситизированных после инъекции блокатора NO-синтазы L-NAME ($n = 31$) составило -58.1 ± 0.7 по сравнению с -59.8 ± 0.7 мВ у интактных и с -56.3 ± 0.7 мВ у сенситизированных улиток (рис. 2). V_t в группе улиток после инъекции L-NAME достоверно ($p < 0.05$) снизился до 15.6 ± 0.8 по сравнению с 17.8 ± 0.8 мВ в группе сенситизированных улиток и с 19.7 ± 0.5 мВ в группе интактных улиток (рис. 2). Таким образом, предварительная инъекция блокатора NO-синтазы L-NAME не предотвращает формирования ДС.

Обсуждение

Из литературных данных известно, что в нервной системе улитки серотонин и оксид азота однонаправлено регулируют функцию серотонинергической системы [4]. Они не только возбуждают серотониновые нейроны, но и координируют их работу за счёт активации общих синаптических видов, которые, по-видимому, тоже являются серотониновыми. Доноры оксида азота, как и серотонин, блокируют привыкание на уровне электровозбудимой мембраны и снижают пороги возбуждения нейронов [10]. Было выдвинуто предположение, что оксид азота тонически участвует в формировании фоновой активности серотониновых нейронов (блокирование синтеза NO снижает уровень фоновой активности). NO опосредует или усиливает возбуждающее действие серотонина на серотониновых нейронах (блокирование синтеза NO уменьшает это действие серотонина). И, наконец, NO участвует, по-видимому, в механизме синаптической передачи от общего пачечного входа или причастна к генерации эндогенной пачечной активности пресинаптическим нейроном (блокирование синтеза NO включает синхронную пачечную активность и подавляет её активацию серотонином, а добавление экзогенного оксида азо-

та восстанавливает эту активность). Возможно, NO является вторичным посредником при возбуждающем действии серотонина [4].

Подобное предположение подтверждается экспериментами, показывающими, что блокирование NO-синтазы перед выработкой пищевого рефлекса сильно ухудшает обучение виноградной улитки. Улитки с выработанным условным рефлексом после ингибирования NO-синтазы остаются способными обнаружить пищу. Эти результаты указывают на то, что NO участвует в процессе приобретения памяти [11]. Кроме того, найдено, что донор NO вызывает у прудовика оборонительные реакции при ползании и аппликация доноров NO способствует торможению возбуждающих постсинаптических потенциалов в нейронах RPD1 и LP1 прудовика [12] и ведёт к торможению осцилляций в лобных долях моллюска *Limax maximus* [13].

Нами было показано, что предварительная инъекция как блокатора NO-синтазы L-NAME, так и донора NO нитроглицерина не предотвращают формирования ДС, но уменьшают выраженность ДС. Хроническое введение нитроглицерина не влияет на мембранный потенциал командных нейронов при ДС, а введение L-NAME снижает пороговый потенциал у сенситизированных улиток, что демонстрирует повышение возбудимости этих нейронов и коррелирует с усиленной реакцией пневмостома.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-04-48834).

Литература

1. Huang S., Kerschbaum H.H., Engel E., Hermann A.: J. Neurochem. **69**, 2516–2528 (1998)
2. Zsombok A., Schrofner S., Hermann A., Kerschbaum H.H.: Neurosci. Lett. **295**, no. 3, 85–88 (2000)
3. Kerschbaum H.H., Huang H.H., Xie S., Hermann A.: Cell Tissue Res. **301**, no. 3, 405–411 (2000)
4. Дьяконова Т.Л.: Рос. физиол. журн. им. И. М. Сеченова. **86**, № 9, 1210–1219 (2000)
5. Сосунов А.А.: Соросовский образовательный журн. **6**, № 12 (2000)
6. Castellucci V.F., Frost W.N., Golet P., Montarollo P.G., Schacher S., Morgan J.A., Blumenfeld H., Kandel E.R.: J. Physiol. (Paris) **81**, no. 4, 349–357 (1986)
7. Гайнутдинова Т.Х., Андрианов В.В., Назырова Р.Р., Гайнутдинов Х.Л.: Журн. высш. нервн. деят. **49**, № 6, 1063–1065 (1999)
8. Никитин В.П., Козырев С.А.: Журн. высш. нервн. деят. **45**, № 4, 732–741 (1995)
9. Cleary L.J., Lee W.L., Byrne J.H.: J. Neurosci. **18**, 5988–5998 (1998)
10. Дьяконова Т.Л., Реутов В.П.: Рос. физиол. журн. им. И. М. Сеченова. **84**, № 11, 1264–1272 (1998)
11. Teyke T.: Neurosci. Lett. **206**, 29–32 (1996)
12. Kazakevich V.B., Sidorov A.V., Gourine V. N.: J. Neurophysiol. **83**, 116–125 (2000)
13. Gelperin A., Flores J., Raccuia-Behling F., Cooke I.R.: J. Neurophysiol. **83**, 116–127 (2000)

Динамика содержания оксида азота в ткани сердца крыс в ходе онтогенеза (крыс разных возрастов)

Г. Г. Яфарова, В. В. Андрианов, С. В. Юртаева, В. С. Июдин, Л. Н. Муранова, Х. Л. Гайнутдинов

Отдел медицинской физики, лаборатория биофизики; отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии; лаборатория молекулярной радиоспектроскопии

Целью данной работы явилось исследование возрастных особенностей изменений содержания NO в сердце крыс разных возрастов. Используя метод ЭПР-спектроскопии, обнаружено, что количество T- и R-конформеров Nb-NO, образующихся в тканях сердца крыс в ходе онтогенеза, у интактных крыс уменьшается с 14-ти до 70-дневного возраста. Полученные результаты расширяют представление о роли NO в регуляции деятельности сердца крыс на разных этапах постнатального онтогенеза и могут быть использованы для трактовки результатов физиологических исследований на крысах в зависимости от их возраста.

Введение

Изучению нервной регуляции сердца посвящено огромное количество исследований. Считается, что изменения деятельности сердца с возрастом связаны с усилением парасимпатических и ослаблением симпатических влияний. Большое значение в регуляции сердца имеет внутрисердечная нервная система; предполагается, что возрастные особенности деятельности сердца связаны также с изменением реактивности рецепторных структур сердца [1]. Последние два десятилетия вошли в историю биологии и медицины открытием новой физиологически активной молекулы – оксида азота (NO). Установлено, что эта молекула обладает широким спектром биологического действия и, являясь одним из мессенджеров, участвует в регуляции систем внутри- и межклеточной сигнализации [2]. Наиболее значимым направлением является изучение роли и содержания NO в сердце [3, 4]. На данный момент известно действие NO на сердце посредством регуляции внесердечных и коронарных сосудов, показано прямое воздействие NO на миоциты и рецепторы сердца, доказано токсическое действие NO на кардиомиоциты при патологических состояниях. Таким образом, NO представляется актуальным объектом для исследования на предмет количественного содержания [5, 6], и задача надёжного обнаружения, а также точного измерения его количества в биологических системах становится всё более важной. Исходя из этого, на первое место встаёт вопрос об использовании современного метода количественного определения оксида азота в тканях сердца. Недостаточно данных о роли NO в регуляции деятельности сердца крыс на разных этапах постнатального онтогенеза, которые могли бы быть использованы для трактовки результатов физиологических исследований на крысах в зависимости от их возраста. Данная работа посвящена изучению содержания NO в ткани

сердца интактных крыс разных возрастных групп с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на интактных белых лабораторных беспородных крысах 14-, 21- и 70-дневного возраста. Для определения содержания NO в органах крыс использовалась методика, разработанная А. Ф. Ваниным с сотрудниками [7]. Метод спинного захвата основан на реакции радикала со спиновой ловушкой. Используя свойство большого сродства оксида азота к переходным ионам, был применён комплекс Fe^{2+} с диэтилдитиокарбаматом (ДЭТК) для захвата NO и формирования устойчивого тройного комплекса $(\text{ДЭТК})_2\text{-Fe}^{2+}\text{-NO}$, который затем определялся методом ЭПР-спектроскопии при 77 К. Эти комплексы характеризуются легко распознаваемым спектром ЭПР со значением g-фактора $g = 2.035$ и триплетной сверхтонкой структурой. Количество NO оценивалось по интенсивности характерного сигнала ЭПР. Для образования в организме данного комплекса животным вводился вводный раствор ДЭТК-Na в дозе 500 мг/кг в 2.5 мл воды внутривентриально и раствор цитрата железа (II) (сульфат железа (II) $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, Sigma, USA) в дозе 37.5 мг/кг + цитрат натрия, 187.5 мг/кг подкожно. ДЭТК-Na при взаимодействии с цитратом железа (сульфат железа (FeSO_4) + цитрат натрия) образует водонерастворимый комплекс ДЭТК-Fe (II), который, в свою очередь, взаимодействует с NO, в результате чего образуется стабильный радикал $(\text{ДЭТК})_2\text{-Fe}^{2+}\text{-NO}$. Через 40 мин после введения препаратов крысы декапитировались. Извлеченное сердце быстро просушивалось и замораживалось в жидком азоте в специальных одноразовых шприцах для измерений. Регистрация спектров ЭПР приготовленных образцов про-

водилась на спектрометре ЭПР X-диапазона ER-200E-SRC фирмы Брукер при 77 К.

Результаты исследования и их обсуждение

Во всех измеренных спектрах ЭПР регистрировалось три типа парамагнитных комплексов иона железа с оксидом азота (рис. 1): спектр ЭПР комплекса на основе спиновой ловушки $(\text{ДЭТК})_2\text{-Fe-NO}$ и два типа комплексов гемового железа с оксидом азота: R- и T-конформеры Hb-NO , которые в литературе обычно интерпрети-

руют как шестикоординированный и пятикоординированный комплексы гемового железа в гемоглобине [8]. Спектр T-конформера без присутствия других сигналов возможно наблюдать только в случае пятикоординированного комплекса Fe(II)-NO для изолированной α -белковой цепи. Так как в гемоглобине имеется два типа белковых цепей α и β , и при присоединении NO к иону железа α -цепи возможны оба конформера, а при присоединении NO к β -цепи присутствует преимущественно R-конформер [9], то в суммарном спектре нитрозилгемоглобинов практически всегда присутствуют оба конформера.

Соотношение интенсивностей сигналов всех перечисленных комплексов в тканях сердца крыс заметно менялось – от присутствия в спектрах сигналов только одного типа центров до наличия всех трёх сигналов

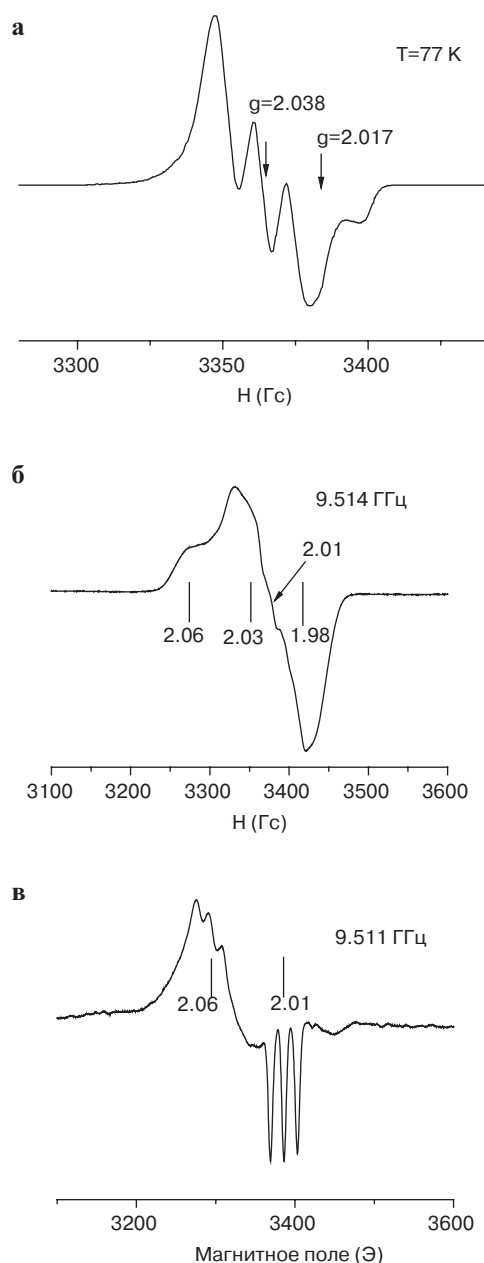


Рис. 1. Основные спектры ЭПР комплексов, регистрирующиеся в ткани сердца крыс. **а** Спектр ЭПР спиновой ловушки $(\text{ДЭТК})_2\text{-Fe}^{2+}\text{-NO}$, **б** спектр ЭПР R-конформера HbNO , **в** спектр ЭПР T-конформера HbNO .

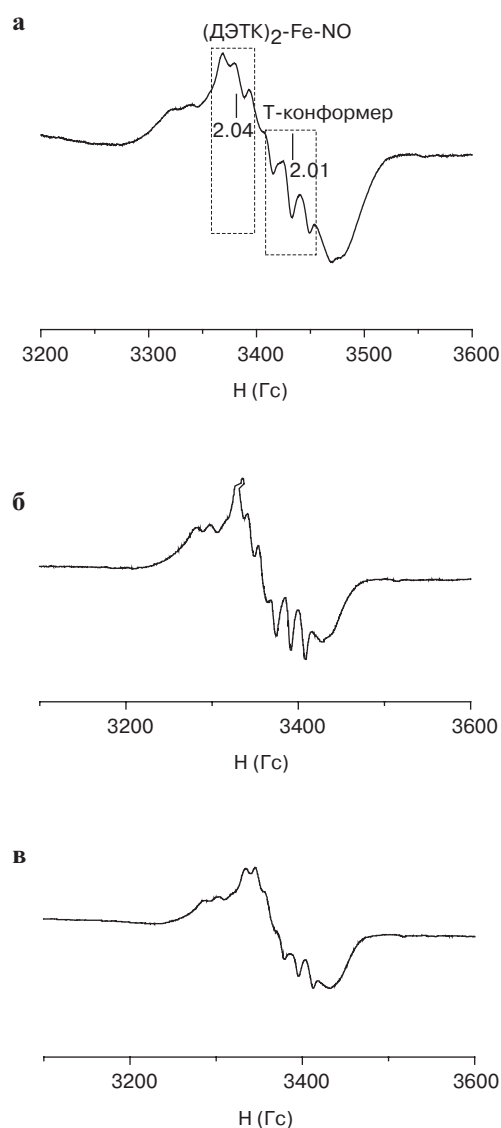


Рис. 2. Спектры ЭПР тканей сердца крыс разных возрастов. **а** 14-дневные, **б** 21-дневные, **в** 70-дневные.

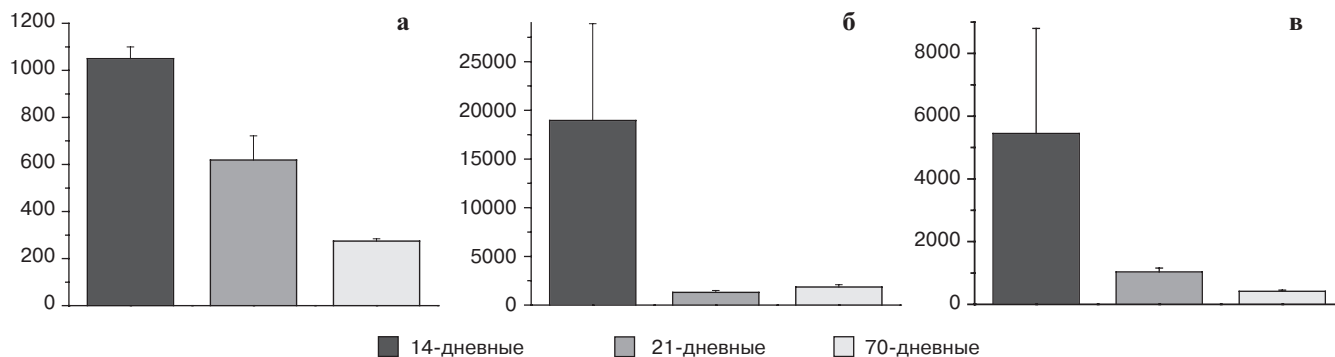


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности спектров ЭПР спиновой ловушки (ДЭТК)₂-Fe²⁺-NO (а), R-конформера Hb-NO (б) и T-конформера Hb-NO (в) в ткани сердца крыс в ходе онтогенеза.

одновременно. Известно, что интегральная интенсивность сигнала ЭПР прямо пропорциональна концентрации парамагнитных комплексов [10]. Этот факт лежит в основе оценки количества NO-содержащих комплексов в тканях. Для оценки их количества при помощи компьютерной программы выполнялось разложение наблюдаемого спектра на три основные компоненты: спектр ЭПР спиновой ловушки (ДЭТК)₂-Fe-NO, спектр ЭПР R-конформера Hb-NO и спектр ЭПР T-конформера Hb-NO. Сигналы сравнивали по величине интегральной интенсивности, которую вычисляли путём двойного интегрирования (рис. 2).

При сопоставлении спектров ЭПР тканей сердца крыс разных возрастов было обнаружено, что количество NO в составе как комплекса на основе спиновой ловушки (ДЭТК)₂-Fe-NO, так и T- и R-конформеров Hb-NO у интактных крыс уменьшается с 14-ти до 70-дневного возраста (рис. 3). Полученные результаты могут иметь прикладное значение при оценке изменения содержания NO в тканях сердца крыс на разных этапах постнатального онтогенеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-04-48834 и № 09-04-97020-р_Поволжье_а).

Литература

1. Steinberg S.F., Han H.M., Rybin V.O., Conn P.M.: *Methods in Neuroscience* **5**, 344–361 (1996)
2. Реутов В.П., Сорокин Е.Г., Косицын Н.С., Охотин В.Е.: Проблема оксида азота в биологии и медицине и принцип цикличности, с. 24–25. М.: УРСС 2003.
3. Гайнутдинов Х.Л., Гнездилов О.И., Исмаилова А.И., Муранова Л.Н., Обынчнов А.А.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2003. Ежегодник, с. 155–157. Казань: ФизтехПресс 2004.
4. Ситдикова Г.Ф., Зефиров А.Л.: *Физиол. журн. им. И. М. Сеченова* **92**(7), 872–882 (2006)
5. Ismailova A.I., Gnezdilov O.I., Muranova L.N., Obynochny A.A., Andrianov V.V., Gainutdinov Kh.L., Nasyrova A.G., Nigmatullina R.R., Rakhmatullina F.F., Zefirov A.L.: *Appl. Magn. Reson.* **28**, 421–430 (2005)
6. Гайнутдинов Х.Л., Зефиров А.Л., Юртаева С.В., Обынчнов А.А., Гнездилов О.И., Исмаилова А.И., Муранова Л.Н., Рахматуллина Ф.Ф.: Материалы Междунар. симп. “Активные формы кислорода, азота и хлора в регуляции клеточных функций в норме и при патологии”, ч. 1, с. 51–54. Гродно 2006.
7. Ванин А.Ф., Манухина Е.Б., Лапшин А.В., Меерсон Ф.З.: *Бюл. эксперим. биол. и медицины* **8**, 142–144 (1993)
8. Szabo A., Perutz M.F.: *Biochem.* **15**, 4427–4428 (1976)
9. Nagai K., Hori H., Yoshida S., Sakamoto H., Morimoto H.: *Biochim. Biophys. Acta* **532**, 17–28 (1978)
10. Ингрэм Д.: *Электронный парамагнитный резонанс в биологии*. М.: Мир 1972. 297 с.

Разработка макета синтезатора радиочастот для сверхнизкополевого медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ

Д. Д. Габидуллин, Э. Ф. Биктимиров

Отдел медицинской физики, лаборатория методов медицинской физики

Работа посвящена разработке макета синтезатора радиочастот для сверхнизкополевого медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ. Описаны основные этапы создания этого устройства, включающие в себя: разработку принципиальной схемы и печатной платы, написание внутреннего программного обеспечения платы и драйверов верхнего и нижнего уровней среды пользователя – mrgscan и создание программы тестирования синтезатора.

Введение

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – одно из наиболее быстро развивающихся направлений медицинской физики и практического здравоохранения. Обладая высокой диагностической эффективностью, МРТ даёт возможность получать уникальную информацию, которую не могут предоставить другие методы визуализации, что обеспечивает этому методу всё более широкое распространение.

КФТИ им. Е. К. Завойского КазНЦ осуществляет разработку и изготовление конкурентоспособных и недорогих МР-томографов для российского рынка. В результате проделанной работы было введено в эксплуатацию четыре магнитно-резонансных томографа, последний из которых был установлен в клинике имени А. В. Вишневского Казанского государственного медицинского университета.

Лаборатория постоянно совершенствует как аппаратное, так и программное обеспечение своих томографов, что ведёт к повышению диагностических качеств томографа, уменьшению времени сканирования пациента и увеличению сервисных возможностей аппарата. Совершенствование аппаратного обеспечения томографа может иметь характер как модернизации существующих электрических схем, так и разработки принципиально новых. Последнее в большей степени обусловлено появлением новых микросхем, обладающих широкими функциональными свойствами, что позволяет реализовать новые алгоритмы работы тех или иных узлов томографа. Одним из таких узлов является синтезатор радиочастот.

Разработанный макет нового синтезатора радиочастот устраняет такие недостатки предыдущего, как жёсткая привязка к опорной частоте, фиксированный диапазон перестройки частот и отсутствие фазовой модуляции.

Процесс разработки можно разделить на три ключевых этапа, которые будут рассмотрены ниже.

1. Разработка принципиальной схемы и печатной платы.

2. Написание внутренней программы для платы синтезатора.
3. Написание программного обеспечения для персонального компьютера (ПК).

Разработка принципиальной схемы и печатной платы

Среди существующих способов синтеза радиочастоты был выбран так называемый метод “прямого цифрового синтеза” (ПЦС), так как он обладает рядом преимуществ перед другими методами и наиболее подходит для решения поставленной задачи [1, 2]. Преимущества ПЦС:

- цифровое управление частотой и фазой выходного сигнала;
- очень высокое разрешение по частоте и фазе;
- мгновенный переход на другую частоту (или фазу); перестройка по частоте без разрыва фазы, выбросов и других аномалий, связанных со временем установления;
- архитектура, основанная на ПЦС, ввиду очень малого шага перестройки по частоте, исключает необходимость применения точной подстройки опорной частоты, а также обеспечивает возможность параметрической температурной компенсации.

На сегодняшний день существуют интегральные микросхемы, реализующие алгоритм прямого цифрового синтеза. При разработке платы синтезатора мы использовали одну из таких микросхем фирмы Analog Devices (Норвуд, США). На рис. 1 показана блок-схема синтезатора радиочастот.

В данной архитектуре устройства основные характеристики радиочастотного сигнала, такие как временная нестабильность, фазовый шум и т.д., сильно зависят от параметров опорного генератора. В этом устройстве для тактирования микросхемы ПЦС используется высокостабильный опорный кварцевый генератор (ОГ). Для устранения побочных компонентов в спектре выходного сигнала используется фильтр низких частот (ФНЧ).

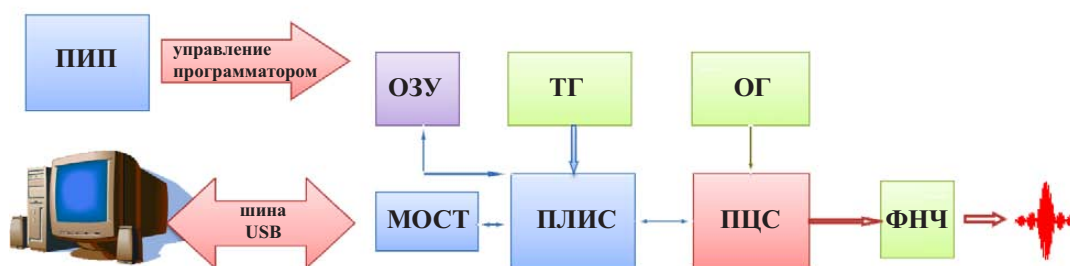


Рис. 1. Блок-схема синтезатора радиочастот. ПИП – программатор импульсных последовательностей, ОЗУ – оперативное запоминающее устройство, ТГ – тактовый генератор, ОГ – опорный генератор, МОСТ – микросхема преобразования интерфейса, ПЛИС – программируемая логическая интегральная схема, ПЦС – прямой цифровой синтезатор, ФНЧ – фильтр низких частот.

Установка параметров синтезируемого сигнала осуществляется с помощью цифрового интерфейса, позволяющего задавать режим работы микросхемы ПЦС, изменять частоту и фазу.

Управление микросхемой ПЦС осуществляется с помощью программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС) [3]. В функции микросхемы ПЛИС входит:

- обслуживание ввода/вывода данных с ПК;
- работа с оперативной памятью;
- обработка команд управления программатора импульсных последовательностей;
- загрузка данных в микросхему ПЦС.

Значения частот и фаз, используемых в томографическом исследовании, рассчитываются в ПК и сохраняются в оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ) перед началом эксперимента.

Связь с ПК реализована через универсальный последовательный интерфейс (Universal Serial Bus – USB). Для этого в устройстве используется микросхема преобразователя интерфейсов (МОСТ), которая работает в режиме преобразования параллельного интерфейса в USB-интерфейс и обратно.

Во время томографического исследования управление синтезатором осуществляет программатор импульсных последовательностей.

Внутренняя программа синтезатора радиочастот

Программа для ПЛИС написана в среде QuartusII, на языке описания аппаратуры – VerilogHDL [4].

Программа состоит из функциональных блоков – модулей, каждый из которых отвечает за определённую функцию. На рис. 2 изображена функциональная блок-схема программы синтезатора.

Рассмотрим подробнее работу каждого модуля.

Главный модуль управляет всеми программными модулями, обеспечивает их совместную работу. Реагирует на сигналы программатора импульсных последовательностей и реализует их корректное выполнение.

Контроллер памяти обеспечивает запись данных, полученных у главного модуля, в микросхему оператив-

ной памяти. И, наоборот, обеспечивает чтение данных из микросхемы оперативной памяти по команде главного модуля.

При включении синтезатора контроллер ПЦС производит инициализацию микросхемы ПЦС, который включает в себя: выбор рабочего режима, включение/выключение определённых функциональных элементов (компаратора, внутреннего умножителя частоты, цифро-аналоговых преобразователей, синк-фильтра и т.д.), запись рабочей частоты. В дальнейшем взаимодействует с главным модулем и обеспечивает запись значений частот и фаз, полученных из главного модуля в микросхему ПЦС.

Контроллер обмена данными обеспечивает двухсторонний поток данных между главным модулем и микросхемой преобразователя USB-интерфейса.

Программное обеспечение синтезатора для ПК

Программное обеспечение томографа включает в себя среду пользователя – mrscan и пакет драйверов устройств. На сегодняшний день обладает сложившейся архитектурой, которая позволяет внедрять новые устройства и модифицировать существующие, без существенных пе-

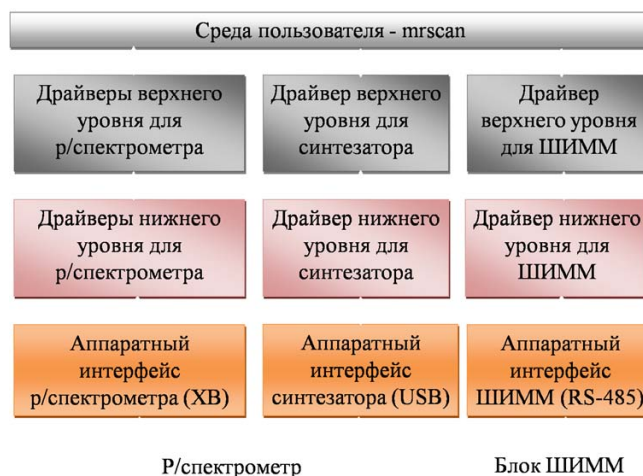


Рис. 2. Функциональная блок-схема программы синтезатора.

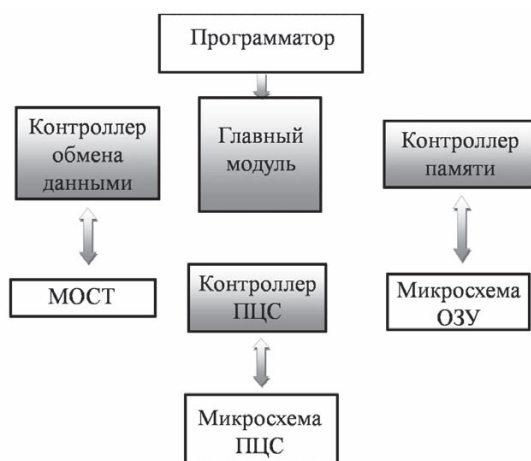


Рис. 3. Блок-схема взаимодействия программного и аппаратного обеспечения томографа.

ределок программного обеспечения [5]. Для обеспечения работоспособности новых устройств в составе томографа, их необходимо встроить в эту концепцию программного взаимодействия.

Для этого было написано два драйвера: драйвер верхнего уровня для синтезатора (функциональный драйвер) и драйвер нижнего уровня для синтезатора (драйвер транспортного уровня). На рис. 3 показана блок-схема взаимодействия программного и аппаратного обеспечения.

Драйвер верхнего уровня обрабатывает запросы среды mrscan к синтезатору. Обеспечивает преобразование кодов частот слоёв среды mrscan в соответствующие им частоты отстройки, а для передачи данных в синтезатор использует драйвер нижнего уровня.

Драйвер нижнего уровня осуществляет функции ввода-вывода информации в синтезатор и предназначен для работы с USB-интерфейсом. Получаемые с верхнего уровня частоты отстроек пересчитываются в частоты радиочастотного тракта. Для непосредственной загрузки в синтезатор эти частоты преобразовываются в коды частот в формате необходимом для микросхемы ПЦС.

Для отладки и тестирования синтезатора была написана программа, при помощи которой можно загружать желаемые значения частот и фаз в любую из ячеек оперативной памяти. Интерфейс пользователя представлен на рис. 4.

Заключение

В результате проделанной работы был создан макет синтезатора радиочастот, написано внутреннее программное обеспечение синтезатора, созданы драйвера верхнего и нижнего уровней и написана тестовая программа для проверки устройства. На рис. 5 приведена фотография макета синтезатора радиочастот.

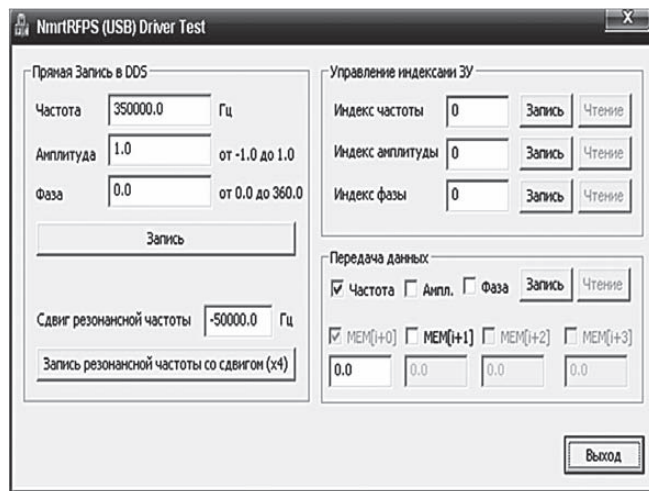


Рис. 4. Интерфейс пользователя тестовой программы синтезатора.

Синтезатор обладает следующими характеристиками:

- диапазон перестройки 0–15 МГц;
- разрешение по частоте менее 1 МГц;
- разрешение по фазе менее 1.5°;
- наличие четырёх выходных каналов, сдвинутых на 90 градусов;
- возможность генерации прямоугольного сигнала (меандр);
- взаимодействие с ПК по USB-интерфейсу;
- полная совместимость и взаимозаменяемость со “старым” синтезатором томографа ТМР-0.06-КФТИ.

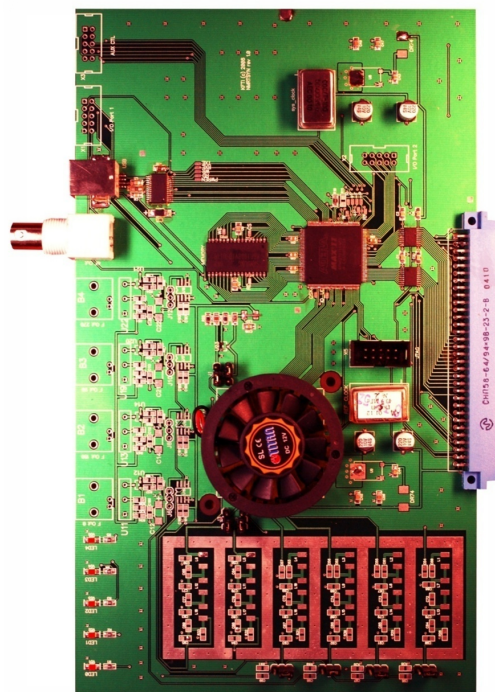


Рис. 5. Фотография макета синтезатора радиочастот.

По итогам выполненной работы сделаны стендовый доклад на студенческой конференции [6] и устный доклад на международной конференции [7].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Фундаментальные науки – медицине”, Программы целевых расходов Президиума РАН “Поддержка инноваций и разработок”, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-08072-ОФИ).

Литература

1. Белов Л.А.: Электроника: наука, технология, бизнес № 3, 38–44 (2004)
2. Ридико Л.: Компоненты и технологии № 8, 50–56 (2001)
3. Стешенко В.Б.: Плис фирмы “ALTERA”: элементная база, система проектирования и языки описания аппаратуры. М.: Додэка XXI век 2002. 576 с.
4. Антонов А.П.: Язык описания цифровых устройств AlteraHDL: Практический курс. М.: ИП “Радиософт” 2001. 496 с.
5. Биктимиров Э.Ф., Осокин С.И.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2006. Ежегодник, с. 170–171. Казань: ФизтехПресс 2007.
6. Габидуллин Д.Д.: Сб. тез. I гор. студ. конф. “Междисциплинарные исследования в области естественных наук”, с. 52. Казань: РИЦ “Школа” 2008.
7. Габидуллин Д.Д.: Тр. VII Междунар. науч.-техн. конф. “Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии ФРЭМЭ’2008”, с. 76–77. Владимир: ВладГУ 2008.

Комбинационное рассеяние света в структурах “кремний на сапфире” после импульсных световых воздействий

М. В. Захаров, Н. В. Курбатова, М. Ф. Галяутдинов, Б. Ф. Фаррахов

Отдел медицинской физики, лаборатория методов медицинской физики;
отдел химической физики, лаборатория молекулярной фотохимии

Исследованы особенности спектров комбинационного рассеяния света плёнок “кремний на сапфире” после импульсного светового облучения с различными длительностями и плотностями мощности. Показано, что импульсы с плотностями мощности от 400 до 1000 Вт/см² приводят к сдвигу линий в сторону низких частот, а импульсы с плотностями мощности от 1000 до 2000 Вт/см² приводят к сдвигу линий в сторону высоких частот.

Введение

Структуры “кремний на сапфире” (КНС) вызывают большой интерес в связи с широкими перспективами их применения в изделиях СВЧ и радиационно-стойких приборах. Одной из проблем, требующих своего решения, являются механические напряжения в структурах КНС, возникающие вследствие различия постоянных решётки плёнки и подложки. В данной работе приведены результаты по исследованию особенностей спектров комбинационного рассеяния (КР) света плёнок КНС после импульсного светового облучения с различными длительностями и плотностями мощности. Варьировалось также количество импульсов.

Методы исследования

Исследования методом спектроскопии КР проводились по известной схеме “на отражение” на установке ДФС-52 при комнатной температуре с использованием в качестве возбуждающей линии $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ аргонового лазера. Для сравнения также проводились измерения спектров КР монокристаллического кремния. Регистрация спектров в диапазоне от 510 до 540 см⁻¹ осуществлялась в режиме счёта фотонов при времени накопления 30 с и шаге 0.25 см⁻¹ с разрешением 0.2 см⁻¹.

Импульсное световое облучение проводилось на установке УОЛ.П-1 с длительностями импульсов от 0.1 до 10 с и плотностями мощности от 20 до 2000 Вт/см². При этом нами использовались как монокристаллические образцы КНС, так и имплантированные ионами фосфора. В качестве контрольных были использованы образцы монокристаллического кремния.

Результаты и обсуждение

Для образцов КНС наблюдается сдвиг $\Delta\nu$ линии КР в область высоких частот и увеличение полуширины $\delta\nu$ этой

линии относительно данных для монокристаллического кремния (рис. 1). Значение сдвига линии порядка $\Delta\nu = 3.5 \text{ см}^{-1}$, а полуширина КР для КНС больше, чем для монокристалла, на 1 см^{-1} . Сдвиг максимума линии и увеличение полуширины объясняется деформацией решётки плёнки кремния, возникающей при росте плёнок и обусловленной различием параметров решёток кремния и материала подложки [1]. Кроме того, изменение полуширины линии может быть связано не только с наличием деформаций в решётке, но и с наличием в ней структурных дефектов.

Нами показано, что импульсное облучение КНС приводит к изменению полуширины линии КР, причём зависимость от параметров облучения имеет немонотонный характер.

Также исследованы возможности формирования областей локального плавления [2] на поверхности монокристаллического и имплантированного КНС. Обнаружено, что диапазоны режимов светового облучения, при которых происходит рекристаллизация без образования

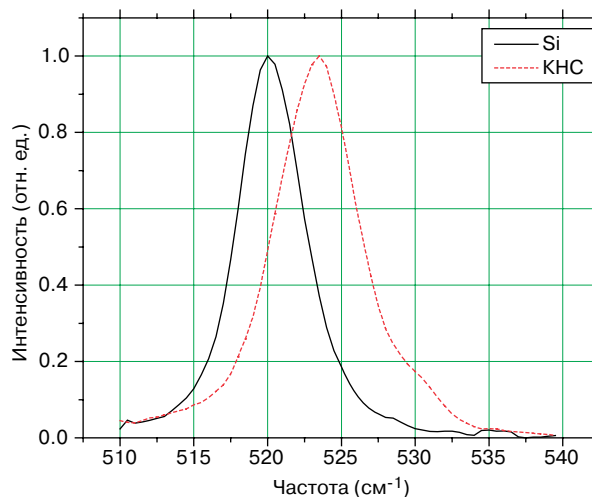


Рис. 1. Спектры КР монокристаллического кремния (сплошная линия) и КНС (штриховая линия).

локального плавления КНС, значительно шире, чем для монокристаллического кремния. Это связано с большим отводом тепла через сапфировую подложку.

Полученные спектры КР позволили проследить флуктуации напряжений, возникающих при различных режимах светового облучения. На рис. 1 показаны полученные спектры КР монокристаллического кремния (111)КДБ-10 и эпитаксиальной плёнки кремния (111)КЭФ-4.5 на сапфировой подложке. На монокристаллическом кремнии наблюдается линия КР с частотой $520 \pm 0.25 \text{ см}^{-1}$, а в спектре плёнок КНС наблюдается сдвиг этой линии в сторону более высоких частот: $523 \pm 0.25 \text{ см}^{-1}$.

Наличие этого сдвига объясняется существованием деформаций решётки кремния, возникающих при росте плёнок и обусловленных различием постоянных решётки кремния и сапфира. Причём, деформация решётки кремния происходит в плоскости роста плёнки.

Деформация решётки кремния приводит к изменению упругих констант связи и, соответственно, к изменению частоты собственных колебаний частиц решётки, что и проявляется в виде сдвига линии спектра КР.

Для оценки этих напряжений ограничимся приближённой моделью Грюнайзена [3]. В этой феноменологической модели относительное изменение соответствующей частоты колебания решётки $\Delta \nu_i / \nu_i$ связано с объёмным сжатием образца $\Delta V / V$ через модовый параметр Грюнайзена γ_i для моды с индексом i в кристалле, находящемся под давлением P :

$$\Delta \nu_i / \nu_i = -\gamma_i (\Delta V / V) = \gamma_i \beta P, \quad (1)$$

где β – изотермическая объёмная сжимаемость (для кремния $\beta = 1.012 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$). Для изучаемой оптической моды E_{2g} параметр Грюнайзена $\gamma_i = 0.98$ [3]. Оценка локального давления по приведённой формуле при $\Delta \nu = 3.5 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 520 \text{ см}^{-1}$ даёт значение $P = 7 \text{ кбар}$. Таким образом, несоответствие параметров кристаллических решёток кремния и сапфира может вызвать напряжения, ведущие к сжатию решётки.

Импульсный световой отжиг приводит к сдвигу линий спектров КР. Наши результаты показывают, что длинные импульсы с малыми плотностями мощности (от 400 до 1000 Вт/см²) приводят к сдвигу линий в сторону низких частот, а короткие импульсы с большими плотностями мощности (от 1000 до 2000 Вт/см²) приводят к сдвигу линий в сторону высоких частот (рис. 2).

В первом случае мы связываем это с уменьшением величины механических напряжений в структурах при мягких импульсных воздействиях, сопровождающихся относительно медленным нагревом образцов. Во втором – с увеличением величины сжимающих механических деформаций. Обусловлено это различием коэффициентов теплового линейного расширения кремния ($\alpha = 3.3 \cdot 10^{-6}$) и сапфира ($\alpha = 2 \cdot 10^{-7}$). При коротких мощных импульсах и, соответственно, при быстрых скоростях нагрева,

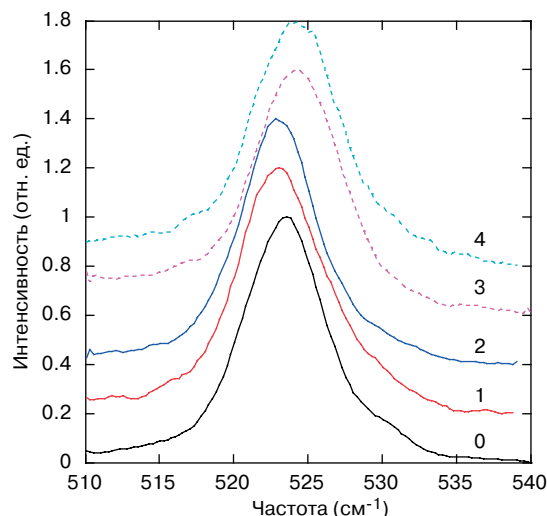


Рис. 2. Спектры КР образцов КНС, облучённых световыми импульсами в различных режимах. 0 (нижний график) – исходный образец КНС; 1 – длительность импульса 2.18 с и плотность мощности облучения 450 Вт/см²; 2 – длительность импульса 0.66 с и плотность мощности облучения 700 Вт/см²; 3 – длительность импульса 0.27 с и плотность мощности облучения 1050 Вт/см²; 4 – длительность импульса 0.15 с и плотность мощности облучения 1600 Вт/см².

сапфировая подложка не успевает прогреваться до той же температуры, что и кремниевая плёнка. Это может привести к появлению дополнительных сжимающих напряжений в решётке кремния. Из полученных данных можно сделать вывод, что изменение сдвига линий в соответствии с формулой 1 отвечает изменению давления на $\pm 1.1 \div 1.4 \text{ кбар}$.

Выводы

1. Длинные импульсы с малыми плотностями мощности (от 400 до 1000 Вт/см²) приводят к сдвигу линий в сторону низких частот, а длинные импульсы с большими плотностями мощности (от 1000 до 2000 Вт/см²) приводят к сдвигу линий в сторону высоких частот.
2. Показано, что диапазоны режимов светового облучения, при которых происходит твёрдофазная рекристаллизация без образования локального плавления имплантированного ионами фосфора КНС, значительно шире, чем для имплантированного монокристаллического кремния.

Литература

1. Горелик В.С., Хашимов Р.Н., Сушинский М.М.: Физика, химия, механика **6**, 77–81 (1985)
2. Фаттахов Я.В., Галаяудинов М.Ф., Львова Т.Н., Захаров М.В., Хайбуллин И.Б.: Вестн. Нижегород. ГУ им. Н. И. Лобачевского. Нижний Новгород. Сер. “Физика твёрдого тела” **1(6)**, 35–46 (2003)
3. Вейнштейн В., Заллен Р.: Рассеяние света в твёрдых телах (Кардона М., Гюнтеродт Г., ред.). М.: Мир 1986. 333 с.



АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ

Аспирантура

В 2008 году аспирантуру закончили 5 человек:

1. Волоцкой Владимир Олегович
2. Гиматов Айрат Вазихович
3. Зарипов Руслан Булатович
4. Хантимеров Сергей Мансурович
5. Яцык Иван Владимирович

В 2008 году в аспирантуру поступили 7 человек:

1. Ахметов Мансур Миннурович
01.04.07 “Физика конденсированного состояния”,
руководитель д.ф.-м.н. Петухов В.Ю.
2. Габидуллин Динар Дамирович
01.04.11 “Физика магнитных явлений”,
руководитель к.ф.-м.н. Фаттахов Я.В.
3. Гафиятуллин Нияз Мансурович
01.04.11 “Физика магнитных явлений”,
руководитель к.ф.-м.н. Фаттахов Я.В.
4. Канакотина Ирина Борисовна
03.00.02 “Биофизика”,
руководитель д.б.н. Гайнутдинов Х.Л.
5. Латыпов Ильнур Зиннурович
01.04.05 “Оптика”,
руководитель д.ф.-м.н. Самарцев В.В.
6. Панарина Надежда Юрьевна
01.04.11 “Физика магнитных явлений”,
руководители: д.ф.-м.н. Петухов В.Ю.,
д.ф.-м.н. Таланов Ю.И.
7. Смирнов Павел Сергеевич
01.04.11 “Физика магнитных явлений”,
руководитель д.ф.-м.н. Тарасов В.Ф.

На 31.12.08 число аспирантов института с очной формой обучения составило 22 человека (аспирантов заочного обучения нет).

Премии и награждения

- Баталов Р.И., н.с.; Зиганшина С.А., с.н.с.; Никифоров В.Г., н.с. стали победителями Программы “Выдающиеся учёные. Кандидаты и доктора наук РАН” (Фонд содействия отечественной науке) в номинации “Кандидаты наук РАН” на 2008 год.
- Коновалов А.А., н.с. награждён премией и дипломом за 2-ое место в городском конкурсе среди молодых учёных и специалистов на соискание Казанской премии им. Е. К. Завойского в области физики.
- Зарипов Р.Б., м.н.с. стал лауреатом стипендии КФТИ им. Б. М. Козырева среди молодых учёных 2008 года.
- Салихов Р.И. стал лауреатом стипендии КФТИ им. Н. С. Гарифьянова среди аспирантов 2008 года.

Победитель конкурса грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук и их научных руководителей на 2008 г.

- Петрушкин С.В., к.ф.-м.н.: Физические принципы и фундаментальные проблемы когерентного фемтосекундного лазерного охлаждения легированных наноструктур и полимерных плёнок (МК-6162.2008.2)

Победители конкурса Министерства образования и науки Российской Федерации и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) REC-007 молодым учёным по программе “Фундаментальные исследования и высшее образование” (BRHE) на 2008 г.

1. Герасимов К.И., к.ф.-м.н.: Исследование кластеров редкоземельных ионов во фторидных кристаллах и процессов ап-конверсии методами магнитооптической спектроскопии (РНИИ № 2.2.2.3.1091; CRDF № Y3-P-07-03)
2. Зиганшина С.А., к.х.н.: Атомно-силовая микроскопия нанокатализаторов (РНИИ № 2.2.2.3.1034; CRDF № Y3-P-07-17)

Победители конкурса инновационной образовательной программы “Участник молодёжного научно-инновационного конкурса (“У.М.Н.И.К.”)”

1. Гаврилова Т.П.: Исследование низкоразмерных кристаллических соединений, в которых наблюдается спин-пайерлсовский магнитный фазовый переход, для объяснения магнитной структуры соединений и поиск веществ с более высокой температурой перехода с целью возможного создания такого элемента квантовой электроники, как элементарная ячейка памяти
2. Латыпов И.З.: Разработка способа квантовой релаксометрии оптически прозрачных сред на основе корреляционных свойств бифотонных полей
3. Чукланов А.П., к.ф.-м.н.: СЗМ-метрология планарных структур с наночастицами

Победители конкурса для молодых учёных и аспирантов “Гранты КФТИ”

1. Гатиятов Р.Г.: Наноконтакты с квантованной проводимостью, полученные различными методами
2. Конов А.Б.: ЯМР с ИГМП в приложении к исследованию диффузии в лиотропных жидких кристаллах
3. Панарина Н.Ю.: Влияние облучения многозарядными ионами на сверхпроводящие свойства тонких плёнок ВТСП
4. Шмелёв А.Г.: Новые методы исследования молекулярной динамики жидкости

Рафиль Абдуллович Манапов. К 70-летию со дня рождения

Рафиль Абдуллович Манапов родился 7 апреля 1938 года в посёлке Шатурторф Шатурского района Московской области. После окончания средней школы № 1 г. Шатуры в 1955 году он поступил на физико-математический факультет Казанского государственного университета, который успешно закончил в 1960 году и по распределению был оставлен на работу в этом университете, где исполнял обязанности сначала лаборанта, затем старшего лаборанта и младшего научного сотрудника (1960–1962 гг.), а в период с 1962 по 1970 год Рафиль Абдуллович работал заведующим учебной лабораторией ядерной физики. С 1970 года он сосредоточился на преподавательской работе, исполняя в течение пяти лет обязанности сначала ассистента, а затем – старшего преподавателя кафедры физики твёрдого тела физического факультета Казанского госуниверситета. В 1971 году Рафиль Абдуллович Манапов успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему “Температурная зависимость квадрупольного расщепления мёссбауровских спектров в парамагнитных соединениях двухвалентного железа”. После защиты диссертации он в течение трёх лет продолжал преподавательскую деятельность в КГУ.

В 1974 году Рафиль Абдуллович поступил на работу в Казанский физико-технический институт КФ АН СССР в качестве старшего научного сотрудника лаборатории физики металлов и с этого времени, более тридцати лет, его творческая жизнь тесно связана с жизнью нашего института. Будучи высококвалифицированным специалистом в области гамма-резонансной (ГР) спектроскопии, он сумел организовать в КФТИ КФ АН СССР научные исследования по ГР-спектроскопии, в ходе которых впервые наблюдался двойной гамма-ядерный магнитный резонанс в парамагнитных замороженных водных растворах. Кроме того, получен ряд важных результатов по изучению ГР динамических эффектов в ферромагнетиках



Рафиль Абдуллович Манапов

и парамагнетиках в условиях воздействия на них радиочастотного магнитного поля.

Одна из его работ в 1979 году вошла в перечень “Важнейших достижений в области естественных наук АН СССР”. В сентябре 1983 года по представлению Учёного совета КФТИ КФ АН СССР Президиум АН СССР присвоил Р. А. Манапову учёное звание старшего научного сотрудника по специальности “физика твёрдого тела”. Созданные под его руководством экспериментальные ГР-установки широко использовались в институте и премировались по результатам конкурсов экспериментальных установок.

С декабря 1986 по февраль 1993 года Рафиль Абдуллович исполнял обязанности руководителя группы ГР-спектроскопии, входящей в группу роста кристаллов. В этот период им с коллегами (В. В. Лексиним и Ф. Г. Вагизовым) исследовалась сверхтонкая структура ядерных подуровней Fe^{57} в ферромагнитных матрицах при воздействии внешних переменных и постоянных полей и обнаружена специфическая трансформация ГР-спектров, вызванная модуляцией магнитного сверхтонкого взаимодействия. Были обнаружены возникающие при этом квазиэнергетические состояния и продемонстрирована возможность применения ГР-спектроскопии для изучения динамики радиочастотного перемагничивания ферромаг-

нетиков. Рафиль Абдуллович воспитал двух кандидатов наук (В. В. Лексина и Ф. Г. Вагизова).

В период с 1993 по 1997 год он проводил свои исследования в лаборатории резонансных явлений. С 1996 по 2007 год Р. А. Манапов продолжил исследования в области ГР-спектроскопии в группе светового эха и, в дальнейшем, – в лаборатории нелинейной оптики. При этом он тесно сотрудничал с другими лабораториями института и с кафедрой физики твёрдого тела Казанского госуниверситета. Следует отметить также серию работ под его руководством по изучению методами ГР-спектроскопии нефтяных пластов из различных районов нашей республики.

Он автор и соавтор более 40 статей и 60 тезисов докладов.

Ефим Пинхусович Хаймович. К 70-летию со дня рождения

24 апреля 2008 года юбилейный день рождения отметил Ефим Пинхусович Хаймович, научная жизнь которого неразрывно связана с нашим институтом. Фима Пинхусович родился в 1938 году в городе Джанкой Крымской области. В 1945 году начал учиться в средней школе, которую закончил с серебряной медалью в 1955 году. Путь Фимы Пинхусовича к научной деятельности не был прямым и лёгким. Свою трудовую деятельность он начал на строительстве элеватора в г. Ленинграде после неудачной попытки поступления в ЛГУ. Затем он переехал на родину и работал на Джанкойском консервном заводе. С джанкойского периода работы и начинаются записи в трудовой книжке Ефима Пинхусовича Хаймовича. С декабря 1956 по июнь 1957 года Ефим трудился в дорожно-строительном управлении г. Фрунзе (ныне Бишкек) Киргизской ССР. В те времена в этом городе и в университете, в частности, находилось очень много представителей сосланный творческой интеллигенции. Отношение к пятой графе (национальность), в отличие от Ленинграда, было либеральным. Ефим Пинхусович в 1957 году поступил учиться на физико-математический факультет Киргизского государственного университета в г. Фрунзе. Оттуда он перевёлся в 1961 году на четвёртый курс физического факультета Казанского государственного университета. Его сразу привлекла яркая фигура организатора первой в Советском Союзе кафедры теории относительности и гравитации профессора (впоследствии лауреата Ленинской премии и академика Украинской академии наук) Алексея Зиновьевича Петрова. И Ефим, будучи студентом, проявил себя

Рафиль Абдуллович активно участвовал в общественной жизни института и республики. Он был председателем месткома и товарищеского суда института, а также членом общественной комиссии по вузам и научным учреждениям обкома профсоюза республики. Рафиль Абдуллович – прекрасный собеседник, он обладает тонким чувством юмора и высоким интеллектом.

Поздравляем Рафиля Абдулловича Манапова с 70-летием и желаем ему здоровья и долгих лет жизни.

*В. В. Самарцев,
В. С. Романов,
Н. А. Карташова*



Ефим Пинхусович Хаймович

активным спорщиком на еженедельных семинарах, где многие студенты (и не студенты) Казани под руководством А. З. Петрова пытались понять, что же такое теория относительности. Но, окончив с отличием в 1963 году физический факультет КГУ по кафедре теории относительности и гравитации, Ефим Пинхусович (как и многие другие выпускники этой кафедры) в дальнейшем никогда профессионально не занимался ни теорией относительности, ни гравитацией. Он поступил в 1963 году в аспирантуру Физико-технического института Казанского филиала АН СССР по специальности “теоретическая и математическая физика” в теоретическую группу, руководимую Уно Хермановичем Копвиллемом. Тема, которой занимался Ефим Пинхусович, была оригинальной для казанских физиков. Она была связана с изучением влияния резонансных ЯМР-переходов на угловые гамма-гамма корреляции радиоактивных ядер. Результаты исследований были сформулированы в кандидатской диссертации “Влияние сверхтонких взаимодействий на воз-

мущённые угловые γ - γ корреляции”, защищённой Фимой Пинхусовичем 6 мая 1970 года. В дальнейшей работе в институте круг научных интересов Ефима Пинхусовича неизменно расширялся: от теории эха (акустического, микроволнового туннельного эха в стёклах, фотонного эха) до изучения топологических свойств квантовой механики (фаза Берри). Он плодотворно сотрудничал с различными группами экспериментаторов. Всегда его работы отличались оригинальностью, публиковались в центральных отечественных и иностранных журналах (*Hipерfine interactions*, ЖЭТФ и Письмах в ЖЭТФ).

Ефим Пинхусович всегда выделялся среди коллег разносторонностью и многогранностью интересов. Он свободно владеет тремя языками. Может правильно называть перевод любого слова из словарей любого из трёх языков. Знает толк в кулинарии и чайных церемониях. Для последних ему привозили родниковую воду даже из деревень, на которых бывали во время сельхозработ. Он – признанный знаток художественной литературы, в том числе и детективной, которую принципиально читает на языке оригинала. И в поэзии Ефим Пинхусович выступает не просто как любитель, знающий на память множество поэтических произведений, но и как литературовед, который, заражая своим энтузиазмом, рассказывает

и объясняет их историческое и философское содержание, скрытое от глаз непосвящённых. Ефим Пинхусович – горячий почитатель и знаток живописи, с молодости собиратель и обладатель репродукций произведений, хранящихся в лучших художественных собраниях мира. И многие коллеги впервые знакомились с шедеврами изобразительного и кулинарного искусства благодаря общению с Фимой Пинхусовичем. Его упорство и целенаправленность проявляются во всём, в том числе и в спорте. Так в архиве самодеятельной стенгазеты отдела квантовой акустики института, выпускавшейся к годовым праздникам, сохранились слова неуставленного автора “В одном Ефим поистине неистов – в желании победить настольных теннисистов!”

И семейная жизнь Ефима Пинхусовича сложилась оригинально – его внуки, как граждане США, могут стать Президентами Соединённых Штатов Америки.

Поздравляем Ефима Пинхусовича с юбилеем, преклоняемся перед его мужеством, желаем всего наилучшего.

*В. Н. Лисин,
Н. К. Соловаров,
А. М. Шегада*

Роза Мухаметовна Аминова. К 70-летию со дня рождения

Профессор Р. М. Аминова является известным учёным в области квантовохимических исследований строения вещества на молекулярном уровне.

Р. М. Аминова родилась 15 февраля 1938 года в г. Оренбурге. В 1960 году с отличием окончила физико-математический факультет Казанского государственного университета по специальности “теоретическая физика” и начала работать на химическом факультете КГУ старшим лаборантом проблемной лаборатории “Изучение структуры органических соединений” (ИСОС), с 1961 года – младшим научным сотрудником, с 1975 года – старшим научным сотрудником, с 1991 года – ведущим научным сотрудником. С 1992 года по настоящее время – профессор кафедры химической физики физического факультета КГУ, функционирующей на базе Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН. В 1969 году защитила диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук на тему “Некоторые вопросы ядерного магнитного экранирования в молекулах” (научные руководители – акад. Б. А. Арбузов, проф. Ю. Ю. Самитов), а в 1990 году – диссертацию



Роза Мухаметовна Аминова

цию на соискание учёной степени доктора химических наук на тему “Неэмпирические модели в исследовании магнитных свойств, спектральных параметров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и их связи с электронным и пространственным строением молекул органических соединений”.

Основное направление научных исследований Розы Мухаметовны Аминовой – изучение электронного и пространственного строения, магнитно-резонансных свойств и реакционной способности молекул и молекулярных

кластеров методами квантовой химии. Р. М. Аминова одна из первых в СССР применила методы квантовой химии для объяснения экспериментальных данных метода ЯМР высокого разрешения. На основе применения вариационных методов Р. М. Аминовой разработаны эффективные теоретические модели и соответствующие электронно-вычислительные программы для квантовохимической интерпретации конформационной зависимости химических сдвигов в ЯМР. Ею проведены систематические квантовохимические вычисления магнитно-резонансных параметров – констант ядерного магнитного экранирования и магнитной восприимчивости важных структурных рядов 5-, 6- и 7-членных гетероциклических молекул с атомами фосфора, серы, кислорода, дополненные расчётами энергии и электронного строения молекул, предложены практически полезные методы для интерпретации спектров.

Новым актуальным направлением научных интересов Р. М. Аминовой является исследование пико- и фемтосекундной молекулярной динамики под действием лазерного возбуждения. Ею разработана методология теоретической интерпретации фемтосекундных экспериментов в сочетании с методами квантовой химии и прямой молекулярной динамики. Установлены интересные особенности на пути реакций, рассчитаны энергии, электронная структура и геометрия интермедиатов и переходных состояний. Обнаружены несколько каналов, по которым могут протекать реакции.

Р. М. Аминова – автор более 200 публикаций, из них 95 статей в отечественных и зарубежных журналах.

Работы Р. М. Аминовой хорошо известны не только в России, но и за рубежом.

Р. М. Аминова входила в состав Оргкомитетов Всесоюзных конференций по квантовой химии, ЯМР-исследованиям, неоднократно выступала с пленарными и обзорными докладами. В 2002 году Р. М. Аминова была приглашена в Федеральный институт по изучению и тестированию материалов (Берлин, Германия) с обзорным докладом “Современное развитие теории ЯМР”.

Р. М. Аминова сыграла выдающуюся роль в развитии квантовой химии в Казани. Она подготовила и прочитала оригинальные курсы лекций для студентов, подготовила 6 методических пособий по квантовой химии, она плодотворно сотрудничает с учёными КГУ, ИОФХ, КФТИ, КГТУ и других институтов и университетов Казани.

Р. М. Аминова ведёт большую научно-организационную работу – рецензирует научные статьи, оппонирует

диссертации, осуществляет научное руководство курсовыми, дипломными, магистерскими работами, аспирантами. Выполненные под её руководством работы студентов и аспирантов были отмечены грамотами и дипломами на Всероссийских конкурсах, удостоены именными премиями и стипендиями. Пять её аспирантов успешно защитили диссертации. Много сил Р. М. Аминова отдаёт работе со студентами кафедры химической физики, её выпускниками и аспирантами.

Научную и педагогическую работу Р. М. Аминова успешно сочетает с активной общественной работой. Многие годы она была председателем Общества Красного Креста, председателем Общества “Знание” химического факультета, членом профбюро. Неоднократно награждалась почётными грамотами Казанского университета, награждена медалью “Ветеран труда”. Научные достижения Р. М. Аминовой по достоинству оценены, она имеет звание “Заслуженный деятель науки Республики Татарстан”.

Но не только наука страсть Розы Мухаметовны. Она любит слушать музыку, великолепно играет на скрипке. Многие помнят со студенческих лет её выступления на факультетских и университетских вечерах художественной самодеятельности в составе ансамбля скрипачей физико-математического факультета. Увлечённость Р. М. Аминовой не знает границ: с таким же вдохновением, с каким занимается наукой, она может с полной самоотдачей заинтересоваться каким-нибудь кулинарным рецептом и пригласить коллег отведать новое блюдо.

Роза Мухаметовна – великолепная жена и мать двоих детей. Вместе с мужем, известным физиком-теоретиком проф. Линаром Кашифовичем Аминовым, Роза Мухаметовна сделала всё, чтобы Камиль и Наиль выросли замечательными людьми. Достаточно сказать, что Камиль – лауреат Государственной премии РТ в области науки. А тут уже и внуки подошли, очень хорошо!

У Розы Мухаметовны впереди ещё много радостных, счастливых мгновений. Желаем ей хорошего здоровья, любознательных и трудолюбивых студентов и аспирантов.

*А. В. Аганов,
С. А. Моисеев,
Л. И. Савостина,
К. М. Салихов*

**Юрий Васильевич Яблоков.
Нияз Рахметьянович Яфаев.
К 75-летию со дня рождения**

В 2008 году профессору, доктору физико-математических наук Юрию Васильевичу Яблокову и кандидату физико-математических наук Ниязу Рахметьяновичу Яфаеву исполнилось 75 лет. Ученики, коллеги и все сотрудники физтеха желают Юрию Васильевичу и Ниязу Рахметьяновичу здоровья и дальнейших успехов.

В Ежегоднике 2003 были представлены описания жизненного пути каждого из юбиляров.*



Н. Р. Яфаев, Ю. В. Яблоков в военном лагере. 1955 г.



Н. Р. Яфаев и Ю. В. Яблоков. 1953 г.

Юрий Васильевич Яблоков и Нияз Рахметьянович Яфаев внесли значительный вклад в развитие Казанского физико-технического института, их заслуги чтут и помнят в физтехе.

Работы Ю. В. Яблокова в области радиоспектроскопии твёрдого тела получили широкое признание в нашей стране и за рубежом. Они направлены на решение с помощью ЭПР актуальных вопросов физики твёрдого тела:



Студенты Ю. В. Яблоков (первый справа) и Н. Р. Яфаев (второй справа).
Всегда вместе и впереди всех. 1954 г.



М. Аугустинык-Яблоков, Ю. В. Яблоков и Н. Р. Яфаев.
2007 г.

* Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2003. Ежегодник, с. 182–185. Казань: ФизтехПресс 2004.

природы обменных взаимодействий, вибронных взаимодействий в ян-теллеровских центрах, формирования кооперативных взаимодействий в магнитных материалах и сверхпроводящих купратах.

Н. Р. Яфаев был одним из первых исследователей, показавшим уникальные возможности метода ЭПР для изучения структурных особенностей высокотемпературных стёкол и роли парамагнитных ионов в формировании физических свойств стеклообразных систем.

Сегодня нам хотелось бы вспомнить, что эти два замечательных физтеховца не только трудились в нашем институте, но их связывает крепкая дружба, которую они сумели пронести через годы. Они оба учились на

физико-математическом факультете КГУ и с отличием закончили его в 1956 году. Тогда, в студенческие годы, они были вместе и на лекциях, и на отдыхе, и на учениях в военном лагере. Они практически одновременно пришли в институт, работали в одной области науки. Не всегда одинаково складывалась их жизнь, но их объединяет прежде всего любовь к электронному парамагнитному резонансу и интерес к жизни.

*В. К. Воронкова,
Т. А. Иванова,
Л. В. Мосина*



НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

О работе Учёного совета КФТИ КазНЦ РАН

В 2008 году состоялось 38 заседаний Учёного совета. На заседаниях рассматривались все научно-организационные вопросы, предусмотренные Уставом института, и научные вопросы. Учёный совет института ежегодно присуждает на конкурсной основе гранты для молодых учёных и аспирантов и именные стипендии. В 2008 году Учёный совет присудил стипендию имени Б. М. Козырева Р. Б. Зарипову, а лауреатом стипендии имени Н. С. Гарифьянова стал аспирант Р. И. Салихов.

Заседание Учёного совета от 10 сентября было посвящено обсуждению цикла работ “Развитие градиентного ЯМР в исследованиях структуры и динамики сложных молекулярных систем” авторского коллектива Казанского государственного университета в составе: А. И. Маклакова, В. Д. Скирды, Г. Г. Пименова, Н. Ф. Фаткуллина, Н. К. Двояшкина и др., выдвинутого на соискание Государственной премии РТ в области науки и техники 2008 года. Работа получила высокую оценку Учёного совета, и приятно, что мнение Учёного совета совпало с решением комиссии по присуждению Государственных премий РТ. В конце 2008 года вышел Указ Президента РТ М. Ш. Шаймиева о присуждении данному авторскому коллективу Государственной премии РТ.

Заседания, посвящённые научным вопросам, проводятся как научная сессия Учёного совета в виде Объединённого физического семинара института. На заседаниях заслушивались доклады сотрудников по статьям, подготовленным к публикации; доклады сотрудников при выдвижении на должность старшего научного сотрудника и на звание доцента по специальности; выступления молодых учёных и аспирантов, участвующих в конкурсе на гранты для молодых учёных и аспирантов, учреждённом Учёным советом КФТИ; отчёты о длительных зарубежных командировках, а также просто интересные научные сообщения. В 2008 году были сделаны 4 доклада по темам докторских диссертаций, из них два доклада сотрудниками КФТИ (В. К. Воронковой и Н. Е. Домрачевой) и два доклада сотрудниками других организаций, которые представили диссертации в диссертационный совет при КФТИ. Были представлены также пять кандидатских диссертаций: Р. Р. Хуснутдиновым, А. В. Шкаликовым, Л. И. Савостиной, И. В. Яцыком, Р. Б. Зариповым. Два научных доклада сделали иностранные коллеги: директор Института физики твёрдого тела, проф. Б. Бюхнер (Дрезден, Германия) и сотрудница Института молекулярной физики, д-р М. Аугустиньяк-Яблоков (Познань, Польша).

В. К. Воронкова

Международная конференция EUROMAR-2008 “Магнитный резонанс в интересах будущего”

С 6 по 11 июля 2008 года в Санкт-Петербурге состоялась Международная конференция EUROMAR-2008 “Магнитный резонанс в интересах будущего”.

Ежегодные конференции EUROMAR проводятся Европейским обществом по магнитному резонансу с 2005 года и объединяют под этим названием три ранее независимые серии международных конференций: Кон-

гресс по магнитному резонансу AMPERE, Европейская конференция по экспериментальному ядерному магнитному резонансу EENC и Британская конференция NMRDG.

Число участников EUROMAR-2008 составило около 650 человек из 46 стран Европы, Америки, Африки, Азии, Австралии и Океании (539 – Европа, 47 – Америка,

40 – Австралия, 14 – Африка, 6 – Азия). Российских учёных на конференции присутствовало 156 из девяти городов. При этом особенно приятно отметить, что делегация из Казани была одной из самых больших – более 50 человек (КФТИ, КГУ, ИОФХ, КИББ, КГТУ (КХТИ)), из них почти половина – из нашего института.

Открытие конференции состоялось после обеда 6 июля в Манеже кадетского корпуса, поскольку другие доступные помещения в университете не вместили бы всех присутствующих участников и гостей конференции. На торжественной церемонии открытия выступили: проф. О. Б. Лапина – председатель программного комитета конференции, акад. В. Н. Пармон – председатель Оргкомитета EUROMAR-2008, акад. РАО Л. А. Вербицкая – президент СПбГУ, акад. Г. Ф. Терещенко – зам. председателя СПБНЦ РАН, проф. В. И. Чижик, проф. Беат Майер – президент AMPERE, проф. Джеффри Боденхаузен – глава Европейского комитета по магнитному резонансу (EUROMAR).

В день открытия конференции были вручены престижные международные премии. Премия имени Russel Varian за выдающийся вклад в области ЯМР-спектроскопии была вручена Алексу Пайнсу (США). Премия имени Raymond Andrew за лучшую фундаментальную работу молодого учёного – Боазу Шапира (Израиль). Три премии издательства John Wiley & Sons за лучшие доклады молодых учёных были выделены Кириллу Ковтунову (Новосибирск, Россия), Жиузеппе Сикולי (Франция) и Евгению Давизо (Нидерланды). Премией EUROMAR-2008 была награжде-

на Мария Консистр (Англия). Лауреаты перечисленных премий, а также лауреаты Международного благотворительного научного фонда академика К. И. Замараева выступили с докладами о своих исследованиях.

Программа EUROMAR-2008 включала все аспекты магнитного резонанса (ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), магнитно-резонансной томографии (МРТ), ядерного квадрупольного резонанса) в жидкой и твёрдой фазах, в том числе методологические и прикладные.

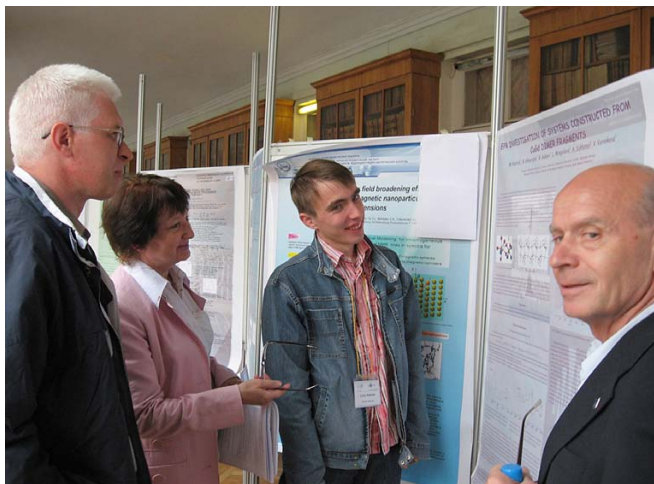
Научная программа конференции была представлена на 13 секциях:

- биомакромолекулы в жидкостях;
- изучение лекарственных препаратов;
- границы раздела фаз;
- молекулярная динамика и вопросы моделирования;
- биологические твёрдые тела;
- методы ЭПР и парамагнитные системы;
- применения в катализе;
- томография;
- методы улучшения магнитного резонанса;
- спиновая динамика в твёрдых телах;
- методы для биологических твёрдых тел;
- применения методов ЭПР;
- релаксация;
- физика твёрдого тела и полимеры.

Всего на конференции были заслушаны и обсуждены 18 приглашённых и 71 пленарный доклад. На стендах было представлено 391 сообщение.



Открытие EUROMAR-2008 в Манеже кадетского корпуса.



Обсуждение докладов. Слева направо: О. И. Гнездилов, В. К. Воронкова, А. А. Суханов, А. А. Обыкновенный.

На пленарных лекциях и секционных докладах, прозвучавших на конференции, было отмечено, что ЯМР и ЭПР являются одними из самых эффективных и универсальных спектроскопических методов исследования. Методы магнитного резонанса играют огромную роль в исследованиях, проводимых не только в традиционных областях физики, химии, биологии, но в настоящее время широко применяются в медицине, МРТ, фармацевтике при разработке новых лекарственных препаратов, ис-

пользуются в проверке фундаментальных теоретических подходов и методов, лежащих в основе создания квантовых компьютеров.

Хотя, как отмечалось в докладах зарубежных учёных, наибольшие успехи в данной области в значительной мере сконцентрированы в США и в Японии, в Европе сложились сильные научные школы в области магнитного резонанса. Достаточно отметить, что за последние годы несколько европейских учёных были удостоены Нобелевской премии за выполненные работы по применению магнитно-резонансных методов в химии и медицине. По мнению многих участников, казанская научная школа по магнитной радиоспектроскопии занимает достойное место в этом ряду.

Быстрое и эффективное развитие методов магнитного резонанса и его приложений требует оперативной координации исследований, выполняемых в европейских научных центрах, уровень которой на данный момент недостаточен. На решение этой актуальной задачи и была направлена деятельность конференции EUROMAR-2008, получившая единодушное одобрение представителей научной общественности всего мира.

Научная сторона конференции была дополнена целым рядом культурных мероприятий: экскурсиями по Санкт-Петербургу и Петродворцу, в Эрмитаж; концертом в церкви Святого Петра, который дали участники конференции проф. Д. Михель (орган) и д-р У. Айххофф (флейта) в сопровождении ансамбля скрипачей и многое другое.



На экскурсии в Эрмитаже.



Молодёжный десант из Казани на EUROMAR-2008. Слева направо, первый ряд: Н. Ю. Панарина (КФТИ), В. В. Кузьмин (КГУ), Т. П. Гаврилова (КФТИ); Л. Ф. Галиуллина, А. Р. Мутина, Б. В. Мунавиров (КГУ), Д. Г. Зверев (Университет Гента, Бельгия; КГУ), А. А. Родионов (КГУ), П. А. Беляков (СПбГУ); второй ряд: Р. Р. Гайнов, А. Н. Юдин (КГУ); Р. И. Салихов (КФТИ).

Конференции EUROMAR-2008 предшествовала школа-спутник NMRCM-2008 “Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах”, которая прошла в Петродворцовом комплексе СПбГУ и собрала около 200 молодых учёных из разных стран. Перед ними с лекциями выступили

ведущие учёные мира. Молодёжная делегация из Казани была одной из самых внушительных и сплочённых. От КФТИ в составе делегации было восемь аспирантов и молодых специалистов.

В. Ю. Петухов

Вторая всероссийская конференция “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”

С 28 по 31 октября 2008 года в Казани состоялась Вторая всероссийская конференция “Физические и физико-химические основы ионной имплантации” (ФФХО-ИИ-2008), посвящённая памяти выдающегося учёного, основателя казанской школы ионной имплантации, члена-корреспондента Российской академии наук, главного учёного секретаря Академии наук Республики Татарстан, заведующего отделом радиационных воздействий на материалы и лаборатории радиационной физики КФТИ Ильдуса Бариевича Хайбуллина. Конференция была организована Казанским физико-техническим институтом им. Е. К. Завойского Казанского научного центра РАН совместно с Нижегородским государственным университетом им. Н. И. Лобачевского (ННГУ). Конференция

прошла при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки Республики Татарстан.

В состав Оргкомитета конференции вошли: проф. Е. В. Чупрунов (ННГУ, Нижний Новгород), председатель оргкомитета; проф. К. М. Салихов (КФТИ КазНЦ РАН, Казань), сопредседатель; проф. Д. И. Тетельбаум (НИФТИ ННГУ, Нижний Новгород), зам. председателя; проф. Н. Н. Герасименко (МИЭТ, Москва), заместитель председателя; Р. М. Баязитов (КФТИ КазНЦ РАН, Казань), заместитель председателя; О. Н. Горшков (НИФТИ ННГУ, Нижний Новгород), заместитель председателя; В. В. Карзанов (ННГУ, Нижний Новгород), учёный секретарь оргкомитета конференции; члены

оргкомитета: акад. К. А. Валиев (ФТИАН, Москва), проф. С. В. Гапонов (ИФМ РАН, Нижний Новгород), проф. А. И. Титов (СПбГПУ, Санкт-Петербург), проф. А. Ф. Тулинов (МГУ, Москва), Ю. П. Шаркеев (ИФПМ СО РАН, Томск), И. А. Файзрахманов (КФТИ КазНЦ РАН, Казань). Локальный оргкомитет также возглавил К. М. Салихов. Все члены локального оргкомитета: Р. М. Баязитов, В. Ф. Тарасов, Р. И. Баталов, И. А. Файзрахманов, В. Ю. Петухов, В. А. Жихарев, Я. В. Фаттахов, С. А. Зиганшина, Н. Р. Хабибуллина, А. А. Бухараев, Р. И. Хайбуллин, С. Г. Львов, В. М. Голенева внесли большой вклад в организацию конференции, которая прошла на высоком уровне.

Конференция “ФФХОИИ-2008”, впервые проводимая в Казани, приобрела статус общероссийской лишь недавно, два года назад, преобразовавшись из рабочего семинара, традиционно проводимого в Нижнем Новгороде на базе ННГУ один раз в два года, начиная с 1990 года. В работе конференции приняло участие около 100 человек, представлявших практически все научные и технологические центры ионной имплантации в России и СНГ. Из крупных российских и зарубежных учёных, работающих в области модификации материалов ионными пучками, и выступивших с докладами на конференции, следует отметить проф. Н. Н. Герасименко (МИЭТ, Москва); проф. А. Ф. Вяткина и д.ф.-м.н. М. Ю. Барабаненкова (ИПТМ РАН, Черноголовка); проф. Р. А. Андриевского (ИПХФ РАН, Черноголовка); проф. А. И. Титова (СПбГПУ, Санкт-Петербург); Н. А. Соболева (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург); проф. Д. И. Тетельбаума (НИФТИ ННГУ, Нижний Новгород); Г. Е. Ремнёва (НИИВН ТПУ, Томск); проф. Г. А. Качурина и проф. В. П. Попова (ИФП СО РАН, Новосибирск); Р. М. Баязитова, Р. И. Хайбуллина, А. Л. Степанова (КФТИ КазНЦ РАН, Казань); проф. П. И. Гайдука (БГУ, Минск); Г. Д. Ивлева (ИФ им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск); В. Н. Попка (Университет Гетеборга, Швеция).

На конференции “ФФХОИИ-2008” были представлены доклады и сообщения по следующим основным вопросам, связанным с ионной имплантацией:

- Фундаментальные проблемы взаимодействия ионных пучков с твёрдым телом. Ионно-лучевое оборудование и методы исследования имплантированных слоёв и структур.
- Ионная имплантация в полупроводники.
- Ионная имплантация в металлы, полимеры, стёкла и другие непроводниковые материалы.
- Ионно-лучевой синтез и ионно-лучевая модификация наноструктур, объектов спинтроники и фотоники.
- Эффект дальнего действия и смежные вопросы.
- Применения ионной имплантации.

Конференция проходила в здании Академии наук Республики Татарстан, где последние 16 лет (1991–2007 гг.) Ильдус Бариевич Хайбуллин бессменно работал главным учёным секретарем АН РТ. Конференцию открыли сопредседатель оргкомитета, директор КФТИ КазНЦ РАН, акад. АН РТ, член-корр. РАН К. М. Салихов и президент

АН РТ, акад. АН РТ А. М. Мазгаров. Первое заседание конференции было посвящено памяти И. Б. Хайбуллина. На нём выступили коллеги, ученики и близкие друзья И. Б. Хайбуллина: К. М. Салихов, А. М. Мазгаров, Р. М. Баязитов, Ш. М. Чабдаров, А. В. Лукин, В. А. Жихарев, рассказавшие о трудовом пути, достижениях и личных качествах Ильдуса Бариевича Хайбуллина.

Следующее заседание конференции было посвящено обзору докладов, представленных на крупных международных конференциях по ионной имплантации, проведённых в 2008 году в Монтеррее (США) и Дрездене (Германия). С докладами выступили участники и члены оргкомитетов указанных конференций проф. Н. Н. Герасименко и проф. А. Ф. Вяткин. На конференции был представлен ряд приглашённых докладов (продолжительностью 30 мин), в которых были рассмотрены современные актуальные проблемы ионной имплантации. Из представленных докладов можно особо выделить следующие.

Г. Е. Ремнёв сделал обзорный доклад по генерации мощных импульсных ионных пучков и их применению в различных областях материаловедения. Отмечено, что одним из ведущих мировых центров по исследованию воздействия мощных ионных пучков на различные материалы (металлы, полупроводники, диэлектрики) и их



К. М. Салихов и А. М. Мазгаров открывают конференцию.

применению в различных отраслях промышленности является Россия (Томск, Нижний Новгород, Казань). Указаны основные сферы применения импульсных ионных пучков, такие как отжиг имплантационных дефектов, синтез композитных материалов с уникальными физико-химическими свойствами, осаждение покрытий путём абляции, упрочнение металлов и сплавов и др.

Доклад М. Ю. Барабаненкова был посвящён ионно-лучевой модификации материалов в микрофотонике. Был представлен обзор оптических элементов микрофотоники, их свойств и указаны возможности ионной имплантации при формировании оптически активных и пассивных элементов. В частности, были рассмотрены такие вопросы, как: изготовление оптической индуктивности на основе формирования в слое кремния ансамбля включений другой фазы с иной диэлектрической проницаемостью, применение сфокусированного ионного пучка для формирования фотонных структур разнообразных размеров и форм, изготовление микрофотонных элементов на основе структур кремний-на-изоляторе, ионно-стимулированная частотная перестройка спектра эмиссии лазерных гетероструктур, получение оптических детекторов на основе волноводных кремниевых слоёв, легированных радиационными дефектами.

В докладе Д. И. Тетельбаума проведена классификация эффекта дальнего действия, известного с 70-х годов прошлого века, как эффект аномально глубокого проникновения дефектов и примесей при ионном об-

лучении твёрдых тел. Отмечено, что данный эффект проявляется и при других внешних воздействиях на твёрдые тела, таких как механическая и химическая обработки поверхностей, трение, облучение светом и ионизирующими излучениями. Автор разделяет “сильные” и “слабые” воздействия и описывает возможные механизмы дальнего действия.

Доклад Н. А. Соболева обобщал результаты по развитию физических основ технологии, основанной на ионной имплантации и последующем термическом отжиге, для разработки кремниевых светоизлучающих структур с люминесценцией редкоземельных ионов эрбия и гольмия и дислокационной люминесценцией. Показана возможность управления спектром люминесценции в ближней ИК-области при имплантации кремния различными ионами (Er, Dy, Ho, O, Si), а также при введении в кремний структурных дефектов. Продемонстрирована разработка высокоэффективного кремниевого светодиода с электролюминесценцией при комнатной температуре.

Доклад П. И. Гайдука из Минска был посвящён проблеме формирования треков в SiGe-слоях при их облучении быстрыми и тяжёлыми ионами урана. Основным методом диагностики облучённых слоёв является просвечивающая электронная микроскопия. Было установлено, что формирование треков зависит от скорости ионов, состава мишени, уровня её легирования и толщины. Результаты исследований интерпретированы



Участники конференции “ФХОИИ-2008”.



Участники конференции на экскурсии по Казанскому кремлю.

в рамках представлений о формировании термических пиков, плавлении трековых областей с их последующим быстрым затвердеванием.

Особый интерес для участников конференции из КФТИ, как места, где было открыто явление лазерного отжига, вызвал доклад Г. А. Качурина о влиянии мощных энергетических импульсов на кремниевые квантово-размерные наноструктуры. В докладе кратко представлена история лазерного отжига с момента его открытия и его современное состояние. В частности, его применение для формирования светоизлучающих наночастиц в матрице диоксида кремния (SiO_2) при её имплантации ионами кремния и отжиге лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности. Наряду с лазерным воздействием исследовано влияние облучения тяжёлыми ионами. В докладе определены оптимальные условия импульсного облучения, приводящего к интенсивной люминесценции в видимой области спектра.

Доклад В. Н. Попка (Университет Гетеборга, Швеция) был посвящён сравнительно новому направлению – имплантации кластерными ионными пучками, характер взаимодействия которых с поверхностью значительно отличается от традиционной ионной имплантации. Рассмотрены эффекты кластерной имплантации в зависимости от материала мишени, её состава, плотности, температуры плавления, теплопроводности, а также от условий имплантации (размер кластера, его энергия). Экспериментальные результаты были сравнены с результатами компьютерного моделирования, что привело

к развитию моделей по формированию кратеров на поверхности.

Особого внимания участников конференции заслужил доклад В. А. Быкова из Промышленной группы НТ-МДТ (Зеленоград), занимающейся разработкой и производством высокотехнологичного оборудования (зондовые микроскопы, нанолабы, нанофабы) для научных и промышленных целей. В докладе рассмотрены возможности системы NanoFab-100, позволяющей изготавливать заданные 2- и 3-х мерные структуры с точностью в единицы нанометров.

Наряду с научной программой, конференция включала и культурную программу, в которой гостям Казани была предоставлена возможность ознакомиться с тысячелетней историей города в процессе экскурсии по Кремлю, а также автобусной экскурсии по памятным местам Казани.

Как отметили участники на заключительном заседании, конференция была проведена на высоком научном уровне. Было представлено много хороших докладов с новыми интересными результатами. Отрадно отметить, что среди участников конференции было немало молодых участников (до 30 лет), достойно представивших свои результаты. Был также отмечен высокий уровень организации конференции.

Р. М. Баязитов
заместитель председателя оргкомитета конференции,
Р. И. Баталов
учёный секретарь локального оргкомитета

Резонанс от Эльбы до Волги: о визите профессора Бернда Бюхнера

С 23 по 27 сентября 2008 года КФТИ принимал гостя с берегов Эльбы, проф. Бернда Бюхнера из Дрезденского института материаловедения им. Г. Лейбница IFW (Дрезден). IFW (Дрезден) – это крупный научно-исследовательский центр Германии, входящий в состав общества имени Годфрида Лейбница. Он представляет собой объединение 5 институтов с общим годовым бюджетом около 30 млн. евро. Проф. Бюхнер является директором одного из этих институтов, Института физики твёрдого тела (ИФТТ). В ИФТТ работает около 200 сотрудников, из которых примерно 150 человек непосредственно занято проведением научных исследований. Спектр тематики института необычайно широк. Он включает в себя как традиционные для физики конденсированного состояния фундаментальные исследования электронных свойств магнетиков, металлов и сверхпроводников, так и междисциплинарные проекты. В качестве примера последних можно отметить исследования на стыке физики и химии по изучению свойств и материаловедческих аспектов углеродных наноструктур (фуллерены, нанотрубки, графен) и молекулярных магнетиков, а также биофизические исследования по применению наномгнетиков для диагностики и лечения раковых заболеваний человека. Удивительно, но на фоне преимущественно фундаментального характера исследований, в ИФТТ также успешно развиваются работы чисто прикладного характера. Так, в тесном контакте с промышленными фирмами, в институте разрабатываются и патентуются уникальные фильтры гигагерцового диапазона на поверхностных акустических волнах для передовых телекоммуникационных технологий. Вполне вероятно, что подобный фильтр стоит и в мобильном телефоне читателя этих строк.

Сочетание столь разных тематик и эффективная работа над каждой из них оказалась возможной благодаря продуманной гибкой структуре ИФТТ и тщательному подбору кадров. В институте, руководимом нашим гостем, более 10 лабораторий, объединённых в 5 отделов. Проф. Бюхнер рассказал, что организация эффективной работы института занимает большую часть его рабочего времени, полушутливо при этом заметив, что “они (зав. лабораториями) имеют неоценимую привилегию сконцентрироваться и наслаж-

даться чисто научной работой, привилегию, которой я, к сожалению, лишён”. Каждый физик-экспериментатор, который хоть раз побывал в ИФТТ, пожалуй, согласится, что в этом комментарии о работе как наслаждении есть большая доля правды. Имеющемуся в этом институте научному инструментарию может позавидовать любой мировой научный центр. Наряду с огромным разнообразием “стандартного” для западных институтов оборудования, поставляемого общеизвестными коммерческими фирмами Оксфорд Инструментс, Брукер, Квантум Дизайн и др., в ИФТТ руками учёных созданы многие уникальные физические приборы. К числу таких можно, например, отнести спин-разрешённый туннельный микроскоп, позволяющий проводить топографические и спектроскопические эксперименты с атомным разрешением при температурах ниже 1 К в магнитных полях до 8 Т, или непревзойдённый по своим параметрам спектрометр неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах.

Следует особо подчеркнуть, что по инициативе проф. Бюхнера в ИФТТ с недавних пор получили развитие новые для Дрездена магнитнорезонансные методы исследования, ЯМР и ЭПР. В частности, под руководством одного из авторов статьи, В. Е. Катаева, в ИФТТ были созданы сверхвысокочастотные (до 1 ТГц) перестраиваемые спектрометры ЭПР с использованием постоянных магнитных полей до 17 Т, что обеспечило выход ИФТТ на лидирующие позиции в области магнитной радиоспектроскопии сильнокоррелированных магнетиков. В связи с этим становится ясным, что визит проф. Бюхнера на берега далёкой Волги, в Казань – родину



Профессор Бернд Бюхнер снова в Казани.



Воздушная архитектура Дрезденского института.

электронного парамагнитного резонанса, далеко неслучаен. С 2007 года начато финансирование совместного проекта “Магниторезонансное исследование наноразмерных квантовых магнетиков” между группой из нашего института (руководитель И. А. Гарифуллин) и дрезденским ИФТТ (руководитель Б. Бюхнер). Этот проект (436 RUS 113/936/0-1) финансируется немецким исследовательским обществом DFG. Его цель – объединить усилия, знания, опыт и экспериментальные возможности обеих сторон по изучению фундаментальных свойств

магнитоактивных наноструктур, одной из центральных тем современного квантового магнетизма. Приятно отметить, что эта международная инициатива получила также поддержку и с российской стороны. С 2008 года РФФИ открыл финансирование одноимённого ответного проекта № 08-02-91952-NNIO-а (руководитель Е. Л. Вавилова), что придало сотрудничеству германских и российских учёных полноценно двусторонний характер. Более того, в середине прошлого года наши институты решили выйти на более высокий уровень стратегического партнёрства, подписав на уровне директоров наших институтов, проф. К. М. Салихова от имени КФТИ и проф. Х. Эшрига от имени совета директоров IFW (Дрезден), общее соглашение о совместных исследованиях. В этом соглашении, заключённом на срок восемь лет с возможностью дальнейшего

продления, особенно подчёркивается, что “... стороны будут содействовать и облегчать совместную деятельность по исследованиям и разработкам в областях физики твёрдого тела, представляющих общий интерес. Особое значение будет придано магниторезонансной спектроскопии, термодинамике и транспорту коррелированных электронных спиновых систем ...”.

Целью осеннего визита проф. Бюхнера было ознакомление с КФТИ, а также поиск дополнительных путей сотрудничества между двумя институтами. В начале визита им был сделан очень интересный доклад об открытом в начале 2008 года новом классе высокотемпературных сверхпроводников, основой которых является комбинация железа и мышьяка. Синтез и исследования необычных свойств этих соединений широким фронтом ведутся в ИФТТ. В этой связи сразу же нашлась новая “горячая точка” соприкосновения интересов, а именно, исследование в лаборатории физики перспективных материалов КФТИ процессов пиннинга магнитного потока в сверхпроводящей фазе этих новых материалов, синтезированных в Дрездене. Далее, в контексте упомянутых выше нанобиофизических исследований, большой взаимный интерес вызвали возможности использования ЭПР-томографии в L-диапазоне (лаборатория радиационной



“Стерильная” лаборатория в ИФТТ, где в особо чистых условиях приготавливают наноразмерные “квантовые точки”.



Интернациональная команда молодых учёных ИФТТ за работой на сверхвысокочастотном ЭПР-спектрометре. Слева направо: Юлиет Аранго (Колумбия), Уве Шауфус (Германия) и Алексей Альфонсов (Россия).

химии и радиобиологии КФТИ) для изучения распределения магнитных меток в биологических объектах, исследуемых в ИФТТ. Ознакомившись с большими возможностями нового импульсного спектрометра ЭПР в отделе химической физики, проф. Бюхнер буквально “загорелся” идеей наблюдения эффекта электронного спинового эха на так называемых “квантовых точках” в условиях лазерной оптической накачки. Эти наноразмерные полупроводниковые гетероструктуры с квантованными электронными состояниями изготавливаются и интенсивно исследуются в Дрездене, в том числе также из-за их потенциально большого значения для реализации идей квантового компьютера и квантовой телепортации. В настоящее время в КФТИ уже начались первые эксперименты, направленные на реализацию этих намерений.

Наряду с планами сегодняшнего дня, обсуждались и будущие совместные проекты. В ходе интенсивных дискуссий и обмена мнениями, которые не прекращались в течение всего визита, в том числе во время неформального общения за пределами института, директор КФТИ, проф. К. М. Салихов инициировал обсуждение возможности создания совместного центра “превосходства” по ЭПР (center of excellence), который по задумке организаторов будет призван полностью охватить диапазон возможных применений ЭПР и будет открыт для заинтересованных исследователей всего мира.

В период визита нашего гостя, 26 сентября, в КФТИ состоялась школа молодых учёных “Современные достижения магнитного резонанса”. Быть почётным ректором школы поручили Бернду Бюхнеру. Рабочим языком школы был английский. Вступительная лекция о различных возможностях молодых учёных для стажировки

в ведущих зарубежных центрах была прочитана нашим гостем. Помимо этой лекции, участники школы заслушали 11 докладов. Необходимо отметить, что в целом владение английским и своей тематикой докладчиками приятно удивило членов жюри. В состав жюри, кроме нашего гостя, входили Е. Л. Вавилова, В. К. Воронкова, И. А. Гарифуллин, С. А. Зиганшина, В. Е. Катаев, С. В. Петрушкин. Конкурс на конференции как таковой не проводился. Вместе с тем жюри особо отметило доклады М. Ю. Волкова, П. В. Лёксина, Н. Ю. Панариной.

Подводя итоги своего визита, проф. Бюхнер сказал: “...впервые я побывал в Казани и в вашем институте примерно лет 12 тому назад. Тогда это был мой первый приезд в Россию, пришедшийся на период больших перемен в вашей стране. Было видно, что это очень непростое время, как для города, так и для института. Однако потенциал развития уже тогда был мне очевиден. Сейчас я просто потрясён масштабами перемен и динамикой развития, которые произошли в Казани и в институте имени Завойского. В КФТИ удалось сохранить традиции и опыт известной на весь мир казанской школы магнитного резонанса и дополнить их новыми экспериментальными возможностями. Наши институты во многом очень удачно дополняют друг друга. У нашего сотрудничества уже сейчас есть вполне конкретные научные результаты, опубликованные в престижных международных изданиях. Но ещё важнее, у нас есть устойчивая долгосрочная перспектива развития партнёрства, которое позволит нам объединить усилия на самых интересных и сложных направлениях науки, которую мы представляем ...”

И. А. Гарифуллин, В. Е. Катаев

Медицинский магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ для клиники КГМУ. Состояние и перспективы развития

19 января 2008 года в клинике им. А. В. Вишневого Казанского государственного медицинского университета (КГМУ) состоялась торжественная сдача в эксплуатацию очередного, модернизированного медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ, разработанного и изготовленного сотрудниками лаборатории методов медицинской физики нашего института. В церемонии принял участие первый заместитель министра здравоохранения Республики Татарстан А. Ю. Вафин. Ключевым моментом сдачи томографа КФТИ в эксплуатацию явилось исследование двух пациентов из больницы скорой медицинской помощи № 2. Всё прошло удачно. Оба пациента были обследованы с использованием датчика "Голова". Первые диагностические изображения, полученные на новом МРТ, приведены на рисунке. Результаты обследования позволили поставить диагноз: острое нарушение мозгового кровообращения.

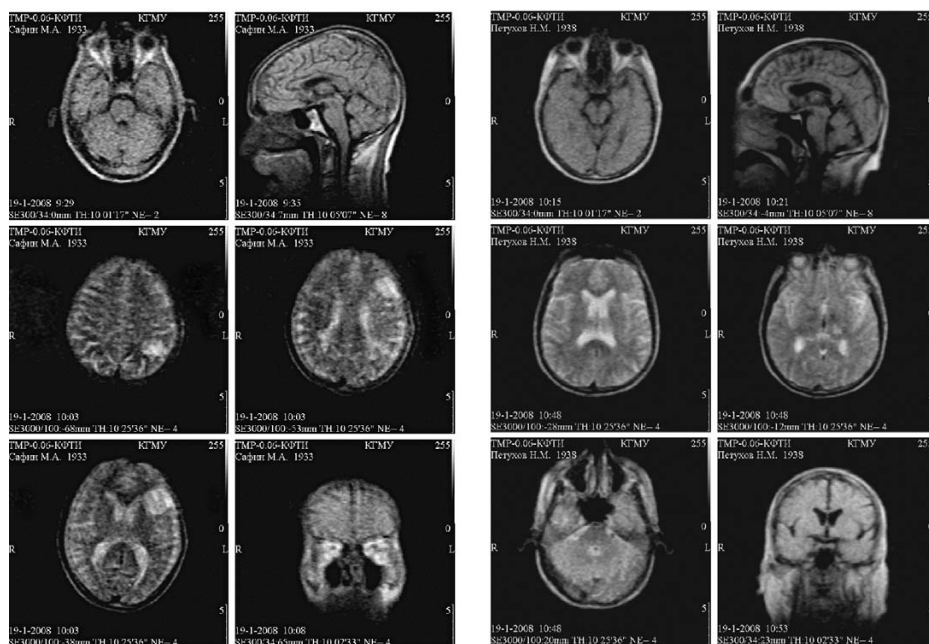
После церемонии передачи МРТ состоялось полезное обсуждение перспектив, планов использования МРТ в КГМУ. В результате обсуждения все участники пришли к единому мнению об областях применения нового томографа. Естественно, томограф будет использоваться для медицинской диагностики пациентов с заболеваниями головного мозга, позвоночника, суставов, внутренних органов. Но не менее важное значение будет иметь работа по подготовке кадров в этой области: аппарат МРТ планируется использовать для обучения студентов старших курсов КГМУ основам МРТ, для углублённого

обучения студентов, специализирующихся по лучевой диагностике, методам МРТ, а также для подготовки специалистов по магнитно-резонансной томографии для лечебных учреждений Республики Татарстан и Российской Федерации.

В ходе этой дискуссии участники коснулись также важного вопроса – сравнения МРТ с другими методами диагностики: с компьютерной рентгеновской томографией (КТ) и ультразвуковыми исследованиями. Было отмечено, что эти методы основаны на различных физических принципах и являются взаимодополняющими. Например, КТ позволяет за одно обследование получить изображение всего кровеносного русла человеческого тела, но уступает МРТ при визуализации мягких тканей. Как отмечалось на Всероссийском конгрессе лучевых диагностов в 2007 году, МРТ является наиболее универсальной методикой.

Важным достоинством МРТ является её безопасность для пациента. По данным учёных Колумбийского университета (Нью-Йорк, США), однократное обследование с помощью КТ увеличивает риск развития рака на 0.08%. Средняя доза лучевой нагрузки при проведении КТ составляет 2.9 мЗв, что составляет почти 60% от предельно допустимой индивидуальной среднегодовой дозы для взрослых по международным нормам.

Магнитно-резонансный томограф в клинике КГМУ – это уже третий экземпляр марки ТМР-0.06-КФТИ с индукцией магнитного поля 0.06 Тл. Он является мо-



Первые диагностические изображения, полученные на новом томографе. Диагноз: острое нарушение мозгового кровообращения.

Часть творческого коллектива за настройкой аппарата.
Слева направо: н.с. В. А. Шагалов, зав. лабораторией Я. В. Фаттахов, аспирант Д. Д. Габидуллин, с.н.с. А. Р. Фахрутдинов, аспирант Н. М. Гафиятуллин.



дернизированным вариантом магнитно-резонансных томографов КФТИ, работающих в Набережных Челнах и Бугульме. Разработка новых схемных и технических решений, доработка отдельных узлов и программного обеспечения последовательно улучшали диагностические возможности аппарата. Важнейшей характеристикой МРТ является индукция основного магнитного поля. Наш томограф работает в поле 0.06 тесла. Понятно, что чувствительность такого аппарата существенно меньше чувствительности аппарата, работающего, например, в поле порядка теслы. Однако, по нашей оценке, наш томограф способен эффективно решать до 80% возникающих диагностических задач.

В настоящее время наша работа по МРТ ведётся в следующих направлениях:

- по модернизации томографов КФТИ с целью повышения их диагностических возможностей, в том числе, за счёт повышения индукции магнитного поля;
- по расширению областей применения наших томографов, в частности, в диагностике новообразований с применением контрастных агентов;
- по разработке специализированных, в частности, травматологических, томографов.

Наша деятельность по разработке и изготовлению отечественных томографов всегда находила поддержку руководства Республики Татарстан. В августе 2008 года Президент Республики Татарстан М. Ш. Шаймиев, выступая по случаю Дня Республики, сказал, что он гордится, что в республике делают магнитно-резонансные томографы. Такая поддержка нас очень вдохновляет.

12 февраля 2008 года наш томограф в КГМУ посетил Президент Академии наук Республики Татарстан, проф. А. М. Мазгаров. Ему наша разработка понравилась, и

он инициировал международный проект, связанный с томографом. Надеемся, что мы его успешно реализуем в 2009 году.

15 апреля 2008 года нашими гостями были депутаты Государственного Совета Республики Татарстан: председатель комитета по социальной политике Ч. У. Махмутов, председатель комитета по культуре, науке, образованию и национальным вопросам Р. И. Валеев, а также И. Ю. Амиров и В. П. Логинов. Они отметили важность развития этого направления в республике как отрасли науки и производства, а также важность более широкого применения наших аппаратов в здравоохранении Республики Татарстан и Российской Федерации. Сейчас мы проводим совместную работу в этом направлении.

Впереди нас ждёт большая работа, и мы к ней готовы.

*К. М. Салихов,
Я. В. Фаттахов*

Концепция создания Центра совершенства ЭПР-спектроскопии

Финансовые и кадровые проблемы делают необходимой концентрацию ресурсов и усилий на конкретных направлениях, в которых у нас есть реальные перспективы занять лидирующее положение в мировой науке. Поэтому надо чётко определиться, в каких именно направлениях мы будем развиваться. Мы сформулировали сейчас для нашего института семь таких направлений. В настоящее время исследования в этих направлениях находятся, конечно, на разных стадиях. Естественно, в Казанском физико-техническом институте имени Е. К. Завойского наиболее продвинуты работы по электронному парамагнитному резонансу и его применениям. Поэтому именно в области ЭПР у нас наилучшие перспективы в самое ближайшее время достигнуть и подтвердить свой мировой научный уровень.

В этой ситуации я считаю весьма актуальной задачей создание Центра совершенства ЭПР-спектроскопии (Центр совершенства, может быть, не очень удачный перевод того, что по-английски звучало бы как *Center of excellence of EPR spectroscopy*). На западе сейчас популярно создавать *Centers of excellence*. Предлагаемый Центр совершенства призван быть локомотивом развития ЭПР-спектроскопии в России, её перспективных применений, быть центром повышения квалификации для специалистов в области ЭПР-спектроскопии и её применений учёными России и других стран. Этот центр призван решать следующие задачи:

- Развивать методологию, аппаратуру и теорию ЭПР-спектроскопии. Развивать, расширять области применений ЭПР.
- Стать центром подготовки высококвалифицированных специалистов, центром повышения квалификации ЭПР-спектроскопистов.
- Стать консультативным центром по вопросам применения ЭПР для решения конкретных задач.
- Обеспечить возможность решения с помощью методов ЭПР-спектроскопии задач в интересах реализации государственных программ, программ РАН.
- Осуществлять сотрудничество с зарубежными учёными, в том числе с центрами ЭПР-спектроскопии. Сохранить ведущую роль родины ЭПР в развитии ЭПР-спектроскопии.

Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского КазНЦ РАН имеет хорошие предпосылки для того, чтобы стать Центром совершенства ЭПР-спектроскопии. В институте ведутся исследования методами ЭПР по приоритетным направлениям развития науки, в том числе по Программам фундаментальных исследований РАН, по Федеральным целевым научно-техническим программам в рамках “Ведущей научной школы”, готовятся квалифицированные мо-

лодые специалисты в этой области науки. В институте работает немало признанных в мире экспертов в области ЭПР-спектроскопии. Институт имеет тесные контакты с Казанским государственным университетом, где ведётся подготовка кадров в области ЭПР-спектроскопии. В КФТИ работает базовая кафедра КГУ. Он обладает рядом уникальных приборов в области ЭПР-спектроскопии. В институте есть хороший набор приборов, работающих в X-диапазоне частот (длина волны СВЧ-поля 3 см), и в L-диапазоне (длина волны СВЧ около 30 см), есть уникальный спектрометр с перестраиваемой длиной волны СВЧ-поля в субмиллиметровом диапазоне. В рамках Центра коллективного пользования, созданного на базе КГУ, КФТИ КазНЦ РАН и ИОФХ КазНЦ РАН, в КГУ функционирует ЭПР-спектрометр в W-диапазоне (длина волны 3 мм). КФТИ издаёт международный журнал “Применения магнитного резонанса” (на английском языке). С журналом сотрудничают радиоспектроскописты всего мира.

Наибольшие наработки по применению ЭПР сделаны для X- и Q-диапазона (длина волны 8 мм). Для эффективного применения ЭПР в сложных биологических системах и для спин-селективного управления спинами в квантовой информатике необходимо иметь также многочастотный комплекс Eleksys фирмы Брукер для исследований методом ЭПР в S-, X-, Q-диапазонах с использованием стационарного и импульсного режимов. ЭПР в S-диапазоне (длина волны 15 см) предоставляет оптимальные условия для изучения сверхтонкого взаимодействия, в то время как Q-диапазон является во многих случаях оптимальным для формирования неравновесной поляризации электронных спинов и для реализации квантовых вычислений на электронных спинах. Применение многочастотных ЭПР-исследований особенно важно при исследовании проблем молекулярной биологии. Во многих биохимических реакциях ферменты-катализаторы содержат ионы переходных элементов, которые характеризуются сильной анизотропией тензора спектроскопического расщепления. Для таких систем необходимо использовать ЭПР в сильных магнитных полях, высокочастотный ЭПР.

Центр совершенства в Казанском физико-техническом институте имени Е. К. Завойского должен занять достойное место родины ЭПР среди таких знаменитых ЭПР-центров в мире как Высшая техническая школа в Цюрихе (Швейцария), Институт Макса Планка в Мюльгайме (Германия), Корнельский университет (США), Центр ЭПР в Сендаи (Япония).

Создание Центра совершенства ЭПР-спектроскопии может быть завершено в течение 2009–2010 годов. Для этого за этот период времени должны быть сделаны следующие шаги:

- Сформулированы основные направления применений ЭПР, которые будут осуществляться учёными КФТИ КазНЦ РАН.
- Реализован цикл школ повышения квалификации для молодых учёных, работающих в области ЭПР. Предполагается, что в этих школах могут принять участие молодые учёные не только Казани, но и других городов России. В качестве учителей на этих школах выступают учёные Казани, Москвы, Новосибирска и зарубежные профессора.
- Планируется закупка и освоение многочастотного комплекса Eleksys фирмы Брукер для исследований методом ЭПР в S-, X-, Q-диапазонах. Деньги на закупку этого комплекса на паритетных началах выделили Правительство Республики Татарстан и Российская академия наук.
- Очень желательно было бы в 2010 году модифицировать имеющийся импульсный спектрометр ЭПР в X-диапазоне (сделать, так называемый, up-grade) и оснастить его сверхпроводящим магнитом, что позволит проводить эксперименты при высоких полях и частотах. По ценам на данный момент времени такая модификация требует 900 000 евро. Отмечу, что покупка нового спектрометра на высоких частотах со сверхпроводящим магнитом стоит 2 миллиона евро.
- Планируется своими силами модифицировать имеющийся в Казанском физико-техническом институте имени Е. К. Завойского старый спектрометр ЭПР в X-диапазоне, работающий в стационарном режиме. Планируется оснастить его импульсным генератором и приёмником в Q-диапазоне частот, что принципиально расширит возможности этого спектрометра.
- Осенью 2010 года провести международную конференцию “ЭПР в спиновой физике, спиновой химии и спиновой технологии”. Планируется, что эта конференция станет демонстрацией выдающихся дости-

жений ЭПР-спектроскопии и одновременно станет своеобразным отчётом нашего Центра совершенства ЭПР-спектроскопии и презентацией Центра мировому научному сообществу.

- Будет создан веб-сайт Центра в Интернете.

Видно, что для реализации данного проекта создания Центра совершенства ЭПР нужны:

- Упорная работа учёных. Это зависит только от нас. И мы готовы к этой работе.
- Закупка установки ЭПР в 2009 году. РАН уже выделил половину необходимых денег. Надеемся получить вторую половину из бюджета Татарстана.
- Рассчитываем получить из бюджета РАН в 2010 году 900 000 евро для завершения формирования приборной базы Центра совершенства ЭПР.

Критерии Центра совершенства:

- Наличие соответствующей научной школы, научных кадров, имеющих мировое признание.
- Реализация научных программ по актуальным проблемам современной науки.
- Наличие современной (новейшей) базы экспериментального оборудования.
- Собственные разработки научного оборудования, новых экспериментальных методик.
- Наличие развитой информационной системы.
- Наличие системы повышения квалификации научных кадров.
- Сотрудничество с вузами, участие в преподавательской деятельности.
- Сотрудничество с российскими и зарубежными научными коллективами.
- Наличие условий для стажировки российских и зарубежных учёных.

К. М. Салихов

Семинар аспирантов и молодых учёных института

В КФТИ всегда уделялось большое внимание научной подготовке аспирантов и молодых специалистов. В этом году по инициативе отдела аспирантуры и при участии Совета молодых учёных было решено изменить форму проведения существующего в институте семинара молодых учёных и включить его в план учебной работы аспирантов. Однако активными участниками семинара являются не только аспиранты, но и студенты казанских вузов, выполняющие в физтехе дипломные и

курсовые работы, а также молодые сотрудники нашего института.

Практических задач у данного семинара несколько. Во-первых, для молодёжи это хороший полигон для приобретения и совершенствования навыков публичных выступлений, изготовления качественных презентаций. Здесь можно как “обкатать” предстоящий доклад для конференции или презентацию дипломной работы, так и выступить с рассказом о своей текущей работе. В то



Выступает аспирант В. С. Иудин.



Молодые учёные и аспиранты внимательно слушают выступление коллеги.

же время семинар несёт в себе определённый учебный компонент. Требования к докладу включают краткий и доступный рассказ о применяемом методе исследования, исследуемом объекте или системе и понятную аудитории формулировку стоящей перед молодым исследователем задачи. Подготовка к выступлению в результате сама по себе помогает молодому учёному суммировать имеющуюся информацию, нащупать слабые места в своих знаниях, требует поиска дополнительного материала. Тем более, что выступать приходится перед весьма требовательной аудиторией: во время обсуждения слушатели не стесняются задавать самые разнообразные вопросы, стараясь разобраться в материале и составить для себя наиболее полное представление о предмете рассказа. В этом бесценна помощь гостей семинара – научного руководителя докладчика, его коллег, других сотрудников института. Они могут как разъяснить студенческой аудитории вопросы, вызвавшие затруднения, дополнить доклад, так и помочь поддержать определённый научный уровень обсуждения.

Принимая во внимание то, что обучение в аспирантуре КФТИ происходит по семи различным специальностям, а число конкретных областей, в которых проводятся исследования, ещё больше, регулярное посещение семинара позволяет аспирантам и молодым

учёным не просто получить представление о спектре тем института и применяемых методах, но и серьёзно пополнить свои знания, найти возможные темы и партнёров для дальнейшего сотрудничества, возможные пути решения стоящих перед ними научных проблем, т.е. так или иначе расширить свой кругозор за пределами узких рамок конкретной научной задачи, выполняемой во время обучения в аспирантуре.

Семинар, который задумывался как учебный, постепенно выходит за рамки мероприятия, представляющего интерес только для аспирантов. Уровень многих докладов делает их интересными для всех научных сотрудников института. Доклады представляют собой своеобразный срез реальной текущей работы различных групп института (тогда как на научных сессиях Учёного совета представляются, как правило, результаты, полученные за большой период времени). Кроме того, в рамках семинара вниманию слушателей планируется представить обучающие и обзорные лекции сотрудников и гостей КФТИ.

*Е. Л. Вавилова
куратор семинара аспирантов
и молодых учёных КФТИ*

Сотрудничество КФТИ с вузами Казани в 2008 году с целью привлечения талантливой молодёжи к научной работе в системе РАН

В Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского в тесном сотрудничестве с университетами Казани уже многие годы реализуется система проточной подготовки научных кадров студент-аспирант-научный сотрудник.

Наиболее плодотворно и всесторонне это взаимодействие осуществляется с Казанским государственным университетом (КГУ). При институте работает базовая кафедра химической физики КГУ. Интенсивно взаимодействуем мы и с другими кафедрами физического факультета КГУ. Функционирует совместная с КГУ лаборатория по нанотехнологии и нанофизике. В 2008 году продолжалось наше плодотворное сотрудничество с Техническим, Педагогическим, Энергетическим и Технологическим университетами. В 2008 году 10 выпускников университетов Казани выполнили дипломные работы в КФТИ. Из 121 научного сотрудника института 43 непосредственно участвуют в работе со студентами университетов в качестве лекторов, руководителей курсовых и дипломных работ, ответственных за физпрактикумы.

В 2008 году 7 выпускников университетов Казани стали аспирантами КФТИ.

КФТИ КазНЦ РАН и КГУ совместно организовали и успешно провели в 2008 году ежегодную Международную школу по нелинейной оптике для молодых учёных. Студенты кафедры химической физики участвуют в выполнении следующих грантов:

- грант Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-4531.2008.2);
- госконтракт № 02.513.12.0039;
- грант Академии наук Республики Татарстан (№ 7400).

В течение 2008 года студенты кафедры химической физики участвовали в 13 российских и международных научных конференциях и представили 24 доклада. Среди них отметим следующие:

Байсупова Э.Р., Аминова Р.М.: Квантовохимические расчёты химических сдвигов ядра ^{31}P в кластерах бетаина и фосфина. Учёт влияния растворителя (устный доклад). Научная конференция молодых учёных КФТИ им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, 17 марта 2008 г., Казань;

Кашапов Р.Н.: Исследование плазменно-электролитного процесса обработки (устный доклад). V Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, 11–13 ноября 2008 г., Москва;

Клековкина В.В., Аминова Р.М., Савостина Л.И.: Исследование механизма и динамических процессов химических превращений триметилфосфина с CS_2

(стендовый доклад). XV Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем”, 30 июня–4 июля 2008 г., Республика Марий-Эл.

Студентами кафедры и с их участием опубликовано 10 статей в журналах и сборниках. Научные достижения студентов кафедры химической физики отмечены рядом дипломов, грамот и наград.

- За лучший доклад на итоговой научно-образовательной конференции студентов КГУ (май 2008 г.) награждены:
Клековкина В.В. – дипломом II степени;
Байсупова Э.Р. – дипломом III степени.
- За доклад на Научной конференции молодых учёных КФТИ им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН (18 марта 2008 г.) студентке 4 курса Байсуповой Э.Р. присуждено второе место и она премирована денежным вознаграждением.
- За достигнутые успехи в учёбе и научно-исследовательской деятельности студентка кафедры химической физики Клековкина В.В. (4 курс, весенний семестр, 2008 г.) стала лауреатом специальной государственной стипендии Республики Татарстан и награждена путёвкой в Геленджик.
- За успешное участие в первой городской студенческой олимпиаде по нанотехнологиям (6 апреля 2008 г., Казань) студентка 4 курса Клековкина В.В. награждена грамотой.



Студентки кафедры химической физики КГУ.
Слева направо: В. В. Клековкина, Р. Э. Байсупова.

- Студент 3 и 4 курса Кашапов Р.Н.:
 - награждён дипломом III степени за доклад на I городской студенческой конференции “Междисциплинарные исследования в области естественных наук” (29 апреля 2008 г.);
 - награждён почётной грамотой за победу в конкурсе научно-исследовательских работ, представленных на V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, Москва (11–13 ноября 2008 г.);
 - удостоен премии АК Барс Банка за участие в конкурсе “50 лучших инновационных идей для РТ” (19 декабря 2008 г.);
 - победитель программы инновационных проектов “Идея 1000” в номинации “Старт 2” за проект “Микроплазменная обработка медицинских игл” (2 декабря 2008 г.);
 - победитель конкурса “10 лучших инновационных идей КГУ” (молодёжный проект).

На деньги, выделенные Президиумом РАН на поддержку деятельности института по привлечению талантливой молодёжи к научной работе, мы смогли принять на работу в КФТИ КазНЦ РАН 5 студентов по договору.

Программа Президиума РАН по поддержке кафедры позволила в 2008 году поддержать участие студентов кафедры и аспирантов на конференциях (регистрационный взнос, командировочные расходы) и укрепить материально-техническую базу кафедры: заменён системный блок в персональном компьютере, часть денег потрачена на приобретение расходных материалов. Студенты кафедры полностью обеспечены канцтоварами, расходными материалами для физпрактикумов, курсовых и дипломных работ.

К. М. Салихов

Журнал “Applied Magnetic Resonance”

Международный журнал “Applied Magnetic Resonance” – один из первых научных журналов в нашей стране, печатающийся на английском языке и посвящённый приложениям магнитного резонанса в физике, химии, биологии, медицине, геохимии, экологии и т.д.

Журнал создан по инициативе члена-корр. РАН К. М. Салихова при поддержке РАН. Издаётся с 1990 года.

Редакция журнала расположена в КФТИ КазНЦ РАН. Издателем журнала является издательство Шпрингер (Вена Нью Йорк), расположенное в Вене, Австрия. В 1990 году выпущен один том (три выпуска), в 1991 году выпущен один том (четыре выпуска), в 1992 году выпущен один том (шесть выпусков), а начиная с 1993 года, ежегодно, регулярно и с высоким качеством, удовлетворяющим требованиям международной научной общественности и издательства Шпрингер, выпускаются два тома (четыре выпуска каждый).

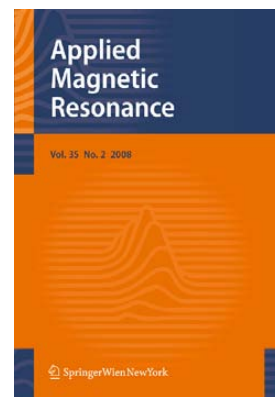
Impact factor журнала: 1995 – 0.95; 1996 – 0.656; 1997 – 0.665; 1998 – 0.811; 1999 – 0.659; 2000 – 0.776; 2001 – 0.737; 2002 – 0.673; 2003 – 0.874; 2004 – 0.665; 2005 – 0.743; 2006 – 0.692; 2007 – 0.706. Журнал индексируется в Current Contents, Sci, SciSearch, Research Alert, INSPEC, Elsevier BIOBASE/Current Awareness in Biological Sciences, Chemistry Citation Index, Chemical Abstracts.

“Applied Magnetic Resonance” публикует оригинальные статьи, предпочтительно по новым приложениям техники магнитного резонанса и по новым эксперимен-

тальным методам. Рутинные приложения в структурной химии находятся вне тематики журнала. Журнал печатает приглашённые обзорные статьи по методам и приложениям ЯМР, ЯКР, ЭПР, мёс-сбауэровской спектроскопии

и т.д. Публикуются специальные выпуски под редакцией известных учёных, посвящённые актуальным проблемам магнитного резонанса. Есть раздел информации о конференциях по магнитному резонансу и новому оборудованию, а также рецензий на новые книги. “Applied Magnetic Resonance” опубликовал специальные выпуски оригинальных статей, подготовленных в рамках Амперовских конгрессов, а также ряда специализированных Амперовских симпозиумов и международных конференций.

В 2008 году редакцией подготовлены 34 и 35 тома журнала, четыре выпуска каждый. Среди них – специальный выпуск, в котором собраны оригинальные статьи, подготовленные на основе приглашённых докладов XXII Международной конференции по радио- и микроволновой спектроскопии (RAMIS 2007) (22–25 апреля 2007, Бендлево, Польша). Конференция RAMIS представляет собой форум для обсуждения новейших достижений в области ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса и их приложений в физике,



химии, биологии, медицине и материаловедении. Статьи этого выпуска наглядно показывают всё разнообразие приложений магнитного резонанса в различных областях науки.

Проф. Томас Приснер (Университет И. В. Гёте, Франкфурт-на-Майне, Германия) и д-р Вальтер Кокенбергер (Университет Ноттингема, Ноттингем, Великобритания) подготовили спецвыпуск в рамках Первого международного симпозиума “Динамическая поляризация ядер (ДПЯ): новые экспериментальные и методологические подходы и приложения в физике, химии, биологии и медицине” (29–31 августа 2007, Ноттингем, Великобритания). Недавний интерес к ДПЯ собрал вместе учёных из различных сфер исследований в области магнитного резонанса: были налажены связи между экспертами по технике ЭПР и специалистами ЯМР высокого разрешения и начаты дискуссии между учёными в области химии радикалов и медицинской томографии. В этот выпуск вошла подборка статей, написанных участниками этого симпозиума. Они демонстрируют всю широту диапазона современных исследований в области ДПЯ: оборудование, теория, оптимизация эксперимента и разнообразие приложений. Для новичков этот выпуск может служить введением в современное состояние исследований по ДПЯ, а экспертам из сообщества ЭПР, ЯМР и магнитной томографии позволит более детально узнать специфические аспекты ДПЯ.

В специальном выпуске, посвящённом 100-летию Е. К. Завойского, опубликована подборка статей участников Международной конференции “Современные достижения магнитного резонанса” (25–28 сентября 2007,

Казань, Россия). Даже ограниченное число статей позволило проиллюстрировать всё разнообразие проблем, решаемых методами магнитного резонанса и, в частности, ЭПР. На самом деле, в этот выпуск вошли статьи, посвящённые как развитию теории ЭПР, так и приложениям ЭПР в геофизике, изучению катализаторов и пористых углеродных систем, исследованиях фазовых переходов изолятор – металл и переносу энергии при возбуждении электрона, а также изучении свойств свободных радикалов и спинового обмена в нитроксидных радикалах. Следует обратить особое внимание на статью японских учёных о приложениях высоко-полевого и высоко-частотного ЭПР в магнитном поле 55 Т. Интересные статьи посвящены приложениям ЯМР и динамике ядерных спинов.

Значительным событием в жизни журнала “Applied Magnetic Resonance” стало расширенное заседание редакции, состоявшееся 1 октября 2008 года в рамках Международного симпозиума “Современное развитие магнитного резонанса”. На заседании присутствовали К. М. Салихов (главный редактор), У. Айххофф, Л. К. Аминов, Е. Г. Багрянская, Г. Гешайт, А. В. Ильясов, Г. Коте, М. Меринг, И. В. Овчинников, Т. Приснер, М. С. Тагиров, В. Ф. Тарасов, М. Форбс, Л. В. Мосина (зам. гл. ред. по научно-редакционным вопросам), С. М. Ахмин (зам. гл. ред. по издательским вопросам) и С. Зенлен (представитель издательства Шпрингер). Было обсуждено текущее положение дел. Работа редакции в Казани получила отличную оценку.

*Л. В. Мосина
заместитель главного редактора*

“EPR newsletter” на пульсе Международного сообщества ЭПР

“EPR newsletter”, официальный орган Международного общества ЭПР (ЭСР) (www.ieprs.org) (МОЭ), объединяющего более тысячи учёных, применяющих метод ЭПР в своих исследованиях, представляет своим читателям актуальную информацию о жизни МОЭ, различных премиях и юбилеях, новых книгах и журналах, компьютерных программах и методах, экспериментальных ноу-хау, объявления и отчёты о локальных и международных конференциях, объявления о вакансиях и желающих найти работу, информацию о продаже и обмене оборудования, а также рекламу спонсоров [1–5].

Электронная версия вестника размещается на веб-сайте www.epr-newsletter.ethz.ch (с любезного согласия руководства Федеральной технической высшей школы, Цюрих, Швейцария), а печатные копии изготавливает типография “Печатное дело ЛаПлум и сыновья” (Лоуренс, Массачусетс, США). Филиал фирмы Брукер БиоСпин в

Биллерике (Массачусетс, США) занимается распространением печатных копий вестника.

О чём же были выпуски “EPR newsletter” в 2008 году? Прежде всего, отметим статью К. М. Салихова “100-летний юбилей Е. К. Завойского”, в которой автор дал подробное описание жизни и научной деятельности человека, открывшего явление электронного парамагнитного резонанса [6, с. 4–5]. В течение своей жизни Е. К. Завойский смело переходил от исследований в одной области науки к исследованиям в другой и везде делал важные открытия. Информация о том, что Е. К. Завойский принимал участие в советском атомном проекте [6, с. 7], вызвала эффект разорвавшейся бомбы на церемонии открытия “Недели Завойского” [6, с. 14]. Ярким событием этой церемонии было вручение Международной премии им. Е. К. Завойского 2007 проф. Брайану М. Хоффману (Северо-западный

университет, Эванстон, США) [6, с. 3]. Сабина Ван Дорслеер представила блестящий обзор о достоинствах и недостатках HYSORE, двумерной версии четырёх-импульсного эксперимента по модуляции огибающей сигналов электронного спинового эха [6, с. 9–12], наглядно иллюстрируя этим одно из направлений развития метода ЭПР в настоящее время.

В одном номере встретились статьи Яна Шмидта, лауреата Международной премии им. Е. К. Завойского 2006 года [7, с. 7–9], и Ильи Шкроба, обладателя награды МОЭ для молодого исследователя 1999 года [7, с. 6]. Оба автора продемонстрировали огромный потенциал ЭПР при решении задач в различных областях науки.

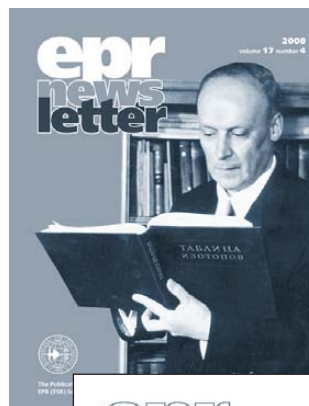
Кэрнс (Австралия) и Бреккенридж (Колорадо, США) – эти географические точки стали источниками новостей для двойного выпуска “EPR newsletter” 18/2-3. Впервые за всю историю МОЭ его годовичное собрание [8, с. 3] было проведено в Австралии, во время 6-й Азиатско-тихоокеанской конференции по ЭПР [8, с. 33]. Джон Пилброу, почётный член МОЭ, был в центре “австралийской” части выпуска: мы сердечно поздравили Джона с 70-летием [8, с. 13] и с головой погрузились в его всеобъемлющий рассказ об истории ЭПР в Австралии [8, с. 24]. Особым подарком для читателей оказалась статья Джона Боаса “Олимпийская лихорадка” в колонке “Другая страсть” [8, с. 10], которая прекрасно гармонировала с праздничной атмосферой Олимпиады 2008 в Пекине.

Гарет и Сандра Итоны обеспечили информацией “американскую” часть этого выпуска. Они написали статью, посвящённую 30-летию юбилею ЭПР-симпозиума, являющегося составной частью конференции в Скалистых горах (Колорадо, США) по аналитической химии и спектроскопии [8, с. 17–21]. В соавторстве с Дейвом Барром они рассмотрели необходимость получения количественных ЭПР-данных и различные аспекты этой проблемы и дали детальные рекомендации для экспериментаторов [8, с. 32].

Большая группа молодых исследователей в области ЭПР (Шоджиро Кимура, Еджи Омичи и Кацухиро Марумото из Японии и Линда Коламбес и Кюонг Юон Ох из США), которые недавно стали членами профессорско-преподавательского состава в своих университетах и институтах, были представлены нашим читателям [6, с. 18–19].

Достойное место на страницах “EPR newsletter” занял и наш журнал “Applied Magnetic Resonance”: мы опубликовали информацию о том, что члены МОЭ могут подписаться на него с большой скидкой [6, с. 19], а также представили читателям спецвыпуск по динамической поляризации ядер [7, с. 18].

Мне приятно поблагодарить нашу команду: Томаса Приснера (Институт физической химии, Франкфурт-на-Майне, Германия), помощника главного редактора по Европе; Кандис Круг (Медицинский колледж Висконсина, Милуоки, США), помощника главного редактора по Северной и Южной Америке; Хитоши Охта (Уни-



верситет Кобе, Кобе, Япония), помощника главного редактора по Азиатско-тихоокеанскому региону; и Сергея Михайловича Ахмина (Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия), технического редактора, за активную работу по изданию “EPR newsletter”. Приятно вдвойне, что наши усилия получили высокую оценку руководства МОЭ и Международного сообщества ЭПР. По просьбе Джека Фрида, Президента МОЭ, мы продолжим нашу работу в 2009–2011 годах.

Литература

1. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2003. Ежегодник (Салихов К.М., ред.), с. 196–198. Казань: ФизтехПресс 2004.
2. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2004. Ежегодник (Салихов К.М., ред.), с. 215–216. Казань: ФизтехПресс 2005.
3. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2005. Ежегодник (Салихов К.М., ред.), с. 200–201. Казань: ФизтехПресс 2006.
4. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2006. Ежегодник (Салихов К.М., ред.), с. 254–255. Казань: ФизтехПресс 2007.
5. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2007. Ежегодник (Салихов К.М., ред.), с. 254–255. Казань: ФизтехПресс 2008.
6. EPR Newsletter, 17 no. 4 (2008)
7. EPR Newsletter, 18 no. 1 (2008)
8. EPR Newsletter, 18 no. 2-3 (2008)

*Л. В. Мосина
главный редактор*

Международная премия им. Е. К. Завойского 2008

Международная премия им. Е. К. Завойского учреждена в 1991 году. Эта премия получила поддержку Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского, Казанского государственного университета, Академии наук Республики Татарстан и издательства Шпрингер (Вена Нью Йорк), которое сотрудничает с Казанским физико-техническим институтом в издании международного журнала “Applied Magnetic Resonance”. Премия получила признание Амперовского общества, Международного общества ЭПР (ЭСР), Президиума РАН, а также Президента, Госсовета и Правительства Республики Татарстан. Она получила высокую международную оценку как значительная премия за научные достижения.

Премия им. Е. К. Завойского присуждается за выдающийся вклад в применения или развитие электронного парамагнитного резонанса в любой области науки. Лауреат получает диплом, медаль и денежный чек (в 2008 году \$1500 (США)). Лекция лауреата о своей работе публикуется в журнале “Applied Magnetic Resonance”. Церемония вручения премии проходит в Казани, где лауреат и его(её) супруга(супруг) являются почётными гостями Правительства Республики Татарстан.

Церемония вручения этой престижной премии в 2008 году проходила в традиционном формате. Лауреат был выбран международным комитетом в следующем составе: К. М. Салихов (Казань, Россия), председатель, и члены: Дж. Фейер (Ла Хойа, США), Д. Гаттески (Флоренция, Италия), Х. М. МакКоннелл (Станфорд, США), К. А. МакЛохлан (Оксфорд, Великобритания) и К. Мёбиус (Берлин, Германия). В начале 2008 года комитет обратился примерно к 50 самым авторитетным специалистам в области ЭПР с письменной просьбой назвать кандидата. Одновременно объявление о приёме выдвижений было опубликовано в журнале “Applied Magnetic Resonance”, Амперовском бюллетене и “EPR newsletter”, официальном органе Международного общества ЭПР (ЭСР). Были рассмотрены все кандидатуры, названные до 1 апреля 2008 года. В ре-

зультате широкого обсуждения всех кандидатур решение комитета было единодушным – лауреатом премии 2008 был назван Михаэль Меринг, профессор Университета Штутгарта (Штутгарт, Германия).

Проф. Меринг был отмечен за выдающийся вклад в развитие ЭПР и, в частности, за его вклад в развитие методов импульсного двойного электронно-ядерного резонанса и концепции квантовых вычислений на электронных и ядерных спинах. За восемнадцать лет существования этой премии, высокого звания лауреата был удостоен 21 выдающийся учёный из разных стран мира (в 1994 году, в ознаменование 50-летней годовщины открытия ЭПР, было названо три лауреата; а 2004 году, в ознаменование 60-летней годовщины открытия ЭПР, было названо два лауреата), среди них три представителя России – проф. Я. С. Лебедев и наши земляки, акад. К. А. Валиев и член-корр. РАН К. М. Салихов, а также фирма Брукер БиоСпин.

Вручение премии им. Е. К. Завойского является значительным событием в культурной жизни Республики Татарстан и сопровождается рядом мероприятий. К церемонии вручения приурочивается ежегодная международная конференция “Современные достижения магнитного резонанса”. В 2008 году она проходила с 30 сентября по 3 октября. Церемония вручения премии проходила 3 октября в здании Академии наук Республики Татарстан под председательством проф. К. М. Салихова. В ней участвовали докладчики конференции, а также учёные



Слева направо: А. М. Мазгаров, М. Меринг, С. Меринг, К. М. Салихов.

и студенты университетов и научно-исследовательских институтов Казани. К. М. Салихов объявил решение комитета. Н. М. Валеев, министр образования и науки Республики Татарстан, вручил проф. М. Мерингу диплом лауреата, медаль и денежный чек. Лауреата тепло поздравили ректор КГУ, проф. М. Х. Салахов; Президент АН РТ, проф. А. М. Мазгаров; вице-президент Международного общества ЭПР (ЭСР), проф. Т. Приснер и главный учёный секретарь Президиума КазНЦ РАН Г. В. Стинский. Лауреату были переданы поздравления от имени Российской академии наук, Амперовского общества, Международного общества ЭПР (ЭСР), Международного общества магнитного резонанса и Объединённого центра исследований 498 Немецкого научно-исследовательского общества.

Михаэль Меринг прочитал лекцию, в которой рассказывал о перспективах использования электронных и ядерных спинов в качестве элементной базы устройств квантовой информатики. Торжественное собрание сопровождалось выступлением струнного квартета “Кантилена”. Церемония завершилась банкетом в честь лауреата.

Во время своего пребывания в Казани Михаэль Меринг и его супруга посетили музей истории КГУ, где экспонируется экспериментальное оборудование Е. К. Завойского, достопримечательности Казани и Раифский монастырь.

*Л. В. Мосина
учёный секретарь комитета
по присуждению премии им. Е. К. Завойского*

Премия им. М. Л. Блатта 2008

Ежегодно через вручение премии имени М. Л. Блатта научные сотрудники института выражают свою признательность и уважение тем работникам вспомогательных

подразделений, которые не только добросовестно и неформально трудятся, но и благожелательно относятся к людям, которым они помогают.



Мухтасарова Халима Лутфулловна

Комитет по присуждению премии им. М. Л. Блатта и Учёный совет Казанского физико-технического института КазНЦ РАН приняли решение присудить премию 2008 года двум работникам КФТИ:

- за многолетний труд на благо института присудить премию 2008 года заведующей отдела кадров **Мухтасаровой Халиме Лутфулловне;**



Фёдорова Клавдия Александровна

- за доброжелательность и внимательное отношение к сотрудникам института, за многолетний и добросовестный труд присудить премию 2008 года контролёру КПП **Фёдоровой Клавдии Александровне.**

*В. Н. Лисин
председатель комитета по присуждению
премии имени М. Л. Блатта*

Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам старого и встрече Нового года

30 декабря 2008 года по заведённой в прошлом году традиции состоялось торжественное собрание коллектива Казанского физико-технического института, посвящённое подведению итогов старого, уходящего года и встрече наступающего Нового года. Ведущими новогоднего праздника стали Д. Д. Власова и С. В. Петрушкин. По-новогоднему нарядные сотрудники Казанского физико-технического института заполнили конференц-зал, украшенный новогодней ёлкой, гирляндами, мишурой и шарами.

На торжественном заседании с докладом выступил директор института К. М. Салихов. В своём докладе он осветил основные аспекты развития современной науки, рассказал о деятельности института в 2008 году, поздравил сотрудников с полученными наградами, грамотами, премиями, стипендиями и грантами, ознакомил с работой кафедры химической физики КГУ. Завершилось выступление исполнением гимна физтеха.

На новогоднем вечере были отмечены наиболее значимые события года, связанные как с научной деятельностью, так и с личными достижениями сотрудников института.

Зав. аспирантурой С. В. Петрушкин представил поступивших в 2008 году аспирантов, а К. М. Салихов – новых сотрудников, принятых в институт. Всем им вручили традиционные подарочные “наборы физтеховца”.

Председатель Совета молодых учёных С. А. Зиганшина поздравила пятерых сотрудников института с успешными защитами кандидатских диссертаций в 2008 году.



Директор института, член-корр. РАН К. М. Салихов выступает с докладом.

В. В. Самарцев прочитал стихотворения, написанные в честь сотрудников института, отметивших свои юбилеи. Не были забыты и сотрудники, проработавшие в институте по 40, 45 и 50 лет.

В. Ю. Петухов поздравил А. А. Бухараева с присуждением звания члена-корреспондента Академии наук Республики Татарстан, а М. М. Шакирзянова и Н. М. Сулейманова с присуждением званий “Заслуженный дея-



Ведущие торжественного заседания Д. Д. Власова и С. В. Петрушкин.



Дед Мороз и Снегурочка.



Коллаж участников аттракциона “волшебная шляпа” (слева направо): Первый ряд – М. А. Холодкова, В. Ф. Тарасов; второй ряд – Е. Р. Житейцев; третий ряд – В. В. Самарцев, К. М. Салихов.

тель науки Республики Татарстан”, а также сотрудников института с вручением почётных грамот Президиума РАН и Профсоюза работников РАН, а также Президиума КазНЦ РАН.

Традиционно в конце года были подведены итоги прошедших теннисного и волейбольного турниров. Главные организаторы турнира И. В. Яцык и Д. В. Лапаев назвали победителей и активных участников соревнований и вручили им ценные подарки и призы.

Одним их запоминающихся моментов праздника стало появление Деда Мороза и Снегурочки с “вол-

шебной шляпой”, которая “читала мысли”. Оказалось, что новогодние мысли были только у директора института.

Весь вечер сопровождался выступлениями молодых сотрудников и аспирантов института. А. Г. Шмелёв спел песни “Summertime” и “Снег идёт”. Н. Ю. Панарина исполнила зажигательный танец в спортивном стиле. Аспиранты проявили свои актёрские способности, прочитав стихи. Музыка и видеоряд с фотографиями подготовили А. П. Чукланов и И. З. Латыпов.

В заключение торжественного собрания, под музыку и звуки открываемого шампанского, К. М. Салихов произнёс тост, поздравляя сотрудников института с наступающим 2009 годом, а затем всех собравшихся ждали новогодние конкурсы с призами, танцы и развлечения.

*С. А. Зиганишина,
Д. Д. Власова*

Выступление К. М. Салихова на торжественном собрании, посвящённом проходам старого и встрече Нового года (30 декабря 2008 года)

Уважаемый физтех!
Дорогие физтеховцы!

В ежедневной суете мы видим жизнь как бы из мышиной норы. Поэтому накануне Нового года обычно обзираем уходящий год с высоты птичьего полета.

К сожалению, не все, с кем мы начинали этот год, с нами. В этом году ушёл из жизни сотрудник института Фиргат Фирдусович Губайдуллин.

Уходящий год вместил в себя много событий и в жизни страны, и в жизни нашего института.

В этом году завершился трёхгодичный пилотный проект по оплате труда в Российской академии наук. Пилотный проект – это весьма многоплановый процесс. В двух проекциях этот проект непосредственно коснулся

каждого сотрудника института. Проект предусматривал, что средний заработок научного сотрудника (бюджетника) к 1 января 2009 года достигнет 30000 рублей. Достигли ли мы этого уровня? В середине года произошло повышение ставок. Деньги по грантам выделялись неравномерно. В течение года менялся фонд надбавок, менялось и число ставок. Если бы я всю выплаченную научным сотрудникам института сумму разделил на число ставок получилось бы 30400 рублей. К настоящему моменту средний заработок в ненаучных подразделениях и АУП составляет 17200 рублей. Одновременно за эти три года бюджетные ставки сотрудников были сокращены на 21%. Сокращение штатов, конечно, малоприятное, болезненное дело. Надеюсь, из этого трудного испытания мы вышли, не потеряв лицо.



Д.ф.-м.н. Наиль Муратович Сулейманов.



Д.ф.-м.н., зав. лабораторией Масгут Мазитович Шакирзянов.

Недавно прошло значимое Общее собрание ОФН РАН и всей Российской академии наук. В последние годы установилась традиция – проводить Общие собрания в декабре в формате научной сессии. В этом году обсуждались возможные сценарии научно-технологического развития России на ближайшие 15–25 лет. Обсуждение на собрании показало, что, в принципе, у нас может быть благоприятный вариант развития. Но для его реализации надо работать с максимальным напряжением. В институте тоже предстоит найти возможности для повышения эффективности нашей работы.

Сегодня мы подводим итоги нашей работы в уходящем году.

Учёные института получили интересные научные результаты. Отмечу только некоторые из них:

- Б. П. Водопьянов внёс важный вклад в теорию андреевского отражения.
- С. А. Мигачёв и М. М. Шакирзянов обнаружили новый механизм рассеяния света на звуке в антиферромагнитном материале.

- В лаборатории нелинейной оптики (зав. лабораторией В. В. Самарцев) освоен метод бифотонной спектроскопии.
 - Р. И. Хайбуллин и его коллеги из КФТИ и КГУ установили сильное влияние кислородных вакансий на магнитные свойства полупроводников.
- Успехи наших сотрудников были отмечены многими наградами:

- Наш коллега, А. А. Бухараев, был избран членом-корреспондентом Академии наук Республики Татарстан по специальности “физика”. Это очень важное событие для всего института.
- Н. М. Сулейманов и М. М. Шакирзянов удостоены почётных званий “Заслуженный деятель науки Республики Татарстан”.
- А. А. Коновалов получил Казанскую премию имени Е. К. Завойского за 2-ое место в конкурсе среди молодых учёных и специалистов в области физики.
- Учёный совет института присудил стипендии имени Б. М. Козырева и Н. С. Гарифьянова Р. Б. Зарипову и Р. И. Салихову, соответственно.



М.н.с. Р. Б. Зарипов – лауреат стипендии имени Б. М. Козырева 2008 года.



Аспирант Р. И. Салихов – лауреат стипендии имени Н. С. Гарифьянова 2008 года.



Галина Петровна Вишневская



Татьяна Семёновна Альтшулер

- Победителями конкурса для молодых учёных и аспирантов “Гранты КФТИ” стали аспиранты: Р. Г. Гатиятов, А. Б. Конов, Н. Ю. Панарина и А. Г. Шмелёв.
- В 2008 году успешно защищено пять кандидатских диссертаций.
- В 2008 году мы приняли семь выпускников университетов в аспирантуру.
- Институтскую премию имени М. Л. Блатта для сотрудников вспомогательных подразделений института получили Х. Л. Мухтасарова и К. А. Фёдорова.
- Три сотрудника института: Т. Х. Кодирова, Т. И. Халикова и Г. С. Шакуров были отмечены почётными грамотами Президиума РАН и Профсоюза работников РАН.
- Почётной грамоты Президиума КазНЦ РАН удостоены девять сотрудников института: М. Ф. Галяутдинов, О. И. Гнездилов, В. М. Голенева, Г. Г. Гумаров, С. А. Зиганшина, Н. А. Лисин, Л. В. Мосина, В. М. Мусин и О. А. Туранова.
- Больших успехов достигли студенты нашей совместной с КГУ кафедры химической физики В. В. Клековкина, Э. Р. Байсупова и Р. Н. Кашапов. Они получили много дипломов, почётных грамот и премий.
- В этом году на 3-й курс кафедры химической физики пришли новые студенты: Рустем Камалов и

Иван Меркутов. Надеюсь, что они станут хорошими физтеховцами.

- Вновь порадовал нас своим книгописательским творчеством В. В. Самарцев. Отмечу книгу “Фотонное эхо и фазовая память в газах”, написанную им в соавторстве с И. В. Евсеевым и Н. Н. Рубцовой, которая будет издана в издательстве КГУ в начале 2009 года.
- Опубликованы очередные восемь выпусков журнала “Applied Magnetic Resonance”. Я не перестаю напоминать, что этот журнал вносит большой вклад в мировую известность физтеха, казанских учёных, Казани и Татарстана.
- В 2008 году опубликованы четыре номера информационного вестника Международного общества ЭПР “EPR newsletter”.
- Предметом гордости физтеха является ежегодник КФТИ. Ежегодник КФТИ-2007 содержит довольно полную информацию о важнейших событиях в жизни института в 2007 году. Как всегда, выпуск был подготовлен В. К. Воронковой, С. М. Ахминым, Н. А. Карташёвой, Л. В. Мосиной и др.

2008 год был отмечен многими юбилеями. 50 лет работает в физтехе Г. П. Вишневская, по 45 лет – Т. С. Альтшулер и Ф. Г. Черкасов, 40 лет – В. С. Лобков.



Фред Григорьевич Черкасов



Владимир Сергеевич Лобков

В этом году исполнилось 75 лет И. Д. Гнездилову, 70 лет – В. А. Роль-Шиляевой и М. А. Холодковой, 60 лет – А. А. Бухараеву, Г. Г. Халиуллину, Н. В. Авхадиевой и Т. Х. Гилметдиновой, 50 лет – Р. Р. Гусевой, С. Г. Львову, М. Б. Соколову, Г. С. Шакурову и З. З. Шамсутдиновой.

Дорогие физтеховцы, Вам и Вашим семьям искренне желаю счастливого Нового года. Всем желаю здоровья, благополучия, удач и успехов в работе.

В заключение разрешите напомнить слова из гимна физтеха:

*Живи и процветай, физтех!
Гордимся мы тобой всегда!
Мы преумножим твой успех,
Сил не жалея и труда!*

Спасибо за внимание.



2008 год в цифрах

Кадры (на 31 декабря 2008 г.)

Уволены

1. Богомолова О.И., вед. инженер
2. Гильманова Д.З., вед. бухгалтер
3. Губайдуллин Ф.Ф., слесарь-сантехник
4. Дюльдев И.Н., зав. отделом
5. Закирова А.Х., контролёр КПП
6. Катаев В.Е., вед. науч. сотр.
7. Коломоец Т.А., зав. складом
8. Муллағалиева З.М., маляр
9. Мухаметшин А.Г., инженер-энергетик
10. Просвирин А.В., науч. сотр.
11. Силин Н.А., уборщик территории
12. Тарасов В.И., водитель
13. Халиуллин Г.Г., вед. науч. сотр.
14. Хасанов Р.И., науч. сотр.
15. Хузеева Л.Г., мл. науч. сотр.

Приняты

1. Ануфриев В.К., слесарь-сантехник
2. Зарипов Р.Б., мл. науч. сотр.
3. Лукина О.Ф., уборщик служебных помещений и территории
4. Николенко Е.И., уборщик служебных помещений и территории
5. Савченков Е.В., слесарь-сантехник
6. Тимашова Е.М., маляр

Среднегодовая численность (человек)

- Общая численность – 191 человек (из них 18 совместителей)
- Научных сотрудников – 117 (из них 6 совместителей)

- Членов-корреспондентов РАН – 1
- Действительных членов АН РТ – 1
- Членов-корреспондентов АН РТ – 2
- Докторов наук – 21 (из них 2 совместителя)
- Кандидатов наук – 70 (из них 0 совместителей)

Средний возраст (лет)

- Докторов наук – 65.5
- Кандидатов наук – 46.0
- Научных сотрудников без степени – 38.0

Финансирование (в тыс. руб. на 1 января 2009 г.)

- Общий объём – 109474.0
- Финансирование РАН – 84774.9, из него:
 - базовое – 56693.0
 - целевое – 28081.9, в том числе кап. ремонт – 2450.0
- Федеральное агентство по науке и инновациям (Роснаука) – 1350.0, в том числе:
 - государственные контракты – 1200.0
 - грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук и их научных руководителей – 150.0
- Проекты РФФИ – 13222.1, из них:
 - инициативные проекты – 9375.2
 - развитие материально-технической базы (МТБ) – 890.0
 - издательские проекты – 18.5
 - региональные проекты – 1400.0
 - экстренная поддержка МТБ – 804.4
 - организация всероссийских и международных научных мероприятий на территории России – 75.0

- участие российских учёных в международных мероприятиях за рубежом – 204.0
- участие молодых российских учёных в научных мероприятиях, проводимых за рубежом – 55.0
- международные проекты – 400.0
- Прочие договора и контракты – 10127.0

Публикации

- Монографии, сборники – 7
- Статьи: всего – 151,
из них:
 - в зарубежных изданиях – 59
 - в отечественных центральных журналах – 43
 - в других изданиях – 49
- Тезисы: всего – 240,
из них:
 - в зарубежных изданиях – 154
 - в других изданиях – 86

Темы, финансируемые из госбюджета (Отделение физических наук РАН)

1. Исследование молекулярной и спиновой динамики и роли квантовой когерентности в фотоиндуцированных процессах, исследование возможностей использования спин-зависимых фотохимических и фотофизических процессов в реализации алгоритмов квантовой информатики, развитие методов радиоспектроскопии и оптической спектроскопии.
2. Получение и исследование низкоразмерных структур, наноструктур, самоорганизующихся систем, углеродных нанотрубок и спиновых кластеров – новых материалов квантовой информатики, оптоэлектроники, спинтроники.
3. Изучение методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) наноструктур с магниторезистивными и каталитическими свойствами.
4. Разработка физико-химических основ ионно-лучевой модификации материалов для нелинейной оптики, опто- и магнитосенсорной электроники и спинтроники: диагностика и исследование новых тонкоплёночных наноструктур, формируемых имплантацией ионов примеси в диэлектрические и полупроводниковые матрицы.
5. Экспериментальное и теоретическое исследование проявлений магнон-фононного и электрон-фононного взаимодействий в акустике и оптике магнетиков и наночастиц с магнитными примесями.
6. Исследование примесных ионов, кластеров и низкоразмерных систем в твёрдых телах спектроскопическими методами.
7. Создание и исследование жидкокристаллических, твёрдотельных и полимерных наноструктурированных материалов на основе металлокомплексов с фото- и термочувствительными магнитными и оптическими свойствами.
8. Исследование сверхпроводимости, магнетизма и фазовых переходов в материалах с сильными электронными корреляциями.
9. Исследование взаимодействия сверхпроводимости и магнетизма в наноструктурах сверхпроводник/магнетик.
10. Фундаментальные проблемы функционирования оптической фазовой памяти на основе явлений типа фотонного эха и сверхизлучения в примесных кристаллах и нанобъектах и разработка оптимальных режимов использования неклассического света в квантовых устройствах обработки информации.
11. Разработка новых методов и повышение диагностических возможностей низкополевой ЯМР-томографии.
12. Радиоспектроскопические и биофизические исследования механизмов патологий нервной и сердечно-сосудистой систем. Развитие радиоспектроскопических методов диагностики молекулярных и клеточных нарушений.
13. Разработка параллельных алгоритмов и программ для моделирования физико-механических процессов.

Проекты, финансируемые на конкурсной основе

Для проектов, выполняемых несколькими организациями, указаны координаторы от КФТИ.

Программы фундаментальных исследований Президиума РАН

1. *Квантовая макрорфизика.*
– Лазерное охлаждение примесных кристаллов и интерференционные эффекты квантовой оптики. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.
– Исследование микроскопического расслоения на магнитные и металлические фазы в сверхпроводящих соединениях. Тейтельбаум Г.Б., д.ф.-м.н.
– Изучение эффектов спиновой поляризации магнитных примесей и электронного остова в кондо-полупроводниках. Альтшулер Т.С., к.ф.-м.н.
2. *Квантовые наноструктуры.*
Квантовый транспорт электронов в магнитных наноконтактах. Бухараев А.А., д.ф.-м.н.
3. *Разработка фундаментальных основ создания научной распределённой информационно-вычислительной среды на основе технологий GRID.*
Возможность применения электронных спинов в квантовом исчислении. Салихов К.М., д.ф.-м.н.
4. *Фемтосекундная оптика и новые оптические материалы.*
Зарядовая и спиновая динамика в двумерном электронном газе. Салихов К.М., д.ф.-м.н.
5. *Фундаментальные науки – медицине.*
ЯМР-спектрометр для специализированного травматологического магнитно-резонансного томографа с индукцией магнитного поля 1.5 Тл. Салихов К.М., д.ф.-м.н.

Программа Президиума РАН “Поддержка инноваций и разработок”

Создание комплекса электронных блоков и программного обеспечения специализированного магнитно-резонансного томографа с индукцией магнитного поля 1.5 Тл. Салихов К.М., д.ф.-м.н.

Целевая программа Президиума РАН “Поддержка молодых учёных”

1. *Поддержка деятельности институтов РАН по привлечению талантливой молодёжи к научной работе.*
Салихов К.М., д.ф.-м.н.
2. *Поддержка проведения научных школ для молодых учёных.*
Самарцев В.В., д.ф.-м.н.; Воронкова В.К., к.ф.-м.н.

Программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН

1. *Новые материалы и структуры.*
Направление: Новые гетероструктурированные и композитные материалы с особыми свойствами.
– Синтез и исследования низкоразмерных систем, наноструктур и спиновых кластеров для молекулярной электроники и информатики. Салихов К.М., д.ф.-м.н.
– Исследование особенностей проявления нелинейно-оптического, анизотропно-магнитного и электронного отклика в наноструктурах, формируемых ионной имплантацией. Файзрахманов И.А., д.ф.-м.н.
Направление: Инженерия электронных состояний в наноструктурах на основе кремния.
– Формирование кремниевых нанокompозитных гетероструктур с использованием импульсных воздействий и исследование их структурных, электрических и люминесцентных свойств. Баязитов Р.М., д.ф.-м.н.
2. *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты.*
Когерентная оптическая спектроскопия на основе явлений фотонного эха и сверхизлучения и её приложения к контролю перспективных носителей информации для процессоров. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.
3. *Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах.*
Локальные свойства сильнокоррелированных сверхпроводящих и магнитных систем. Тейтельбаум Г.Б., д.ф.-м.н.
4. *Спин-зависимые эффекты в твёрдых телах и спинтроника.*
Теоретическое и экспериментальное исследование возможностей создания спинового клапана на основе наноконтактов и слоистых гетероструктур. Гарифуллин И.А., д.ф.-м.н.
5. *Когерентные акустические поля и сигналы.*
Когерентная нестационарная фонон-фотонная спектроскопия кристаллов. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.

Федеральные целевые научно-технические программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.”

1. Мероприятие 1.3. “Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов”

Создание наносистем, перспективных для квантовой информатики, оптоэлектроники и катализа, и их исследование методами радиоспектроскопии, атомно-силовой микроскопии и лазерной спектроскопии. Салихов К.М., д.ф.-м.н.

2. Мероприятие 1.4. “Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований с участием иностранных научных организаций в области информационно-телекоммуникационных систем”

Оптические память и кодовое разделение каналов на основе коллективных излучательных процессов в примесных кристаллах и стёклах для оптической обработки информации. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.

3. Мероприятие 5.2. “Развитие сети центров коллективного пользования научным оборудованием”

– Разработка новых методик физико-химических исследований веществ и материалов в области радиоспектроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и биологических методов исследования, оказание услуг организациям и предприятиям, выполняющим исследования и разработки по Приоритетным направлениям и перечню критических технологий Российской Федерации. Координаторы от КФТИ: Салихов К.М., д.ф.-м.н.; Тарасов В.Ф., д.ф.-м.н.

– Обеспечение центром коллективного пользования научным оборудованием комплексных исследований в области создания и исследования нано- и мезоскопических объектов магнитно-резонансными методами. Координаторы от КФТИ: Салихов К.М., д.ф.-м.н.; Тарасов В.Ф., д.ф.-м.н.

Целевая научно-техническая программа “Разработка уникальных научно-исследовательских приборов и оборудования для учреждений РАН”

1. Криостат ^3He для проведения измерений ЭПР при температурах до 0.3 К. Таланов Ю.И., д.ф.-м.н.
2. Фемтосекундный технологический комплекс ИК-УФ-диапазона для нанотехнологий и обработки материалов с высоким пространственным разрешением. Лобков В.С., к.ф.-м.н.

Конкурсы Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ)

Инициативные проекты

1. Альтшулер Т.С., к.ф.-м.н.: Дальнодействующее взаимодействие между магнитными примесями в бориде редких земель и элементов переходной группы (№ 06-02-16319)
2. Баязитов Р.М., д.ф.-м.н.: Исследование механизмов роста и свойств нанокристаллических слоёв полупроводниковых силицидов в кремнии, полученных методами ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпитаксии (№ 08-02-01280)
3. Богданова Х.Г., д.ф.-м.н.; Туров Е.А., д.ф.-м.н. (со-руководитель): Изучение магнитоупорядоченных веществ с аномальными магнитоэлектрическими свойствами (№ 08-02-00904)
4. Вавилова Е.Л., к.ф.-м.н.: Магниторезонансные исследования наноразмерных квантовых магнетиков (№ 08-02-91952)
5. Водопьянов Б.П., к.ф.-м.н.: Изучение особенностей прохождения спин-поляризованного тока через мезоскопические структуры, содержащие сверхпроводящие и магнитные материалы (№ 06-02-17233)
6. Гайнутдинов Х.Л., д.б.н.: Исследование механизмов формирования, сохранения и реконсолидации долговременной памяти у виноградной улитки (№ 07-04-00224)
7. Гайнутдинова Т.Х., к.б.н.: Роль оксида азота и его метаболитов в формировании долговременной сенситизации как модели патологической реакции на экстрасимилулы у виноградной улитки (№ 06-04-48834)
8. Галяметдинов Ю.Г., д.х.н.: Высокодихроичные люминесцентные среды с управляемой поляризацией на основе металломезогенов (№ 08-03-00900)
9. Гарифуллин И.А., д.ф.-м.н.: Исследование новых особенностей эффекта близости сверхпроводник/ферромагнетик (№ 08-02-00098)
10. Зиганшина С.А., к.х.н.: Изучение размерных эффектов при электрокатализе на наночастицах металлов методами сканирующей зондовой микроскопии и вольтамперометрии (№ 07-03-00860)
11. Ерёмин Р.М., к.ф.-м.н.: Электронный парамагнитный резонанс в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$) (№ 06-02-17401)
12. Лобков В.С., к.ф.-м.н.: Фундаментальные проблемы фемтосекундного лазерного охлаждения полупроводников, легированных стёкол и полимеров (№ 06-02-16491)
13. Моисеев С.А., д.ф.-м.н.: Квантовая память на основе фотонного эха (№ 06-02-16822)
14. Овчинников И.В., д.ф.-м.н.: Термо- и фотопереключаемый магнетизм жидкокристаллических соединений железа со спин-переменными свойствами (№ 08-02-01348)

15. Петрушкин С.В., к.ф.-м.н.: Фундаментальные проблемы и физические принципы когерентного фемтосекундного лазерного охлаждения легированных наноструктур и полимерных плёнок (№ 07-02-00883)
16. Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Квантовая телепортация с участием фотоиндуцированного переноса электрона (№ 06-03-32175)
17. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.: Разработка новых методов фемтосекундной оптической эхо-спектроскопии и диагностики быстропротекающих процессов в примесных твёрдотельных системах (№ 08-02-00032)
18. Тарасов В.Ф., д.ф.-м.н.: Управление зарядовым состоянием примесных ионов хрома в синтетическом форстерите (№ 06-02-16662)
19. Тейтельбаум Г.Б., д.ф.-м.н.: Фазовое расслоение и квантовые флуктуации в сильнокоррелированных электронных системах (№ 07-02-01184)
20. Файзрахманов И.А., д.ф.-м.н.: Новые приложения ионно-лучевой технологии для создания функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и нелинейной оптики (№ 06-02-08147)
21. Фалин М.Л., к.ф.-м.н.: Оптическое детектирование электронно-ядерных взаимодействий примесных редкоземельных ионов в возбуждённых состояниях в диэлектрических кристаллах (№ 06-02-17481)
22. Хайбуллин Р.И., к.ф.-м.н.: Исследование природы явления анизотропного ферромагнетизма в оксидных полупроводниках, имплантированных ионами переходной группы железа (№ 07-02-00559)

Проекты развития материально-технической базы научных исследований

- Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Развитие МТБ для проведения исследований по области знаний 02 (№ 08-02-05016)
- Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Экстренная поддержка МТБ научных исследований по проектам, уже поддержанным РФФИ (№ 08-02-01812)

Гранты ориентированных фундаментальных исследований РФФИ

- Базаров В.В., к.ф.-м.н.: Сверхпроводящие проволоки из нанокмпозитов на основе MgB_2 и металлических порошков, и токонесущие свойства таких материалов (№ 08-08-12175)
- Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Компьютерное моделирование стационарных магнитных полей в низкополевой ЯМР-томографии (№ 06-02-08072)
- Сулейманов Н.М., д.ф.-м.н.: Углеродметаллические нанокмпозиты и топливные элементы на их основе (№ 07-08-12196)

Издательские проекты

Самарцев В.В., д.ф.-м.н.: Издание русского перевода книги С. Имре и Ф. Балаца “Квантовые вычисления и связь: инженерный подход” (№ 06-02-30016)

Организация российских и международных научных мероприятий на территории России

Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Организация и проведение Международной конференции “Современные достижения магнитного резонанса” (№ 08-02-06157)

РФФИ и Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований

Самарцев В.В., д.ф.-м.н.: Разработка физических принципов функционирования высокотемпературных фемтосекундных твёрдотельных эхо-процессоров (№ 08-02-90001)

Гранты ориентированных фундаментальных исследований РФФИ и Республики Татарстан

- Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Исследование спектроскопическими методами первичных фотохимических стадий при фотодинамической терапии (№ 04-03-97514)
- Сулейманов Н.М., д.ф.-м.н.: Топливные элементы на углеродных нанотрубках (№ 04-02-97504)
- Файзрахманов И.А., д.ф.-м.н.: Разработка физико-химических основ ионно-лучевой технологии получения новых материалов для наноэлектроники, спинтроники и нелинейной оптики (№ 04-02-97505)

Международные гранты

- Гарифуллин И.А., д.ф.-м.н.: Исследование квантовых наномангнетиков методом магнитного резонанса (DFG project 436 RUS 113/936/0-1)
- Туранов А.Н., к.ф.-м.н.: Жидкокристаллические комплексы железа с ППИ-дендримерами/дендромезогенными феррожидкостями (INTAS YS 05-109-4521)

Важнейшие результаты фундаментальных исследований, вошедшие в отчёт РАН в 2007 году

Физика конденсированных сред

Физическое материаловедение

Получены уникальные лантаноидсодержащие нематические жидкие кристаллы, обладающие маловязкой, легко ориентируемой в электрических и магнитных полях и термостабильной мезофазой в широком интервале температур. (КФТИ КазНЦ РАН)
(Раздел: Научные достижения Российской академии наук в 2007 году)

Публикации сотрудников института

Монографии и сборники

1. Petrushkin S.V., Samartsev V.V.: Laser Cooling of Solids. UK: Cambridge Int. Sci. Publishing 2008. 230 p.
2. Suleimanov N.M., Togoulev P.N.: Magnetic Pinning in High Temperature Superconductors and MgB_2 . "YBCO Superconductor Research Progress" (Liang L.-C., ed.), pp. 199–215. New York: Nova Science Publishers 2008.
3. Zakharov D., Krug von Nidda H.-A., Eremin M., Deisenhofer J., Eremina R., Loidl A.: Anisotropic Exchange in Spin Chains. "Quantum Magnetism", pp. 193–235. Dordrecht: Springer 2008.
4. Имре Ш., Балаж Ф.: Квантовые вычисления и связь: инженерный подход (Калачёв А.А., Митрофанова Т.Г., Петрушкин С.В., Самарцев В.В., пер. с англ.; Самарцев В.В., ред.). М.: Физматлит 2008. 320 с.
5. Салахов М.Х., Самарцев В.В. (ред.): Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы. 28–30 октября 2008, вып. XII. Казань: КГУ 2008. 312 с.
6. Samartsev V.V. (ed.): International Workshop on Quantum Optics 2007. Proc. SPIE, vol. 7024. Billingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008. 344 p. (spiedl.aip.org)
7. Салихов К.М. (ред.): Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2007. Ежегодник. Казань: ФизтехПресс 2008. 236 с.

Статьи*

1. Akdogan N., Nefedov A., Westphalen A., Zabel H., Becker H.W., Somsen C., Khaibullin R.I., Tagirov L.R.: Intrinsic room temperature ferromagnetism in Co-implanted ZnO. J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 165001(1-8) (2008)
2. Augustyniak-Jablokow M.A., Jacyna-Onyszkiewicz I., Ivanova T.A., Polovniak V.K., Shustov V.A., Yablokov Yu.V.: Delocalization of the Cu^{2+} unpaired electron on the next nearest ligands in $\text{Sr}_2\text{Pd}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ ceramics. Acta Physica Polonica A **114**, no. 1, 73–77 (2008)
3. Batalov R.I., Bayazitov R.M., Krizhkov D.I., Gaiduk P.I.: Formation of Si-based light-emitting structures by pulsed treatments. Materials of Int. Conf. "Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2008" (Grigonis A., ed.), pp. 39–42. Kaunas: KTU 2008.
4. Bayazitov R.M., Batalov R.I., Novikov H.A., Krizhkov D.I., Gaiduk P.I., Marques C.P., Alves E.: Formation of Si:Er light emitting layers by continuous and pulsed ion beams. Proc. of 9 Int. Conf. "Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows" (Koval N., Ryabchikov A., eds.), pp. 320–321. Tomsk: IAO SB RAS 2008.
5. Bogdanova Kh.G., Bulatov A.R.: Transport, ultrasound and structural properties for manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.3}$ ($x = 0.125$). "Физика электронных материалов", т. 2, с. 63–65. Калуга: КГПУ 2008.
6. Ciornea V., Mingalieva L., Costes J.-P., Novitchi G., Filipova I., Galeev R., Voronkova V., Gulea A.: Structural

* Статьи, опубликованные в сборнике "Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2007. Ежегодник", не приводятся.

- determinations, magnetic and EPR studies of complexes involving the $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}$ unit. *Inorg. Chim. Acta* **361**, 1947–1957 (2008)
7. Drezet A., Hohenau A., Koller D., Stepanov A.L., Ditzbacher H., Steinberger S., Aussenegg F.R., Leitner A., Krenn J.R.: Leakage radiation microscopy of surface plasmon polariton. *Mater. Sci. Eng. B* **149**, 220–229 (2008)
 8. Eremin M.V., Zakharov D.V., Krug von Nidda H.-A., Eremina R.M., Shuvaev A., Pimenov A., Ghigna P., Deisenhofer J., Loidl A.: Dynamical Dzyaloshinsky-Moriya interaction in KCuF_3 . *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147601(1-4) (2008)
 9. Evlyukhin A.B., Evlyukhina E.A., Stepanov A.L., Kiyan R., Chichkov B.N.: Scattering of a surface plasmon polariton beam by chains of dipole nanoparticles. *Appl. Phys. B* **93**, 203–207 (2008)
 10. Evlyukhin A.B., Stepanov A.L., Kiyan R., Chichkov B.N.: Efficiency of surface plasmon polariton focusing by curved chains of nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1011–1015 (2008)
 11. Falin M.L., Gerasimov K.I., Leushin A.M., Khaidukov N.M.: Optical spectroscopy of Yb^{3+} in the Cs_2NaYF_6 single crystal. *J. Luminescence* **128**, 1103–1107 (2008)
 12. Galeev A.A., Vinokurov V.M., Mouraviev F.A., Osin Yu.N.: EPR and SEM study of organo-mineral associations in lower permian evaporite dolomites. *Appl. Magn. Reson.* **35**, no. 3, 74–81 (2008)
 13. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhahbarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Gorrler-Walrand C., Binnemans K.: Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.* **20**, 252–257 (2008)
 14. Gavrilova T.P., Eremina R.M., Krug von Nidda H.-A., Deisenhofer J., Loidl A.: Anisotropic exchange interaction in CuTe_2O_5 . *J. Optoelec. Adv. Mater.* **10**, no. 10, 1655–1658 (2008)
 15. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B.: Mobility and its temperature dependence in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ interpreted as viscous motion of charges. *Phys. Rev. B* **77**, 180511(1-4) (2008)
 16. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B.: The two-component physics in cuprates in the real space and in the momentum representation. *J. Phys.: Conf. Ser.* **108**, 012009(1-8) (2008)
 17. Gurjanov O.P., Ibragimova N.N., Gnezdilov O.I., Gorskova T.A.: Polysaccharides, tightly bound to cellulose in cell wall of flax bast fibre: isolation and identification. *Carbohydrate Polymers* **72**, 719–729 (2008)
 18. Ibragimova M.I., Petukhov V.Yu., Zheglov E.P., Khan N., Hou H., Swartz H.M., Konjukhov G.V., Nizamov R.N.: Quinoid radio-toxin (QRT) induced metabolic changes in mice: an ex vivo and in vivo EPR investigation. *Nitric Oxide: Biology and Chemistry* **18**, 216–222 (2008)
 19. Ivanshin V.A., Sukhanov A.A., Sokolov D.A., Aronson M.C., Jia S., Bud'ko S.L., Canfield P.C.: Electron spin resonance of dense Yb-based heavy-fermion compounds: New experimental data. *J. Alloys and Compounds* no. 11 (2008) in press.
 20. Kalachev A.A.: Quantum memory for light using extended atomic ensembles in a tunable cavity. *Phys. Rev. A* **78**, 043812(1-6) (2008)
 21. Kalachev A.A., Fattakhova U.Z.: Three-photon entangled state generated by spontaneous parametric down-conversion in a cavity. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240C(1-7). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
 22. Kalachev A.A., Kalashnikov D.A., Kalinkin A.A., Mitrofanova T.G., Shkalikov A.V., Samartsev V.V.: Biphoton spectroscopy in a strongly nondegenerate regime of SPDC. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 8, 600–602 (2008)
 23. Kalachev A.A., Karimullin K.R., Samartsev V.V., Zuikov V.A.: Optical echo-spectroscopy of highly doped $\text{Tm}:\text{YAG}$. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 12, 882–886 (2008)
 24. Kalachev A.A., Kir'yanov A.V., Samartsev V.V.: Cooperative luminescence and superfluorescence in nanoclusters. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240T(1-8). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
 25. Kalachev A.A., Kroll S.: Backward retrieval in optical quantum memory controlled by an external field. *Phys. Rev. A* **78**, 043808(1-4) (2008)
 26. Kalachev A.A., Vlasova D.D.: Long-lived photon echo in doped nanocrystals. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240I(1-5). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
 27. Kamli A., Moiseev S.A., Sanders B.C.: Coherent control of slow surface polaritons. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 263601(1-4) (2008)
 28. Karimullin K.R., Mitrofanova T.G., Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V., Zuikov V.A.: Incoherently generated photon echo in a crystal of ruby using fiber optical delay line. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240J(1-11). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
 29. Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Goderis B., Driesen K., Goossens K., Gorrler-Walrand Ch., Binnemans K., Cardinaels Th.: Liquid-crystalline ternary rare-earth complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, iss. 5, pp. 756–761 (2008)
 30. Latypov I.Z., Mitrofanova T.G., Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V.: Modulation of a photon echo shape in a ruby caused by hyperfine structure of trivalent ions of “Cr-53”. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240Q(1-4). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
 31. Moiseev S.A., Arslanov N.M.: Efficiency and fidelity of photon-echo quantum memory in an atomic system with longitudinal inhomogeneous broadening. *Phys. Rev. A* **78**, 023803(1-14) (2008)
 32. Mozzhukhin G.V., Rameev B.Z., Doğan N., Aktaş B.: Secondary signals in two frequency nuclear quadrupole resonance on ^{14}N nuclei with $I = 1$. *J. Magn. Reson.* **193**(1), 49–53 (2008)

33. Mursalimov A.R., Chernikov S.K., Sadchikov Yu.V., Salikhov K.M., Stehlik D.: Aspects of simulation of the EPR spectra of the charge-separated states in photosynthetic reaction center. *Appl. Magn. Reson.* **35**, no. 1, 113–125 (2008)
34. Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Shmelyov A.G., Leontyev A.V., Lobkov V.S.: Using of the two pump pulses is study of the ultrafast optical Kerr effect in the dimethylformamide liquid. *Proc. SPIE (Samartsev V.V., ed.)*, vol. 7024, pp. 70240P(1-4). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
35. Novak G., Zabel H., Westerholt K., Garifullin I., Marcellini M., Leibiz A., Hjörvarsson B.: Superconducting spin valves based on epitaxial Fe/V superlattices. *Phys. Rev. B* **78**, 134520(1-12) (2008)
36. Passinger S., Seidel A., Ohrt C., Reinhardt C., Stepanov A., Kiyan R., Chichkov B.: Novel efficient design for Y-splitter for surface plasmon polariton applications. *Opt. Express* **16**, 14369–14379 (2008)
37. Poddutoori P.K., Poddutoori P., Maiya B.G., Prasad T.K., Kandrashkin Yu.E., Vasil'ev S., Bruce D., van der Est A.: Redox control of photoinduced electron transfer in axial terpyridoxy porphyrin complexes. *Inorg. Chem.* **47**(17), 7512–7522 (2008)
38. Podlesnyak A., Russina M., Furrer A., Alfonsov A., Vavilova E., Kataev V., Büchner B., Straessle Th., Pomjakushina E., Conder K., Khomskii D.I.: Spin-state polarons in lightly hole-doped LaCoO₃. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 247603(1-4) (2008)
39. Ryabov I.D., Tarasov V.F., Dudnikova V.B., Gaister A.V., Konovalov A.A., Zharikov E.V.: Features of chromium incorporation into forsterite during crystallization from the lithium-content melts. *Электрон. науч.-информ. журн. "Вестн. Отделения наук о Земле РАН" № 1(26)* (2008) (www.segis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-31)
40. Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V., Mitrofanova T.G.: Photon echo in ruby doped only by ⁵³Cr isotope ions. *Laser Phys. Lett.* **5**, no. 8, 603–607 (2008)
41. Shakhmuratov R.N., Odeurs J.: Slow light with a doublet structure: underlying physical processes and basic limitations. *Phys. Rev. A* **77**, 033854(1-9) (2008)
42. Shakhmuratov R.N., Odeurs J.: Increase of the fractional delay of the pulse in an electromagnetically-induced-transparency medium. *Phys. Rev. A* **78**, 063810(1-10) (2008)
43. Shakhmuratov R.N., Odeurs J.: Off-resonance slow light. *Phys. Rev. A* **78**, 063836(1-10) (2008)
44. Stepanov A.L., Evlyukhin A.B., Kiyan R., Passinger S., Seidel A., Chichkov B.N.: Excitation and focusing of surface plasmon polaritons by nanostructuring. *Proc. SPIE Nanophotonics II (Andrews D.L., Nunzi J.-M., Ostendorf A., eds.)*, vol. 6988, pp. 698804(1-10). Bellingham: SPIE-The Int. Society for Optical Engineering 2008.
45. Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Kukovitsky E.F., Matukhin V.L.: Electrooxidation of ethanol on carbon nanotube-nickel nanoparticles composites in alkaline media. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1021–1023 (2008)
46. Tseitlin M., Czechowski T., Eaton S.S., Eaton G.R.: Regularized optimization (RO) reconstruction for oximetric EPR imaging. *J. Magn. Reson.* **194**, 212–221 (2008)
47. Turta C.I., Chapurina L.F., Donica I.G., Voronkova V.K., Healey E.R., Kravtsov V.Ch.: Synthetic, spectroscopic and X-ray crystallographic structural studies on copper(II) complexes of the aminoguanizone of pyruvic acid. *Inorg. Chim. Acta* **361**, 309–316 (2008)
48. Uvarov M.N., Kulik L.V., Bizin M.A., Ivanova V.N., Zaripov R.B., Dzuba S.A.: Anisotropic pseudorotation of the photoexcited triplet state of fullerene C₆₀ in molecular glasses studied by pulse EPR. *J. Phys. Chem. A* **112**, no. 12, 2519–2525 (2008)
49. Vodopyanov B.P.: The influence of spin-dependent phases of tunneling electrons on the conductance of a point ferromagnetic/isolator/superconductor contact. *Письма в ЖЭТФ* **87**, вып. 6, 379–384 (2008)
50. Voronkova V.K., Galeev R.T., Mingalieva L.V., Novitski G.: Ferromagnetic interaction between copper and terbium ions in pentanuclear cluster [Cu₃Tb₂ × (ClCH₂COO)₁₂(H₂O)₂]₂H₂O. *Appl. Magn. Reson.* **33**, no. 1-2, 73–84 (2008)
51. Yurtaeva S.V., Obynochny A.A., Gainutdinov Kh.L., Jafarova G.G., Muranova L.N., Kirilova V.V., Nigmatullina R.R.: Electron paramagnetic resonance study of nitric oxide production during 5-HT₂ receptor blockade in the blood, heart and liver of rats with myocardial infarction. *Bull. Exp. Biol. Med.* **145**, no. 6, 655–659 (2008)
52. Zaripov R.B., Aminova R.M., Salikhov K.M.: Application of ESSEM to study structure of free radicals. *Appl. Magn. Reson.* **35**, no. 2, 337–358 (2008)
53. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Галибеев С.С., Гнездилов О.И.: Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения. *Журн. органической химии* **10**, 1684–1688 (2008)
54. Аксёнов И.Б., Алёхин К.В., Осин Ю.Н.: Оценка морфологии поверхностей по величине размерности подобия. *Материалы Девятой междунар. науч.-техн. конф. "Проблемы техники и технологий телекоммуникаций"*, с. 58–62. Казань: КГТУ 2008.
55. Альтшулер Т.С., Горюнов Ю.В., Духненко А.В., Шичевалова Н.Ю.: Фазовое расслоение в гексабориде европия и его связь с кондо-взаимодействиями. *Письма в ЖЭТФ* **88**, вып. 3, 258–262 (2008)
56. Аминова Р.М., Савостина Л.И.: Механизм реакций фосфорсодержащих молекул с хлоралем: расчёт методом функционала плотности. *Хим. физика* **27**, № 9, 59–62 (2008)
57. Андрианов В.В., Ситдилов Ф.Г., Гайнутдинов Х.Л., Юртаева С.В., Обыночный А.А., Яфарова Г.Г., Муранова Л.Н., Каримов Ф.К., Чиглинцев В.М., Июдин В.С.: Изменение содержания оксида азота в сердце

- интактных и десимпатизированных крыс в онтогенезе. Онтогенез **39**, № 6, 437–442 (2008)
58. Батыршина Н.Ф., Петрушкин С.В.: Расчёт КПД однопроходного твёрдотельного радиационно-сбалансированного лазера. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 304–307. Казань: КГУ 2008.
 59. Баязитов Р.М.: Фотовозбуждение и нагрев при лазерной обработке кремниевых структур. Материалы VI Междунар. науч. конф. и IV школы-конф. молодых учёных “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (Суржиков А.П., отв. ред.). Физика **51**, № 11/2, с. 212–218. Томск: ТомГУ 2008.
 60. Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев-Кутузов В.А., Потапов А.А.: Влияние ян-теллеровских деформаций на структурно- и магнитоупорядоченные состояния в перовскитоподобных оксидах переходных металлов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 8, 1225–1227 (2008)
 61. Власова Д.Д., Калачёв А.А.: Долгоживущее фотонное эхо в примесных нанокристаллах. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 86–91 (2008)
 62. Власова Д.Д., Калачёв А.А.: Оптимальные условия возбуждения сигналов долгоживущего фотонного эха в примесных нанокристаллах. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 12, 1750–1753 (2008)
 63. Воробьёв А.Ю., Петрушкин С.В., Самарцев В.В.: Антистоксово фемтосекундное фотонное эхо в полимерных плёнках, легированных красителем, и возможность когерентного оптического охлаждения. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 1, 61–66 (2008)
 64. Воробьёв А.Ю., Самарцев В.В.: Анализ кривых спада сигналов фемтосекундного фотонного эха в плёнке поливинилбутирала, легированной молекулами фталоцианина, снятых при комнатной температуре. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 92–96 (2008)
 65. Габидуллин Д.Д.: Разработка синтезатора частот для магнитно-резонансного томографа. Тр. VII Междунар. науч.-техн. конф. “Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии” (ФРЭМЭ’2008), кн. 2, с. 76–77. Владимир: ВладГУ 2008.
 66. Гайнутдинов Х.Л.: Роль оксида азота в адаптации к стрессовым нагрузкам гипокинезии и десимпатизации у крыс и долговременной сенситизации у улитки. Тез. докл. IX Всерос. науч.-теор. конф. “Физиологические механизмы адаптации растущего организма” (Зефилов Т.Л., ред.), с. 35–37. Казань: ТГГПУ 2008.
 67. Гайнутдинов Х.Л.: Эффекты действия антител к Са-связывающему белку S100 на мембранные структуры командных и мотонейронов виноградной улитки. Тр. Второй моск. междунар. конф. “Иммунофизиология. Естественный аутоиммунитет в норме и патологии” (Полетаев А.Б., Данилов А.Н., ред.), с. 57–59. М.: Мед. исслед. центр 2008.
 68. Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Муранова Л.Н., Обычный А.А., Тимошенко А.Х., Штарк М.Б., Эпштейн О.И., Юртаева С.В., Яфарова Г.Г.: Исследование изменений содержания оксида азота при долговременной сенситизации у виноградной улитки методом ЭПР-спектроскопии: эффекты антител к кальций-связывающему белку S100. Бюл. эксперим. биол. медицины **146**, № 12, 617–622 (2008)
 69. Гайнутдинова Т.Х., Андрианов В.В., Силантьева Д.И.: Сравнительное исследование влияния изменения внеклеточной концентрации ионов Ca^{2+} на электрические характеристики командных нейронов обученных и сенситизированных улиток. Альм. современной науки и образования, вып. 5(12), с. 35–37. Тамбов: “Грамота” 2008.
 70. Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Чусовитин Е.А., Полярный В.О., Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Эпитаксиальный рост кремния на кремнии, имплантированном ионами железа, и оптические свойства полученных структур. ЖТФ **78**, вып. 2, 84–90 (2008)
 71. Галкина И.В., Тудрий Е.В., Катаева О.Н., Гнездилов О.И., Ильясов А.В., Орлинский С.Б., Розенцвайг Ю.К., Тагиров М.С., Юсупова Л.М., Галкин В.И.: Реакция фосфорилирования 5,7-дихлор-4,6-динитробензофураксана трифенилфосфином – источником NO. Вестн. Казан. технолог. ун-та **4**, 44–50 (2008)
 72. Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н., Салихов Р.И., Тагиров Л.Р.: Сдвиг Найта в сверхпроводящем ванадии. Письма в ЖЭТФ **87**, вып. 6, 367–371 (2008)
 73. Гафиятуллин Н.М.: Устройство для магнитно-резонансного томографа, позволяющее получать изображения наклонных слоёв. Тр. VII Междунар. науч.-техн. конф. “Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии” (ФРЭМЭ’2008), кн. 2, с. 78–80. Владимир: ВладГУ 2008.
 74. Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Кобылин Г.Н., Рыбин Д.С., Жеглов Е.П.: Исследование механоактивированного глюконата кальция методами ЭПР- и ИК-спектроскопии. Альм. клинической медицины XVII, ч. 2, 47–50 (2008)
 75. Домрачева Н.Е., Морозов В.Н., Груздев М.С., Маляпов Р.А., Пятаев А.В.: ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров. Тр. XI Междунар. симп. “Упорядочение в минералах и сплавах” (ОМА-11), т. 1, с. 327–330. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН 2008.
 76. Ерёмкина Р.М., Гаврилова Т.П., Круг фон Нидда Х.-А., Пименов А., Дейзенхофер И., Лоидл А.: Анизотропные обменные взаимодействия в CuTe_2O_5 . ФТТ **50**, № 2, 273–279 (2008)
 77. Заппаров Б.А., Петрушкин С.В.: Температурозависимая эффективность лазерного охлаждения в полупроводниках. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 298–300. Казань: КГУ 2008.

78. Зуйков В.А., Воробьев А.Ю., Лобков В.С., Леонтьев А.В., Салихов К.М., Самарцев В.В.: Особенности сигналов фемтосекундного фотонного эха в полимерных плёнках, легированных молекулами красителя, при высоких температурах. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 7, 1078–1080 (2008)
79. Зуйков В.А., Каримуллин К.Р., Митрофанова Т.Г., Самарцев В.В., Шегеда А.М., Шкаликов А.В.: Некогерентное фотонное эхо в спектроскопии примесных оптически плотных сред. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 1, 67–72 (2008)
80. Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Моисеев В.Н., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П.: Мониторинг состояния онкологических больных методом ЭПР. Альм. клинической медицины XVII, ч. 2, 189–192 (2008)
81. Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П.: Исследование крови доноров методом электронной парамагнитной резонансной спектроскопии. Клиническая физиология кровообращения № 3, 51–54 (2008)
82. Калачёв А.А.: Квантовая память на основе оптического субизлучения: оптимизация соотношения сигнал/шум. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 5, 730–733 (2008)
83. Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Митрофанова Т.Г., Самарцев В.В., Шкаликов А.В.: Бифотонная спектроскопия кристалла рубина. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 125–130 (2008)
84. Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Митрофанова Т.Г., Самарцев В.В., Шкаликов А.В.: Бифотонная спектроскопия примесных кристаллов: достоинства и возможные применения. Материалы Третьей междунар. науч. школы “Наука и инновации – 2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 56–61. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
85. Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Самарцев В.В., Фаттахова Ю.З., Шкаликов А.В.: Получение узкополосных бифотонов в параметрическом генераторе света. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 131–137 (2008)
86. Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Самарцев В.В., Шкаликов А.В.: Спектроскопия кристалла рубина с помощью частотно-коррелированных фотонов. Журн. радиоэлектроники № 4, 1–9 (2008) (Электрон. журн. (<http://jre.cplire.ru/jre/journal.html>))
87. Калашников Д.А., Катамадзе К.Г., Кулик С.П., Соловьёв А.А.: Приготовление поляризационно-частотных перепутанных состояний бифотонного поля. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 97–100. Казань: КГУ 2008.
88. Каримуллин К.Р.: Когерентное и некогерентное фотонное эхо и пути решения научно-инновационных задач по спектроскопии биологических объектов. Материалы Третьей междунар. науч. школы “Наука и инновации – 2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 191–195. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
89. Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В.: Метод измерения давления на основе микроскопии флуоресценции микрокристалла рубина. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 242–245. Казань: КГУ 2008.
90. Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В., Самарцев В.В.: Сверхбыстрая оптическая дефазировка в примесном полиметилкрилате: исследования методом некогерентного фотонного эха с фемтосекундным временным разрешением. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 148–159 (2008)
91. Каримуллин К.Р., Калачёв А.А., Зуйков В.А., Самарцев В.В.: Особенности сигналов фотонного эха в кристалле граната с высоким содержанием ионов тулия. Материалы Третьей междунар. науч. школы “Наука и инновации – 2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 62–66. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
92. Каримуллин К.Р., Калачёв А.А., Зуйков В.А., Самарцев В.В.: Фотонное эхо в алюмоиттриевом гранате с высокой концентрацией примесных ионов тулия. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 238–241. Казань: КГУ 2008.
93. Клековкина В.В., Аминова Р.М., Савостина Л.И.: Исследование механизма и динамических процессов химических превращений триметилфосфина с CS_2 . Сб. ст. XV Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. Электрон. журн. (www.ksu.ru/sdms/4b_2008), т. 2, № 4, часть А, с. 206–209. Казань: Инженерный центр МР и КГУ 2008.
94. Коновалов А.А., Тарасов В.Ф., Дудникова В.Б., Жариков Е.В.: Зарядовое состояние примесных ионов хрома в синтетическом форстерите. Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред” (Аванесов А.Г., ред.), с. 55–59. Краснодар: КубГУ 2008.
95. Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Князев А.А., Джабаров В.И., Лобков В.С., Салихов К.М., Галяметдинов Ю.Г.: Внутримолекулярный перенос энергии в мезогенном аддукте европия(III). Оптика и спектроскопия **104**, № 6, 939–945 (2008)
96. Латыпов И.З.: Фемтосекундный времяразрешённый бифотонный релаксометр. Материалы Третьей междунар. науч. школы “Наука и инновации – 2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 262–264. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
97. Лебедев Д.В., Чукланов А.П., Бухараев А.А., Бизяев Д.А.: Влияние латеральных колебаний на формирование изображения в сканирующей зондовой микро-

- скопии сдвиговых сил. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 160–165 (2008)
98. Лисин В.Н., Шегеда А.М., Шестаков А.В.: Фотофононная спектроскопия лазерных кристаллов YAG:Nd³⁺. Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред” (Аванесов А.Г., ред.), с. 98–106. Краснодар: КубГУ 2008.
 99. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Нуриева Е.М.: Основы нанотехнологии облагораживания самоцветов методом высокодозной ионной имплантации. Материалы VI Междунар. симп. по истории минералогии и минералогических музеев минералогии, кристаллохимии и кристаллогенезису, сб. ст. (Депмайер В., Кривовичев В.Г., ред.), с. 117–119. Санкт-Петербург 2008.
 100. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.: Применение ионной имплантации в геммологии. Материалы III Рос. науч. конф. “Геммология”, сб. ст. (Коноваленко С.И., отв. ред.), с. 54–57. Томск: ЦНТИ 2008.
 101. Любимов В.Ю., Петрушенко Ю.А., Попов В.А., Самарцев В.В.: Когерентный радиочастотный контроль распространения гамма-квантов в оптически плотной среде. I. Теоретический формализм. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 224–228. Казань: КГУ 2008.
 102. Любимов В.Ю., Петрушенко Ю.А., Попов В.А., Самарцев В.В.: Когерентный радиочастотный контроль распространения гамма-квантов в оптически плотной среде. II. Анализ результатов. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 229–233. Казань: КГУ 2008.
 103. Мамбетов А.Е., Бренерман М.Х., Салихов К.М., Лапушкин С.С.: Численное моделирование эффекта неравновесной поляризации электронных спинов триплетных экситонов в молекулярном кристалле, вызванной их взаимной аннигиляцией. Мат. моделирование **20**, № 12, 44–54 (2008)
 104. Менушенков А.П., Руднев И.А., Гарифуллин И.А., Черников Р.В., Кашурникова О.В., Михайлов Б.П.: Локальная структура наноразмерных порошков тугоплавких нитридов, применяемых для повышения критического тока высокотемпературных сверхпроводников. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, № 8, 1127–1129 (2008)
 105. Мигачёв С.А., Садыков М.Ф., Шакирзянов М.М.: Акустооптическая дифракция в гематите, обусловленная магнитоупругой модуляцией поляризаций оптических мод. Письма в ЖЭТФ **88**, вып. 1, 54–58 (2008)
 106. Мигачёв С.А., Садыков М.Ф., Шакирзянов М.М.: Дифракция света на звуке в антиферромагнетике α -Fe₂O₃ в режиме Рамана-Ната, обусловленная модуляцией поляризаций нормальных оптических мод. ФТТ **50**, вып. 10, 1853–1856 (2008)
 107. Михайлов А.Е., Петрушкин С.В.: Влияние размерных эффектов на эффективность лазерного охлаждения твёрдых тел. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 301–302. Казань: КГУ 2008.
 108. Муранова Л.Н., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Залкеева И.В., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние оксида азота на процесс формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки. Вестн. Тат. гос. гуманит.-пед. ун-та № 2(13), 43–47 (2008)
 109. Насыров И.К., Аксёнов И.Б., Халитов З.Я., Осин Ю.Н.: Нанотехнологии – достижения и проблемы. Электронное приборостроение. Науч.-практ. сб., вып. 2(53), с. 30–35. Казань: ЗАО “Новое знание” 2008.
 110. Никифоров В.Г.: Либрационное эхо: межмолекулярные взаимодействия в жидкости в субпикосекундном диапазоне. Квантовая электроника **38**(2), 125–130 (2008)
 111. Нургазизов Н.И., Ждан П.А., Овчинников Д.В.: Оптимизация параметров зонда магнитного силового микроскопа для проведения измерений с высоким разрешением. Письма в ЖТФ **34**, вып. 11, 74–80 (2008)
 112. Обычный А.А., Пуртов П.А., Салихов К.М.: Особенности химической поляризации ядер в бирадикалах при фотолизе алифатических циклических кетонов в газовой фазе. Журн. физ. химии **82**, № 2, 368–373 (2008)
 113. Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранов А.Н., Гарипов Р.Р.: Жидкие кристаллы со спин-переменными свойствами: ЭПР Fe(III) металломезогенов с SCN и PF₆ анионами. Тр. Первого междунар. симп. “Физика низкоразмерных систем и поверхностей” (LDS-2008), с. 225–228. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН 2008.
 114. Петрушкин С.В.: Антистоксов сдвиг при фемтосекундном возбуждении фотонного эха в полимерной плёнке. Изв. СамГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, вып. 1, с. 1–9 (2008)
 115. Петрушкин С.В.: К теории оптического охлаждения нанопорошков. Теор. физика **9**, 114–118 (2008)
 116. Петрушкин С.В.: Перспективы оптического охлаждения нанопорошков, легированных иттербием. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 191–195 (2008)
 117. Петрушкин С.В., Михайлов А.Е.: Влияние размерных эффектов на эффективность лазерного охлаждения твёрдых тел. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 301–303. Казань: КГУ 2008.
 118. Рыжков В.Н., Алеева Н.В., Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Андреев В.А., Несмелова И.М.: Защитная

- оксидная плёнка на эпитаксиальных слоях тройных твёрдых растворов кадмий-ртуть-теллур и марганец-ртуть-теллур. Прикл. физика № 3, 111–113 (2008)
119. Салихов К.М., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Анашкин В.Н., Шагалов В.А., Биктимиров Э.Ф., Иманов Р.М., Муртазина Э.М.: Медицинские магнитно-резонансные томографы КФТИ: технические характеристики, диагностические возможности, перспективы развития. Альм. клинической медицины XVII, ч. 1, с. 222–225 (2008)
120. Самарцев В.В.: Когерентная оптическая спектроскопия раковых клеток на основе аккумулированного фемтосекундного фотонного эха. Материалы Третьей Междунар. науч. школы “Наука и инновации – 2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 82–85. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
121. Самарцев В.В.: Фемтосекундное фотонное эхо в полимерных легированных плёнках при комнатной температуре. Изв. РАН. Сер. физ. 72, № 1, 53–57 (2008)
122. Самарцев В.В., Шегеда А.М., Шкаликов А.В.: Особенности кинетики спада интенсивности стимулированного фотонного эха в рубине, обогащённом только ионами изотопа “хром-53”. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 196–201 (2008)
123. Самарцев В.В., Шегеда А.М., Шкаликов А.В., Зуйков В.А., Латыпов И.З., Митрофанова Т.Г.: Обязанная сверхтонкому взаимодействию модуляция формы сигналов первичного и стимулированного фотонного эха в рубине в постоянном магнитном поле. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 202–207 (2008)
124. Селиванова Н.М., Гнездилов О.И., Конов А.Б., Зуев Ю.Ф., Галяметдинов Ю.Г.: Самодиффузия в лантаноидсодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР. Изв. РАН. Сер. хим. 3, 495–498 (2008)
125. Сербиев В.А., Калачёв А.А.: Двухфотонное поглощение в протяжённых диспергирующих средах. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 173–176. Казань: КГУ 2008.
126. Силантьева Д.И., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Электрофизиологическое исследование роли внутриклеточного кальция в проявлении эффектов антител к кальций-связывающему белку S100 у обученных улиток. Тез. докл. IX Всерос. науч.-теорет. конф. “Физиологические механизмы адаптации растущего организма” (Зефилов Т.Л., ред.), с. 144–146. Казань: ТГГПИ 2008.
127. Силантьева Д.И., Гайнутдинова Т.Х., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л.: Электрофизиологическое исследование эффектов хронического введения кофеина на формирование условного оборонительного рефлекса у виноградной улитки. Журн. высш. нервн. деят. 58, № 2, 202–208 (2008)
128. Соловаров Н.К.: Динамика квантовой когерентности в моделях трёхуровневых атомов. Пробл. нелинейного анализа в инж. системах 14, вып. 2(30), 43–52 (2008)
129. Соловаров Н.К.: Динамика квантовой когерентности трёхуровневого атома в двухмодовом поле. ЖЭТФ 133, вып. 6, 1183–1196 (2008)
130. Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Файзрахманов И.А., Чичков Б.Н.: Плавление наночастиц серебра в матрице стекла при лазерном отжиге. Письма в ЖТФ 34, вып. 23, 39–46 (2008)
131. Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Осин Ю.Н., Файзрахманов И.А.: Профили распределения атомов переходных металлов, имплантированных в матрицу диоксида титана при средних энергиях. ЖТФ 78, вып. 8, 112–115 (2008)
132. Степанов А.Л., Файзрахманов И.А.: Нелинейные оптические материалы с металлическими наночастицами. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 66–73. Казань: КГУ 2008.
133. Степанов А.Л., Чичков Б.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Файзрахманов И.А.: Модификация ионно-синтезированных наночастиц серебра в стекле мощными импульсами эксимерного лазера. Письма в ЖТФ 34, вып. 5, 7–14 (2008)
134. Стрелков М.В., Зарипов Р.Б., Джабаров В.И., Князев А.А., Салихов К.М., Воронкова В.К., Галяметдинов Ю.Г.: Определение структуры трис(β-дикетоната) LnIII с замещённым бипиридином по данным ЭПР и компьютерного моделирования. Изв. РАН. Сер. хим. 7, 1533–1536 (2008)
135. Стрелков Н.С., Поздеев В.В., Кирьянов Н.А., Яковенко О.В., Максимов П.Н., Рыбин Д.С., Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н., Ефремов Ю.Я., Шарафутдинова Д.Р., Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г.: Нанодисперсная форма кальция глюконата: биохимическая совместимость и терапевтическая эффективность при лечении заболеваний, связанных с обменом кальция в организме. Альм. клинической медицины XVII, ч. 2, 366–370 (2008)
136. Тагирова Р.Р., Канакотина И.Б.: Влияние метаболического предшественника серотонина 5-окситриптофана и нейротоксического аналога 5,7-дигидрокситриптамина на формирование условного оборонительного рефлекса у виноградной улитки. Альм. современной науки и образования, вып. 5(12), с. 119–121. Тамбов: “Грамота” 2008.
137. Тиранов А.Д., Каримуллин К.Р., Самарцев В.В.: Моделирование явления фотонного эха при резонансном воздействии последовательности лазерных импульсов на двухуровневую систему. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х.,

- Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 212–215. Казань: КГУ 2008.
138. Уланов В.А., Тарасов В.Ф.: Твёрдофазные реакции между примесными центрами как причина образования сложных кластерных структур в кристаллах группы флюорита. Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред” (Аванесов А.Г., ред.), с. 118–123. Краснодар: КубГУ 2008.
 139. Уланов В.А., Шакуров Г.С., Сираев А.Д.: Структура и магнитные свойства центров примесного никеля в кристаллах BaF_2 . Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред” (Аванесов А.Г., ред.), с. 124–128. Краснодар: КубГУ 2008.
 140. Фролова Е.Н., Журавлёва П.С.: Исследование комплексов гадолиния(III) в карбоксильных ионитах разных марок. Сб. ст. XV Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. Электрон. журн. (www.ksu.ru/sdms/3b_2008), т. 2, № 3, ч. А, с. 275–278. Казань: Инженерный центр МР и КГУ 2008.
 141. Христофорова Д.А., Калачёв А.А.: Многоканальная запись и считывание информации в условиях контролируемого неоднородного уширения резонансного перехода. Сб. ст. XII Междунар. молодёжной науч. школы “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Салахов М.Х., Самарцев В.В., ред.), вып. XII, с. 177–180. Казань: КГУ 2008.
 142. Черников С.К., Ашихмин А.Н.: Система управления кластером рабочей группы с открытым исходным кодом для ОС WINDOWS. Тр. VIII Междунар. конф. “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”, с. 102–106. Казань: КГТУ 2008.
 143. Черников С.К., Русских И.В.: Использование технологии MPI и ООП в рамках языка Object Pascal для моделирования ЭПР-спектроскопии реакционных центров фотосинтеза. Тр. VIII Междунар. конф. “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”, с. 350–353. Казань: КГТУ 2008.
 144. Чукланов А.П., Бородин П.А., Зиганшина С.А., Бухараев А.А.: Алгоритм для анализа АСМ-изображений поверхностей со сложной морфологией. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 220–227 (2008)
 145. Чушников А.И., Ибрагимова М.И., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П., Моисеев В.Н.: Применение ЭПР для исследования образцов крови онкологических больных. Материалы Междунар. науч.-техн. конф. “Энергетика 2008: инновации, решения, перспективы” (к 40-летию КГЭУ), кн. 3 “Электроэнергетика и электроника”, с. 87–92 (2008)
 146. Шакуров Г.С., Малкин Б.З., Ванюнин М.В., Кораблёва С.Л.: Перестраиваемая высокочастотная ЭПР-спектроскопия кристаллов $LiYF_4$ и $LiLuF_4$, активированных редкоземельными ионами. ФТТ **50**, вып. 9, 1559–1564 (2008)
 147. Шакуров Г.С., Фазлижанов И.И., Охримчук А.Г., Личкова Н.В., Загороднев В.Н.: ЭПР-спектроскопия кристалла $RbPb_2Cl_5$. Материалы XIV Всерос. конф. “Оптика и спектроскопия конденсированных сред” (Аванесов А.Г., ред.), с. 109–114. Краснодар: КубГУ 2008.
 148. Шахмуратов Р.Н., Одюрс Дж., Мандель П.: Однофотонные источники и взаимодействие одного фотона с резонансной средой. Материалы Третьей междунар. науч. школы “Наука и инновации-2008” (Попов И.И., Козлов В.А., Самарцев В.В., Зинов В.Г., Яшин В.Г., ред.), с. 86–90. Йошкар-Ола: МарГУ 2008.
 149. Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Лобков В.С.: К вопросу об оптическом контроле анизотропии молекул в жидкости: ориентационная анизотропия. Учён. зап. КГУ. Сер. “Физ.-мат. науки”, т. 150, кн. 2, с. 228–233 (2008)
 150. Эдельман И.С., Воротинова О.В., Серёдкин В.А., Заблуда В.Н., Иванцов Р.Д., Гатиятова Ю.И., Хайбуллин Р.И., Степанов А.Л.: Магнитные и магнитооптические свойства ионно-синтезированных наночастиц кобальта в оксиде кремния. ФТТ **50**, вып. 11, 2002–2008 (2008)
 151. Яцык И.В., Ерёмина Р.М., Шакирзянов М.М., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лоидл А.: Ступенчатые изменения в температурной зависимости ширины линии ЭПР монокристаллов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Письма в ЖЭТФ **87**, вып. 8, 517–521 (2008)

Защиты и награды

Защита диссертаций

В 2008 году кандидатские диссертации защитили следующие сотрудники:

1. Савостина Людмила Ивановна
Изучение механизма бимолекулярных реакций с участием фосфорсодержащих соединений методом функционала плотности
01.04.17 “Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва”
2. Тогулев Павел Николаевич
Исследование эффекта пиннинга на магнитных частицах в высокотемпературных сверхпроводниках и композитах на основе MgB_2
01.04.11 “Физика магнитных явлений”
3. Хуснутдинов Рустем Рауфович
Оптимизация импульсной спектроскопии ЯКР ^{14}N и её приложения
01.04.11 “Физика магнитных явлений”
4. Шкаликов Андрей Викторович
Оптическая спектроскопия примесных кристаллов на основе явлений фотонного эха и параметрического рассеяния света
01.04.05 “Оптика”
5. Яцык Иван Владимирович
Особенности магнитного резонанса в области фазовых переходов в монокристаллах манганитов
01.04.11 “Физика магнитных явлений”

Награждения

Членом-корреспондентом Академии наук Республики Татарстан избран

Бухараев А.А., д.ф.-м.н., проф., зав. лабораторией

Почётное звание “Заслуженный деятель науки РТ” присвоено:

Сулейманову Н.М., д.ф.-м.н., в.н.с.

Шакирзянову М.М., д.ф.-м.н., зав. лабораторией

Почётными грамотами РАН и Профсоюза работников РАН были отмечены:

Кодирова Т.Х., ст. лаборант

Халикова Т.И., маляр

Шакуров Г.С., к.ф.-м.н., с.н.с.

Почётными грамотами Президиума КазНЦ РАН были отмечены:

Галяутдинов М.Ф., к.ф.-м.н., с.н.с.

Гнездилов О.И., с.н.с.

Голенева В.М., гл. экономист

Гумаров Г.Г., к.ф.-м.н., с.н.с.

Зиганшина С.А., к.х.н., с.н.с.

Мосина Л.В., к.ф.-м.н., зам. гл. редактора

Мусин В.М., к.ф.-м.н., зав. отделом

Туранова О.А., к.х.н., с.н.с.

Участие сотрудников института в преподавательской деятельности

В 2008 году сотрудники КФТИ, помимо основной научно-исследовательской работы, занимались преподавательской деятельностью в различных вузах г. Казани, где читали следующие учебные курсы:

- Баязитов Р.М., проф. каф. электропривода и автоматики КГЭУ
- Элементы автоматики
- Богомолов В.А., ст. преп. каф. информатики и прикладной математики КГТУ (КХТИ)
- Интернет-технологии
 - Операционные системы
- Бухараев А.А., преп. каф. хим. физики КГУ
- Химическая кинетика и катализ
- проф. каф. оптики и нанофотоники КГУ
- Микроскопия микро- и наноструктур
 - Научные основы нанотехнологий

Вишневская Г.П., проф. каф. хим. физики КГУ

- Строение и молекулярная динамика конденсированных сред
- ЭПР в растворах

Гайнутдинов Х.Л., преп. каф. хим. физики КГУ

- Избранные физические вопросы молекулярной биологии
- преп. каф. физиологии человека и животных КГУ
- Нейробиология обучения
- проф. каф. анатомии, физиологии и охраны здоровья человека ТГГПУ
- Механизмы памяти
 - Психофизиология

Галеев Р.Т., преп. каф. хим. физики КГУ

- Mathematica для решения задач спиновой химии

Ерёмина Р.М., доц. каф. общей физики КГУ

- Электричество и магнетизм
- Молекулярная физика
- Актуальные вопросы магнитного резонанса

Зарипов М.М., проф. каф. квантовой электроники и радиоспектроскопии КГУ

- Основы теории спектров электронного парамагнитного резонанса в кристаллах

Калачёв А.А., доц. каф. оптики и нанофотоники КГУ

- Квантовая оптика
- Новые физические методы оптической обработки информации
- Физика лазеров

Мурсалимов А.Р., преп. каф. хим. физики КГУ

- Численные методы в физике

Петрушкин С.В., ассист. каф. оптики и нанофотоники КГУ

- Оптические свойства наносред

Петухов В.Ю., проф. каф. физики твёрдого тела КГУ

- Радиационная физика
- Современные методы экспериментальной физики
- Радиационная физика в медицине
- Физика поверхности и тонких плёнок

Садчиков Ю.В., доц. каф. “Автомобили и автомобильное хозяйство” КГТУ (КАИ)

- Автомобили. Конструирование и расчёт

Салихов К.М., проф., зав. каф. хим. физики КГУ

- Химическая кинетика и катализ
- Современные проблемы химической физики

Самарцев В.В., проф. кафедры оптики и нанофотоники КГУ

- Проблемы когерентной оптики
- Лазерная спектроскопия
- Новые физические методы оптической обработки информации
- Оптика фемтосекундных лазеров

Соловаров Н.К., доц. каф. квантовой электроники и магнитной радиоспектроскопии КГУ

- Когерентные и кооперативные явления

Сулейманов Н.М., проф. каф. “Электрические станции” КГЭУ

- Введение в специальность. Основы развития энергетики

Тарасов В.Ф., проф. каф. пром. электроники КГЭУ

- Информационно-измерительная техника и электроника
- Физические основы электроники
- Физика сверхпроводимости

Туранова О.А., доцент каф. электрических сетей и систем КГЭУ

- Применение ЭВМ в электроэнергетике

Фалин М.Л., доц. каф. общей и эксперим. физики ТГГПУ

- Электричество
- Молекулярная физика
- Механика
- Оптика

Черников С.К., проф. каф. проектирования летательных аппаратов КГТУ (КАИ)

- Теория автомобиля

Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ

1. Школа молодых учёных КФТИ “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение”, 26 сентября 2008, Казань
2. International Workshop “Modern Development of Magnetic Resonance”, September 30–October 3, 2008, Kazan (совместно с Казанским государственным университетом)
3. XII Международная молодёжная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”, 28–30 октября 2008, Казань (совместно с Казанским государственным университетом)
4. II Всероссийская конференция “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”, 28–31 октября 2008, Казань (совместно с Нижегородским государственным университетом им. Н. И. Лобачевского)
5. Итоговая научная конференция КазНЦ РАН, 4–5 февраля 2009, Казань (стендовая сессия проводилась 9–10 декабря 2008 года при обсуждении итогов 2008 года)
6. Конференция молодых учёных КФТИ, 23 марта 2009, Казань

Программы конференций, организованных институтом

Школа молодых учёных КФТИ “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение”

September 26, 2008

Chair: Garifullin I.A.

Büchner B. (Institute for Solid State Physics at IFW Dresden, Dresden, Germany): Perspectives of Collaboration

Zinkevich T.A.: Subunit Mobility and the Chaperone Activity of AlphaB-Crystallin

Chushnikov A.I., Ibragimova M.I., Petukhov V.Yu., Zheglov E.P.: Diagnosis of Oncology Patients by Using EPR Spectroscopy of Blood Samples

Gavrilova T.P.: The Model of Magnetism in CuTe_2O_5

Yatsyk I.V., Eremina R.M., Shakirzyanov M.M., Mukovskii Ya.M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A.: Abrupt Changes in the Temperature Dependence of the ESR Linewidth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Single Crystals

Panarina N.Yu., Talanov Yu.I., Petukhov V.Yu., Biziaev D.A.: Radiospectroscopic and Scanning Probe Study of Ion-Irradiation Effect on Properties of Thin-Film Superconductors

Strelkov M.V., Zaripov R.B., Dzhahbarov V.I., Knyazev A.A., Salikhov K.M., Voronkova V.K., Galyametdinov Yu.G.: La (III) Nematic System Structure Determination by Pulse EPR Techniques

Volkov M.Yu.: Implementation of a Quantum Algorithm by Magnetic Resonance

Sukhanov A.A.: EPR Investigation of the Spin-Spin Interaction in a Cu-Gd and Cu-Gd-Fe Heterospin Systems

Leksin P.V.: Study of Properties of Fe, FeNi and in Thin Films as a Root to the Spin Valve for the Superconducting Current

Konovalov A.A., Tarasov V.F., Dudnikova V.B., Zharikov E.V.: Charge State of Chromium Ions in Synthetic Forsterite Identification by Tunable of High-Frequency EPR

Konov A.B.: The Investigation of Lyotropic Liquid Crystal by Pulse Field Gradient NMR

International Workshop “Modern Development of Magnetic Resonance”

September 30, 2008

First session

Chair: Ovchinnikov I.V.

Mehring M. (University of Stuttgart, Stuttgart, Germany): Multiple Quantum ENDOR, Spin Correlations and Entanglement

Bagryanskaya E. (International Tomography Center, Novosibirsk, Russia): Thermal and Optical Switching of the Exchange Interactions in Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Clusters as Studied by EPR

Second session

Chair: Suleimanov N.M.

Prisner T. (Goethe University, Frankfurt, Germany): Applications of PELDOR for Structural and Dynamical Investigations of Biomolecules

Vavilova E.L. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia): Interplay of Magnetism and Lithium Mobility in the Quantum Spin-Chain Compound $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

October 1, 2008

Third session

Chair: Bukharaev A.A.

Forbes M. (University of North Carolina, Chapel Hill, USA): Acrylic Polymer Degradation Studied by Time-Resolved EPR Spectroscopy

Zaripov R.B., Aminova R.M., Salikhov K.M. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia): Strategy of Using ESEEM to Study Free Radicals

Forth session

Chair: Samartsev V.V.

Kothe G. (University of Freiburg, Freiburg, Germany): Quantum Oscillations of Nuclear Spins in Photo-Excited Triplet States

Zinkevich T. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia): ^{13}C and ^{15}N NMR Relaxation Study of the Hydration Response of the Internal Proteun Dynamics

Fifth session

Chair: Tagirov M.S.

Gescheidt G. (Graz University of Technology, Graz, Austria): CIDEP and CIDNP Investigations of Radical Polymerization

Gavrilova T.P., Eremina R.M. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia), Krug von Nidda H.-A., Loidl A. (Institute for Physics, Augsburg University, Augsburg, Germany), Deisenhofer J. (University of Geneva, Geneva, Switzerland): Anisotropic Exchange Interaction in CuTe_2O_5

Tseitlin M.P., Tseitlin O.A., Iyudin V.S. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia): The Advantages of Digital Demodulation for CW EPR Imaging and Spectroscopy

October 2, 2008

Sixth session

Chair: Petukhov V.Yu.

Eremin M.V. (Kazan State University, Kazan, Russia): Towards the Theory of EPR Line Width in KCuF_3

Konovalov A.A., Tarasov V.F. (Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia), Dudnikova V.B. (V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia), Zharikov E.V. (A. M. Prokhorov Gene-

ral Physics Institute, Moscow, Russia): Charge State of Chromium Ions in Synthetic Forsterite as Revealed by Tunable High-Frequency EPR

Gafurov M. (Goethe University, Frankfurt, Germany): High-Field DNP (400 MHz/260 GHz) and EPR in Liquids at Room Temperature

October 3, 2008

Seventh session

Chair: Tagirov L.R.

Kataev V. (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research IFW, Dresden, Germany; Kazan Physical-Technical Institute, Kazan, Russia): Heavy-Fermion Magnetic Resonance in the Dense Kondo Lattice System YbRh_2Si_2 Probed by High-Field ESR

Savinkov A.V. (Kazan State University, Kazan, Russia; Kanazawa University, Kanazawa, Japan), Malkin B.Z., Tagirov M.S., Safiullin K., Korableva S.L., Rodionov A.A., Kurkin I.N. (Kazan State University, Kazan, Russia), Suzuki H., Matsumoto K., Abe S. (Kanazawa University, Kanazawa, Japan): Low-Temperature Magnetic Properties of the Rare-Earth Trifluorides RF_3 ($R = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tm}$)

Höfer P., Eichhoff U. (Bruker BioSpin, Rheinstetten, Germany): Modern Applications of EPR: from Beer to DEER

Eighth session

Chair: Salikhov K.M.

The Zavoisky Award Ceremony and Lecture of the Zavoisky Award 2008 Laureate

Mehring M. (University of Stuttgart, Stuttgart, Germany): The Fascination of a Spinning Top

Итоговая научная конференция КазНЦ РАН

Секция физическая

Стендовая сессия

9–10 декабря 2008 года

Сессия 1

Курбатова Н.В., Галяутдинов М.Ф., Степанов А.Л., Штырков Е.И.: Особенности рамановских спектров ионно-синтезированных металлических наночастиц в кварцевом стекле, подвергнутых лазерному отжигу

Штырков Е.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Климовицкий А.Е. (КГУ), Курбатова Н.В. (КФТИ КазНЦ РАН), Вайнштейн Д.И., ден Хартог Х. (Университет Гронингена, г. Гронинген, Нидерланды): Низкочастотное рассеяние электронными возбуждениями в облучённом электронами NaCl

Иванин К.В. (КФТИ КазНЦ РАН), Пугзлис А. (Технологический университет, г. Вена, Австрия), Ризо П., ван Лоосдрехт П.Х.М. (Университет Гронингена, г. Гронинген, Нидерланды): Исследование электронной и спиновой динамики в полупроводнике методами нелинейной спектроскопии

Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Галявиев И.Г., Лобков В.С. (КФТИ КазНЦ РАН), Джабаров В.И., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ): Внутримолекулярный межлигандный перенос энергии в мезогенном аддукте европия(III)

Леонтьев А.В., Сафиуллин Г.М., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В., Салихов К.М.: Исследование полимерной плёнки методами четырёхволнового смешения

Зарипов Р.Б., Салихов К.М.: Методология определения расстояния между парамагнитными центрами с помощью импульсного двойного электрон-электронного резонанса

Суханов А.А., Галеев Р.Т., Мингалиева Л.В., Воронкова В.К.: Исследование спин-спиновых взаимодействий в гетероспиновой Cu-Gd-Fe(III) системе

Конов А.Б. (КФТИ КазНЦ РАН), Селиванова Н.М. (КГТУ), Гнездилов О.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ), Салихов К.М. (КФТИ КазНЦ РАН): Изучение самодиффузии лантаноидсодержащих систем на основе неионогенного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях методом ЯМР

Зинкевич Т.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Крушельницкий А.Г. (КИББ КазНЦ РАН), Гнездилов О.И. (КФТИ КазНЦ РАН): Применение методов магнитного резонанса для исследования динамики биополимеров

Волков М.Ю., Зарипов Р.Б., Салихов К.М.: Реализация алгоритма квантового компьютера с помощью метода ЯМР

Мамбетов А.Е. (КФТИ КазНЦ РАН), Бренерман М.Х. (КГТУ им. А. Н. Туполева), Салихов К.М. (КФТИ КазНЦ РАН), Лапушкин С.С. (Институт математического моделирования РАН, г. Москва): Численное моделирование эффекта неравновесной поляризации электронных спинов триплетных экситонов в молекулярном кристалле, вызванной их взаимной аннигиляцией

Обыночный А.А., Июдин В.С., Салихов К.М.: Поляризация электронных спинов в фотодинамических процессах. Приложение метода ВР ЭПР для ФДТ

Моисеев С.А. (КФТИ КазНЦ РАН, КГУ), Арсланов Н.М. (КГУ): Квантовая память на фотонном эхе в атомной системе с продольным неоднородным уширением

Камли А. (Институт квантовой информатики университета Калгари, г. Калгари, Канада; Королевский университет им. Халида, г. Аба, Саудовская Аравия), Моисеев С.А. (Институт квантовой информатики университета Калгари, г. Калгари, Канада; КФТИ КазНЦ РАН), Сандерс Б.С. (Институт квантовой информатики университета Калгари, г. Калгари, Канада): Контроль медленных поверхностных поляритонов в метаматериалах

- Савостина Л.И., Аминова Р.М.: Изучение методами функционала плотности особенностей механизма реакций сложных фосфитов C F- , Cl- , Br- производными ацетальдегидов
- Гатиятов Р.Г., Бухараев А.А.: Наноконтакты с квантованной проводимостью, полученные различными методами
- Нургазизов Н.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Ждан П.А. (Университет, г. Саррей, Великобритания), Кисилевски М. (Университет, г. Белосток, Польша), Стобицки Ф. (Институт молекулярной физики ПАН, г. Познань, Польша): Исследование доменной структуры в плёнках Co/Au методом магнитно-силовой микроскопии
- Лебедев Д.В. (КГУ), Чукланов А.П., Бухараев А.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Дружинина О.С. (КИББ КазНЦ РАН): Измерение модуля Юнга биологических объектов в жидкой среде с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа
- Чукланов А.П., Зиганшина С.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Шамсетдинова Л.И. (КГУ), Нургазизов Н.И., Бородин П.А., Бухараев А.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Каталитические наночастицы кобальта, полученные напылением в сверхвысоком вакууме
- Зиганшина С.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Шамсетдинова Л.И. (КГУ), Бухараев А.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Наночастицы никеля, полученные электрохимическим методом
- Куковицкий Е.Ф., Шустов В.А., Львов С.Г. (КФТИ КазНЦ РАН), Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Ормонт А.Б. (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, г. Москва): Углеродные нанотрубные автоэммиттеры с большой плотностью эмиссионного тока: синтез и эмиссионные характеристики
- Ерёмина Р.М., Яцык И.В. (КФТИ КазНЦ РАН), Муковский Я.М. (МИС и С, г. Москва): Температурная зависимость ширины линии ЭПР в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$
- Ерёмина Р.М. (КФТИ КазНЦ РАН), Ерёмин М.В. (КГУ), Захаров Д., Круг фон Нидда Х.-А., Лоидл А., Дейзенхофер И. (Институт физики Университета Аугсбурга, г. Аугсбург, Германия): Динамические взаимодействия Дзялошинского-Мория в KCuF_3
- Герасимов К.И., Фалин М.Л. (КФТИ КазНЦ РАН), Леушин А.М. (КГУ): Оптическая спектроскопия Yb^{3+} в монокристаллах Cs_2NaYF_6 и CsCaF_3
- Фалин М.Л., Латыпов В.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Аникеев О.А. (КГУ), Хайдуков Н.М. (ИОНХ РАН, г. Москва), Калленс Ф., Фрилинк Х. (Университет, г. Гент, Бельгия), Хорштеттер А. (Университет, г. Гиссен, Германия): Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в монокристаллах CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6 : эксперимент и теория
- Шакуров Г.С. (КФТИ КазНЦ РАН), Аванесов А.Г., Бадиков В.В. (КубГУ, г. Краснодар): Высоочастотная ЭПР-спектроскопия ионов Cr^{2+} в кристаллах AgGaSe_2 и AgGaS_2
- Коновалов А.А., Тарасов В.Ф. (КФТИ КазНЦ РАН), Дудникова В.Б. (ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва), Жариков Е.В. (ИОФ им. А. М. Прохорова РАН, РХТИ им. Д. И. Менделеева, г. Москва): Двух- и трёхвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии
- Уланов В.А., Зарипов М.М., Житейцев Е.Р.: Реакции между примесными дефектами в твёрдой фазе кристалла со структурой флюорит как причина образования сложных кластеров
- Салихов Р.И., Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ), Тейз-Брель К., Вестерхольт К., Цабель Х. (Институт экспериментальной физики твёрдого тела Рурского университета, г. Бохум, Германия): Экспериментальное наблюдение эффекта спинового экранирования в тонкоплёночных гетероструктурах сверхпроводник/ферромагнетик
- Лексин П.В. (КГУ), Салихов Р.И., Гарифьянов Н.Н., Гарифуллин И.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Обнаружение обратного эффекта спинового клапана в системе Ni/V/Ni
- Альтшулер Т.С., Горюнов Ю.В.: Температурная динамика и природа магнитного фазового расслоения в гексабориде европия
- Альтшулер Т.С., Горюнов Ю.В.: ФМР-исследование магнитных свойств эпитаксиальных плёнок кобальта, выращенных на наноструктурированной поверхности CaF_2
- Панарина Н.Ю., Бизяев Д.А., Петухов В.Ю., Таланов Ю.И.: Исследование влияния облучения ионами аргона на сверхпроводящие свойства плёнок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ с помощью МВП и поверхностных зондов
- Таланов Ю.И., Шапошникова Т.С. (КФТИ КазНЦ РАН), Салахутдинов Л.Ф. (КГУ), Панарина Н.Ю. (КФТИ КазНЦ РАН): Исследование псевдощелевого состояния $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ с помощью ЭПР
- Вавилова Е. (КФТИ КазНЦ РАН), Аранго Ю. (Лейбницевский институт физики твёрдого тела и материаловедения, г. Дрезден, Германия), Катаев В. (КФТИ КазНЦ РАН; Лейбницевский институт физики твёрдого тела и материаловедения, Дрезден, Германия), Дрекслер Ш.-Л. (Лейбницевский институт физики твёрдого тела и материаловедения, г. Дрезден, Германия), Москвин А. (УрГУ, г. Екатеринбург), Сотников А. (Лейбницевский институт физики твёрдого тела и материаловедения, Дрезден, Германия; ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург), Васильев А. (МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва), Бюхнер Б. (Лейбницевский институт физики твёрдого тела и материаловедения, г. Дрезден, Германия): Взаимодействие парамагнитных и параэлектрических свойств в квантовом спин-цепочечном соединении $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$: исследования методами магниторезонансной и диэлектрической спектроскопии
- Водопьянов Б.П.: Влияние спин-зависящих фазовых сдвигов электронов на андреевское отражение и контактанс точечного контакта ферромагнетик/изолятор/сверхпроводник

- Мамин Р.Ф., Шапошникова Т.С.: Зарядовое и фазовое расслоение и индуцированные состояния
- Садчиков Ю.В., Мамбетов А.Е.: Разработка параллельных алгоритмов и программ для моделирования спиновой динамики трёхчастичной системы с учётом анизотропии g-тензоров парамагнитных частиц и сверхтонкого взаимодействия с магнитными ядрами
- Ашихмин А.Н.: Программные средства управления заданиями для кластерных вычислительных систем средней мощности
- Черников С.К., Русских И.В.: Программно-методические средства разработки программ на языке Object Pascal в рамках технологии MPI

Сессия 2

- Калачёв А.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Кроль С. (Технологический институт, г. Лунд, Швеция): Обращённый режим считывания информации в устройствах оптической квантовой памяти, контролируемых внешним полем
- Калачёв А.А.: Запись и считывание квантовых состояний света с помощью перестраиваемых резонаторов
- Зуйков В.А., Калачёв А.А., Каримуллин К.Р., Самарцев В.В.: Оптическая эхо-спектроскопия высококонцентрированного кристалла Tm^{3+} :YAG
- Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинин А.А., Самарцев В.В., Шкаликов А.В.: Бифотонная спектроскопия кристалла рубина
- Шахмуратов Р.Н.: Хранение информации в протяжённых средах с дублетной структурой
- Петрушкин С.В.: Квантово-размерные эффекты в лазерном охлаждении твёрдых тел
- Власова Д.Д., Калачёв А.А.: Долгоживущее фотонное эхо в примесных нанокристаллах
- Лисин В.Н., Шегеда А.М.: Времяразрешённая фотофононная спектроскопия Nd^{3+} :YAG
- Богданова Х.Г. (КФТИ КазНЦ РАН), Булатов А.Р. (КГЭУ): Решёточные, транспортные и магнитные эффекты в слабелегированных манганитах
- Вишневская Г.П., Овчинников И.В., Фролова Е.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Первова И.Г., Резинских З.Г. (УГЛГУ, г. Екатеринбург): Спин-переходные свойства комплексов Fe(III) с гетарилформазаом в ионообменном полимере
- Журавлёва П.С. (КГУ), Фролова Е.Н., Вишневская Г.П. (КФТИ КазНЦ РАН): Исследование комплексов гадолиния(III) с карбоксильным ионитом разных марок
- Овчинников И.В., Иванова Т.А., Волоцкой В.О., Иванова Г.И.: Влияние фотоактивного сольвата на магнитные и электронные свойства $[Fe(qsal)_2]Cl$ по данным ЭПР
- Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранов А.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Гарипов Р.Р. (Школа физики и астрономии Ноттингемского университета, г. Ноттингем, Великобритания): Сравнительное влияние анионов SCN и PF_6 на спектры ЭПР Fe(III) металломезогена
- Домрачева Н.Е. (КФТИ КазНЦ РАН), Морозов В.И. (ИОФХ КазНЦ РАН), Груздев М.С. (Институт химии растворов, г. Иваново), Манапов Р.А., Пятаев А.В. (КГУ): ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров
- Кальдяева Е.В. (УГЛГУ, г. Екатеринбург), Туранова О.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Синтез и свойства комплексов дифторида бора
- Юртаева С.В. (КФТИ КазНЦ РАН), Силкин Н.И. (КГУ), Мельников Е.А. (Респ. клинический онкологический диспансер МЗ РТ), Родионов А.А., Мамин Г.В. (КГУ): Регистрация ферритина, накапливающегося в опухолевых тканях, методом ЭПР-спектроскопии
- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Юртаева С.В., Яфарова Г.Г., Июдин В.С., Муранова Л.Н.: Динамика содержания оксида азота в сердце и печени крыс в ходе онтогенеза (крыс разных возрастов)
- Муранова Л.Н., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние оксида азота на процесс формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки
- Гайнутдинова Т.Х., Силантьева Д.И., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние изменения концентрации внутриклеточного кальция на электрические характеристики командных нейронов после выработки условного оборонительного рефлекса и долговременной сенситизации у виноградной улитки
- Андрианов В.В.: Простая нервная система: нейросетевая модель
- Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ): Исследование роли кислородных вакансий в ферромагнетизме имплантированного кобальтом диоксида титана (TiO_2)
- Хайбуллин Р.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Рамеев Б.З. (КФТИ КазНЦ РАН; Институт технологии, г. Гебзе, Турция), Абдуллина Р.Р. (КГУ), Валеев В.Ф., Базаров В.В., Осин Ю.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Ибрагимов Ш.З., Тагиров Л.Р. (КГУ): Ферромагнетизм в монокристаллическом оксиде цинка (ZnO), имплантированном ионами кобальта
- Абдуллина Р.Р. (КГУ), Базаров В.В., Гатиятова Ю.И., Нуждин В.И., Осин Ю.Н., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И. (КФТИ КазНЦ РАН): Исследование микроструктуры, оптических и магнитных свойств эпитаксиальных плёнок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами никеля
- Базаров В.В., Хайбуллин Р.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ), Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Файзрахманов И.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Электрические свойства диоксида титана (TiO_2), имплантированного ионами кобальта и аргона
- Ачкеев А.А. (КГУ), Хайбуллин Р.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ): Решение задачи о диффузии импланта в процессе ионно-лучевого синтеза ферромагнитных полупроводников на основе диоксида титана

- Базаров В.В., Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Осин Ю.Н., Сулейманов Н.М., Хантимеров С.М., Файзрахманов И.А.: Исследование каталитических свойств германия, имплантированного ионами кобальта
- Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Осин Ю.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Файзрахманов И.А.: Ионный синтез наночастиц серебра в вязко-текучей эпоксидной смоле
- Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Файзрахманов И.А.: Лазерный отжиг силикатного стекла с ионно-синтезированными наночастицами серебра
- Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П., Гнездилов О.И., Зарипов Р.Б. (КФТИ КазНЦ РАН), Коныгин Г.Н. (ФТИ УрО РАН, г. Ижевск): Исследование механоактивированного глюконата кальция методами магнитной радиоспектроскопии
- Ибрагимова М.И., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П. (КФТИ КазНЦ РАН), Хан Н., Хоу Х., Шварц Х.М. (Дартмутская медицинская школа, Ханوفر, Нью-Хэмпшир, США): Ex vivo и in vivo ЭПР-исследования метаболических изменений в мышцах после введения радиотоксинов
- Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю. (КФТИ КазНЦ РАН), Жихарев В.А. (КГТУ): Исследование магнитной анизотропии плёнок силицидов, полученных методом ионно-лучевого синтеза в магнитном поле
- Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Бухараев А.А., Бизяев Д.А.: Формирование дендритных структур при ионно-лучевом синтезе в магнитном поле
- Ибрагимова М.И., Чушников А.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Моисеев В.Н. (Респ. клинический онкологический диспансер МЗ РТ), Петухов В.Ю., Жеглов Е.П. (КФТИ КазНЦ РАН), Хардина Н.Б. (Поликлиника КазНЦ РАН): Предоперационный ЭПР-мониторинг онкоурологических больных
- Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Новиков Г.А., Шустов В.А., Осин Ю.Н.: Формирование слоёв дисилицида железа при импульсной обработке плёнок железа, осаждённых на кремний магнетронным распылением
- Баталов Р.И., Баязитов Р.М. (КФТИ КазНЦ РАН), Крыжков Д.И. (ИФМ РАН, г. Н. Новгород), Ивлёв Г.Д. (ИФ НАНБ, г. Минск, Беларусь), Гайдук П.И. (БГУ, г. Минск, Беларусь): Импульсная обработка кремния, имплантированного ионами эрбия
- Захаров М.В., Курбатова Н.В., Галяутдинов М.Ф., Фаттахов Я.В., Фаррахов Б.Ф.: Комбинационное рассеяние света в структурах “кремний на сапфире” после импульсных световых воздействий
- Гибадуллин Д.Д.: Разработка синтезатора РЧ-импульсов для томографов с напряжённостью магнитного поля до 1.5 Тл

Устная сессия

Секционные заседания

4 февраля 2009 года

Заседание 1

Председатель: Тарасов В.Ф.

Иванин К.В. (КФТИ КазНЦ РАН), Пугзлис А. (Технологический университет, г. Вена, Австрия), Ризо П., ван Лоосдрехт П.Х.М. (Университет Гронингена, г. Гронинген, Нидерланды): Исследование электронной и спиновой динамики в полупроводнике методами нелинейной спектроскопии

Камли А. (Институт квантовой информатики Университета Калгари, г. Калгари, Канада; Королевский университет им. Халида, г. Аба, Саудовская Аравия), Моисеев С.А. (Институт квантовой информатики университета Калгари, г. Калгари, Канада; КФТИ КазНЦ РАН), Сандерс Б.С. (Институт квантовой информатики университета Калгари, г. Калгари, Канада): Контроль медленных поверхностных поляритонов в метаматериалах

Конов А.Б. (КФТИ КазНЦ РАН), Селиванова Н.М. (КГТУ), Гнездилов О.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ), Салихов К.М. (КФТИ КазНЦ РАН): Изучение самодиффузии лантаноидсодержащих систем на основе неионогенного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях методом ЯМР

Волков М.Ю., Зарипов Р.Б., Салихов К.М.: Реализация алгоритма квантового компьютера с помощью метода ЯМР

Заседание 2

Председатель: Богданова Х.Г.

Нургазизов Н.И. (КФТИ КазНЦ РАН), Ждан П.А. (Университет, г. Саррей, Великобритания), Кисилевски М. (Университет, г. Белосток, Польша), Стобицки Ф. (Институт молекулярной физики ПАН, г. Познань, Польша): Исследование доменной структуры в плёнках Co/Au методом магнитно-силовой микроскопии

Лебедев Д.В. (КГУ), Чукланов А.П., Бухараев А.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Дружинина О.С. (КИББ КазНЦ РАН): Измерение модуля Юнга биологических объектов в жидкой среде с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа

Зиганшина С.А., Чукланов А.П. (КФТИ КазНЦ РАН), Шамсетдинова Л.И. (КГУ), Нургазизов Н.И., Бородин П.А., Бухараев А.А. (КФТИ КазНЦ РАН): Каталитические наночастицы Co и Ni, полученные электрохимическим методом и напылением в сверхвысоком вакууме

Куковицкий Е.Ф., Шустов В.А., Львов С.Г. (КФТИ КазНЦ РАН), Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Ормонт А.Б. (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, г. Москва): Углеродные нанотрубные автоэммиттеры с большой плотностью эмиссионного тока: синтез и эмиссионные характеристики

Заседание 3

Председатель: Гарифуллин И.А.

Черников С.К., Русских И.В.: Программно-методические средства разработки программ на языке Object Pascal в рамках технологии MPI

Зарипов Р.Б., Салихов К.М.: Методология определения расстояния между парамагнитными центрами с помощью импульсного двойного электрон-электронного резонанса

Фалин М.Л., Латыпов В.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Аникеев О.А. (КГУ), Хайдуков (ИОНХ РАН, г. Москва), Калленс Ф., Фрилинк Х. (Университет, г. Гент, Бельгия), Хорштеттер А. (Университет, г. Гиссен, Германия): Лигандное сверхтонкое взаимодействие Yb^{3+} в монокристаллах CsCaF_3 и Cs_2NaYF_6 : эксперимент и теория

Коновалов А.А., Тарасов В.Ф. (КФТИ КазНЦ РАН), Дудникова В.Б. (ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва), Жариков Е.В. (ИОФ им. А. М. Прохорова РАН, РХТИ им. Д. И. Менделеева, г. Москва): Двух- и трёхвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии

Заседание 4

Председатель: Моисеев С.А.

Калачёв А.А. (КФТИ КазНЦ РАН), Кроль С. (Технологический институт, г. Лунд, Швеция): Обращённый режим считывания информации в устройствах оптической квантовой памяти, контролируемых внешним полем. Запись и считывание квантовых состояний света с помощью перестраиваемых резонаторов

Зуйков В.А., Калачёв А.А., Каримуллин К.Р., Самарцев В.В.: Оптическая эхо-спектроскопия высококонцентрированного кристалла $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$

Калачёв А.А., Калашников Д.А., Калинкин А.А., Самарцев В.В., Шкаликов А.В.: Бифотонная спектроскопия кристалла рубина

Шахмуратов Р.Н.: Хранение информации в протяжённых средах с дублетной структурой

Петрушкин С.В.: Квантово-размерные эффекты в лазерном охлаждении твёрдых тел

Власова Д.Д., Калачёв А.А.: Долгоживущее фотонное эхо в примесных нанокристаллах

Лисин В.Н., Шегеда А.М.: Времетрая разрешённая фотофонная спектроскопия $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$

Заседание 5

Председатель: Бухараев А.А.

Салихов Р.И., Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ), Тейз-Брель К., Вестерхолт К., Цабель Х. (Институт экспериментальной физики твёрдого тела Рурского университета, г. Бохум, Германия): Экспериментальное наблюдение эффекта спинового экранирования в тонкоплёночных гетероструктурах сверхпроводник/ферромагнетик

Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н. (КФТИ КазНЦ РАН), Тагиров Л.Р. (КГУ): Исследование роли кислородных вакансий в ферромагнетизме имплантированного кобальтом диоксида титана (TiO_2)

Баталов Р.И., Баязитов Р.М. (КФТИ КазНЦ РАН), Крыжков (ИФМ РАН, г. Н. Новгород), Ивлев Г.Д. (ИФ НАНБ, г. Минск, Беларусь), Гайдук П.И. (БГУ, г. Минск, Беларусь): Импульсная обработка кремния, имплантированного ионами эрбия

Габидуллин Д.Д.: Разработка синтезатора РЧ-импульсов для томографов с напряжённостью магнитного поля до 1.5 Тл

Конференция молодых учёных 2008

23 марта 2009 года

Председатель: Петрушкин С.В.

Шарипов К.Р.: Исследование фазового разделения в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) методом ЭПР

Байсупова Э.Р.: К вопросу о влиянии эффектов растворителя на структуру и магнитные характеристики молекулярных кластеров

Фаррахов Б.Ф.: Определение температуры тела методом оптической дифракции при импульсном нагреве

Суханов А.А.: Магнетизм локального момента 3d электронов в сравнении с Кондо-свойствами 4f электронов в $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co, Fe}$)

Клековкина В.В.: Компьютерные расчёты свойств неорганических кристаллических материалов

Бакиров М.М.: ЭПР четырёхядерных кластеров Fe_2Y_2 и Fe_2Pr_2

Гафиятуллин Н.М.: Устройство для магнитно-резонансного томографа, позволяющее получать изображения наклонных слоёв

Габидуллин Д.Д.: Разработка опытного образца синтезатора радиочастот для сверхнизкопольного медицинского магнитно-резонансного томографа ТМР-0.06-КФТИ

Участие сотрудников института в конференциях

Международные конференции

Workshop on the Storage and Manipulation of Quantum Information in Optically-Addressed Solids (SMQIOAS 2008), January 25–27, 2008, Bozeman, Montana, USA

Delfan A., La Mela C., Underwood M., Marzlin K.-P., Moiseev S.A., Tittel W.: Relaxing symmetry in CRIB: combining quantum state storage with data transformation (oral)

Moiseev S.A., Tittel W.: Quantum compression/decompression of light pulses using photon echo based quantum memory (oral)

72 Annual Meeting of the Condensed Matter Division of the German Physical Society, February 25–29, 2008, Berlin, Germany

Klingeler R., Drechsler S.-L., Tristan N., Kataev V., Kretzschmar F., Arango Y., Leps N., Vavilova E., Parameswaran A., Klauss H.-H., Luetkens H., Volkova O., Vasil'ev A., Lorenz T., Rakoto H., Zeitler U., Richter J., Bühner B.: Highly frustrated $S = 1/2$ spin chains near a quantum critical point (oral)

Arango Y., Vavilova E., Kataev V., Volkova O., Vasil'ev A., Bühner B.: Quasistatic spin correlations in the frustrated spin-chain cuprate $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ above T_N (poster)

Hellmann I., Popa A., Arango Y., Vavilova E., Parameswaran A., Klingeler R., Kataev V., Zakharova G., Taeschner Ch., Knupfer M., Büchner B.: Investigations on oxide nanocompounds (poster)

Hellmann I., Popa A., Klingeler R., Kataev V., Vavilova E., Arango Y., Taeschner Ch., Knupfer M., Klauss H.-H., Masquelier C., Büchner B.: Electrochemical doping of vanadium oxide nanotubes (poster)

XXXII Международная зимняя школа физиков-теоретиков “Коуровка-2008”, 25 февраля–2 марта 2008, Новоуральск, Россия

Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев-Кутузов В.А., Потапов А.А.: Влияние ян-теллеровских ионов на упругие, магнитные и транспортные характеристики слабодегированных лантан-стронциевых манганитов (устн.)

Мамин Р.Ф., Кабанов В.В.: Локализованные зарядовые состояния и фазовое разделение в рамках феноменологической теории фазовых переходов (устн.)

Гаврилова Т.П., Ерёмина Р.М.: Парамагнитные центры в CuTe_2O_5 (стенд.)

Яцык И.В., Ерёмина Р.М., Муковский Я.М.: Исследование вклада одноионной анизотропии в ширину линии ЭПР манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (устн.)

Workshop “Materials for Frustrated Magnetism”, March 3–5, 2008, Grenoble, France

Klingeler R., Drechsler S.-L., Tristan N., Kataev V., Kretzschmar F., Arango Y., Leps N., Vavilova E., Klauss H.-H., Luetkens H., Volkova O., Vasil'ev A., Lorenz T., Rakoto H., Zeitler U., Richter J., Bühner B.: Highly frustrated $S = 1/2$ spin chains near a quantum critical point (oral)

XII Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника”, 10–14 марта 2008, Нижний Новгород, Россия

Гатиятов Р.Г., Зиганшина С.А., Бухараев А.А.: Гигантское магнитосопротивление в ферромагнитных наноконтактах с квантованной проводимостью (устн.)

Зиганшина С.А., Шамсетдинова Л.И., Бизяев Д.А., Чуланов А.П., Бородин П.А., Бухараев А.А.: Атомно- и магнитно-силовая микроскопия наночастиц металлов с электрокаталитическими свойствами (устн.)

Kazan S., Onan A.G., Gatiyatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I., Mikailov F.A.: Ferromagnetic behaviour in Fe implanted SrTiO_3 (oral)

Бородин П.А., Бухараев А.А., Филатов Д.О., Воронцов Д.А., Лапшина М.А.: Визуализация локальной плотности состояний в квантовых точках InAs/GaAs методом комбинированной ACM/CTM (стенд.)

Onan A.G., Kazan S., Gatiyatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I., Mikailov F.A.: EPR and FMR spectra of Fe implanted SrTiO_3 (poster)

Workshop on Rare-Earth-Ion-Doped Solids for Quantum Information Processing, March 17–19, 2008, Darmstadt, Germany

Delfan A., La Mela C., Underwood M., Marzlin K.-P., Moiseev S.A., Tittel W.: Beyond CRIB-based memory: combining storage with data manipulation (poster)

Workshop “Metal Insulator Transition in Cuprates” (MICuO), March 18, 2008, Parma, Italy

Teitel'baum G.B.: Transport properties of underdoped LSCO in the pseudogap regime (invited)

SPIE European Photonics Europe Symposium, April 7–11, 2008, Strasbourg, France

Kiyan R., Stepanov A.L., Evluykhin A., Seidel A., Passinger S., Reinhardt C., Chichkov B.N.: Laser nanostructuring of metal-dielectric plasmonic components (oral)

Stepanov A.L., Evluykhin A., Kiyan R., Chichkov B.N.: Excitation and focusing of surface plasmon polariton (oral)

XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2008”, 9–12 апреля 2008, Москва, Россия

- Головченко А.Н., Муранова Л.Н.: Влияние L-DOPA и 6-OHDA на процесс формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки (стенд.)
- Залкеева И.В., Муранова Л.Н.: Эффекты L-NAME и нитроглицерина на процесс формирования долговременной сенситизации у виноградной улитки (стенд.)
- Канакотина И.Б.: Обстановочный рефлекс у виноградной улитки: односеансное обучение (стенд.)
- Салимзянова Ю.Г., Тагирова Р.Р.: Протекторный эффект действия антител к кальций-связывающему белку S100 на выработку долговременной сенситизации у виноградной улитки: роль серотонина (стенд.)

Первая международная научная конференция “Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина” (НАНО-2008), 22–25 апреля 2008, Минск, Беларусь

- Волобуев В.С., Лукашевич М.Г., Мельников А.А., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Вик А., Оджаев В.Б.: Электротранспортные свойства нанокompозитных материалов, синтезированных имплантацией ионов магнитных и немагнитных металлов в полимерную плёнку (устн.)
- Абдуллина Р.Р., Гатиятова Ю.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Осин Ю.Н., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И.: Влияние высокодозной имплантации никеля на микроструктуру, оптические и магнитные свойства тонких плёнок оксида цинка (ZnO) (стенд.)

XLVI Международная научная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс”, 26–30 апреля 2008, Новосибирск, Россия

- Зарипов Р.Б., Джабаров В.И., Стрелков М.В., Князев А.А.: Определение геометрии нематического комплекса La(III) импульсными методами ЭПР (устн.)

Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries (CMPC-BC2008), May 26–28, 2008, Mugla, Turkey

- Mikhailov F.A., Kazan S., Onan A.G., Gatiatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I.: Magnetic properties of Fe implanted SrTiO₃ perovskite crystal (oral)

XX Международная научно-техническая конференция по фотозлектронике и приборам ночного видения, 27–30 мая 2008, Москва, Россия

- Несмелова И.М., Гумаров Г.Г., Рыжков В.Н., Петухов В.Ю., Андреев В.А., Чуکلанов А.П.: Изучение состояния поверхностей эпитаксиальных слоёв кадмий-ртуть-теллур и марганец-ртуть-теллур с помощью атомно-силовой микроскопии (устн.)

NATO Advanced Study Institute “Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications”, June 1–13, 2008, Sozopol, Bulgaria

- Stepanov A.L.: Fabrication of metal nanoparticles in polymer by ion implantation (invited)
- Stepanov A.L.: Rapid laser prototyping of polymer based nanostructures (invited)

Вторая международная конференция “Современные достижения бионаноскопии”, 17–19 июня 2008, Москва, Россия

- Лебедев Д.В., Чуکلанов А.П., Бухараев А.А., Дружинина О.С.: Зонды для исследования упругих свойств биологических объектов при помощи атомно-силового микроскопа (устн.)

Международный семинар “Структура и разнообразие минерального мира”, 17–19 июня 2008, Сыктывкар, Россия

- Галеев А.А., Муравьев Ф.А., Шакуров Г.С., Осин Ю.Н.: Органоминеральные агрегаты в нижнепермских эвапоритовых доломитах (устн.)

VI Международный симпозиум по истории минералогии и минералогических музеев минералогии, кристаллохимии и кристаллогенезису, 17–20 июня 2008, Санкт-Петербург, Россия

- Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Нуриева Е.М.: Основы нанотехнологии облагораживания самоцветов методом высокодозной ионной имплантации (устн.)

Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), June 20–25, 2008, Moscow, Russia

- Khaibullin R., Tagirov L., Bazarov V., Ibragimov Sh., Achkeev A., Faizrahmanov I., Akdoğan N., Nefedov A., Zabel H., Mackova A., Hnatowicz V.: Ion-beam synthesis of ferromagnetic semiconductor by cobalt implantation of single-crystalline rutile (TiO₂) (oral)
- Klingeler R., Hellmann I., Popa A., Kataev V., Vavilova E., Arango Y., Täschner C., Knupfer M., Masquelier C., Klauss H.-H., Zakharova G.S., Büchner B.: Magnetic and electronic properties of doped oxide nanotubes (oral)
- Mikhailov F.A., Kazan S., Onan A.G., Gatiatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I.: Structure and magnetic properties of Fe implanted SrTiO₃ (oral)
- Dulov E.N., Ivoilov N.G., Khripunov D.M., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Tagirov L.R.: Mössbauer spectroscopy of rutile implanted with iron ions at high fluences (poster)
- Edelman I., Ivantsov R., Vorotynova O., Petrov D., Seredkin V., Valeev V., Khaibullin R., Stepanov A.: Co nanoparticles in Si oxides: magnetooptical spectra (poster)
- Gatiatov R.G., Bukharaev A.A., Ziganshina S.A.: Giant magnetoresistance of Ni nanocontacts (poster)
- Gavrilova T.P., Eremina R.M.: Paramagnetic centers in CuTe₂O₅ (poster)

- Nurgazizov N., Zhdan P., Kisielewski M., Stobiecki F.: Investigation of distribution of magnetic domains in Co/Au multilayer film by magnetic force microscopy (poster)
- Yatsyk I.V., Eremina R.M., Mukovskii Ya.M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A.: The temperature dependence of EPR linewidth in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (poster)

Третья международная конференция по когнитивной науке, 20–25 июня 2008, Москва, Россия

- Андрианов В.В.: Простая нервная система: нейросетевая модель (стенд.)
- Гайнутдинова Т.Х., Балабан П.М., Тагирова Р.Р., Канакотина И.Б., Гайнутдинов Х.Л.: Реконсолидация долговременной контекстуальной памяти у улитки при напоминании (стенд.)

International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (SP-SSM 2008), June 29–July 3, 2008, Nantes, France

- Mueller A., Taetz T., Forthaus M.K., Abd-Elmeguid M.M., Kataev V., Yehia M., Vavilova E., Büchner B., Hollmann N., Mydosh J.A.: Interplay between structure and physical properties in TiOCl and In_2VO_5 (oral)

17 International Laser Physics Workshop (LPHYS'08), June 30–July 4, 2008, Trondheim, Norway

- Delfan A., La Mela C., Underwood M., Marzlin K.-P., Moiseev S.A., Tittel W.: Combining quantum memory with state manipulation (invited)
- Moiseev S.A.: Raman-echo-quantum memory (invited)
- Sanders B.C., Wang Z., Marzlin K.-P., Moiseev S.: Giant cross-phase modulation for two slowed co-propagating pulses (invited)
- Kalachev A., Amori A., Walther A., Kroll S.: Towards optical quantum storage on subradiant states in an extended atomic ensemble (oral)
- Samartsev V., Kalachev A., Kalashnikov D., Kalinkin A., Shkalikov A.: Biphoton spectroscopy of impurity crystals (oral)
- Kalashnikov D., Karassiov V., Katamadze K., Kulik S., Solov'ev A.: Generation of frequency-polarized photon pairs in spatial-heterogeneous ferroelectrics (poster)

V Международная конференция и IV школа молодых учёных и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2008), 1–4 июля 2008, Черногоровка, Россия

- Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Крыжков Д.И., Гайдук П.И., Ивлев Г.Д.: Особенности импульсной обработки слоёв кремния, имплантированных ионами эрбия (стенд.)

VII Международная научно-техническая конференция “Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии” (ФРЭМЭ’2008), 2–4 июля 2008, Владимир, Россия

- Габидуллин Д.Д.: Разработка синтезатора частот для магнитно-резонансного томографа (устн.)
- Гафиятуллин Н.М.: Устройство для магнитно-резонансного томографа, позволяющее получать изображения наклонных слоёв (устн.)

EUROMAR-2008: Magnetic Resonance for the Future, July 6–11, 2008, St. Petersburg, Russia

- Doğan N., Özcan A.H., Rameev B., Aktaş B.: NMR analyzer device for practical applications (invited)
- Kupriyanova G.S., Mozzhukhin G.V., Rameev B.Z.: The cross relaxation in nuclear quadrupole resonance of N-14 nuclei in low field double resonance (invited)
- Mozzhukhin G.V., Rameev B.Z., Doğan N., Khusnutdinov R.R., Osokin D.Ya.: The two-frequency multipulse sequence in nuclear quadrupole resonance of N-14 nuclei (oral)
- Aktaş B., Güner S., Rameev B.Z.: EPR study of hyperfine interactions in Cr-doped ZnAl_2S_4 spinel (poster)
- Altshuler T., Goryunov Yu., Kaveev A., Sokolov N.: FMR studies of magnetic properties of Co epitaxial films and nanostructures grown on CaF_2 and MnF_2 surfaces (poster)
- Altshuler T., Goryunov Yu., Shitsevalova N., Dukhnenko A.: Anisotropy of induced magnetic moment in europium hexaboride from ESR data (poster)
- Andruh M., Gheorghe R., Galeev R., Mingalieva L., Sukhanov A., Voronkova V.: EPR investigation of systems built up of Cu-Gd dimer fragments (poster)
- Bukharaev A.N., Panarina N.Yu., Petukhov V.Yu., Talanov Yu.I.: Radiospectroscopic study of ion-implanted HTSC thin films (poster)
- Eremina R.M., Gavrilova T.P.: Anisotropic exchange interactions in CuTe_2O_5 (poster)
- Garifullin I.A., Garif'yanov N.N., Salikhov R.I., Tagirov L.R.: Knight shift in the superconducting vanadium (poster)
- Güler S., Rameev B., Khaibullin R.I., Aktaş B.: EPR study of iron-implanted single crystal TiO_2 rutile (poster)
- Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Zheglov E.P., Gnezdilov O.I., Zaripov R.B., Konygin G.N.: Magnetic resonance study of mechanically activated calcium gluconate (poster)
- Ibragimova M.I., Petukhov V.Yu., Zheglov E.P., Khan N., Hou H., Swartz H.M.: Ex vivo and in vivo EPR investigation of metabolic changes in mice induced by radio toxin (poster)
- Iyudin V.S., Obynochny A.A., Salikhov K.M.: The application of time resolved EPR to the study of energy transfer processes in photodynamic therapy (poster)
- Konov A.B., Selivanova N.M., Gnezdilov O.I., Galyametdinov Yu.G., Salikhov K.M.: NMR studies of self-diffusion in isotropic and mesophase states of lanthanide containing systems based on nonionic surfactant (poster)

- Obynochny A.A., Iyudin V.S., Salikhov K.M.: Time-resolved ESR study of electron spin polarization in mixed solutions of fullerene stable free radicals (poster)
- Okay C., Rameev B.Z., Khaibullin R.I., Güler S., Abdullina R.R., Aktaş B.: Magnetic resonance and VSM studies of Ni-implanted ZnO thin films (poster)
- Onan A.G., Kazan S., Gatiatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I., Mikailov F.A.: EPR and FMR spectra of Fe implanted SrTiO₃ (poster)
- Rameev B.Z., Güler S., Khaibullin R.I., Aktaş B.: ESR studies of single crystal rutile TiO₂ implanted by cobalt (poster)
- Volkov M.Yu., Zaripov R.B., Salikhov K.M.: Implementation of a quantum algorithm by magnetic resonance (poster)
- Voronkova V., Galeev R.: EPR of spin clusters containing rare-earth ions (poster)
- Zaripov R.B., Mambetov A.E., Salikhov K.M.: EPR study of fullerene C₆₀ (poster)
- Zinkevich T.A., Krushelnitsky A.G., Gnezdilov O.I., Fedotov V.D., Reichert D.: ¹³C and ¹⁵N NMR relaxation study of the hydration response of the internal protein dynamics (poster)
- 3 International Conference on Quantum Information (ICQI 2008), July 13–16, 2008, Boston, Massachusetts, USA*
- Kamli A., Moiseev S.A., Sanders B.C.: Surface polariton-polariton induced transparency in left-handed materials (oral)
- 6 Asia Pacific EPR/ESP Symposium (APES 2008), July 13–18, 2008, Cairns, Australia*
- Konovalov A.A., Tarasov V.F., Mosina L.V.: High-frequency EPR of chromium ions in synthetic forsterite co-doped with chromium and lithium (invited)
- 16 International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, July 14–18, 2008, Vladivostok, Russia*
- Galkin N.G., Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Shamirzaev T.S., Gutakovskiy A.K., Zhuravlev K.S., Latyshev A.V.: Si/β-FeSi₂/Si heteronanostructures fabricated by ion implantation and Si MBE: growth, properties and device perspectives (oral)
- Третья международная научная школа “Наука и инновация-2008” (ISS “ST-2008”), 28 июля–3 августа 2008, Йошкар-Ола, Россия*
- Зуйков В.А., Каримуллин К.Р., Калачёв А.А., Самарцев В.В.: Экспериментальные методы оптической эхоспектроскопии (устн.)
- Каримуллин К.Р.: Явления когерентного и некогерентного фотонного эха и решение научно-инновационных задач на их основе (устн.)
- Каримуллин К.Р., Калачёв А.А., Зуйков В.А., Самарцев В.В.: Особенности сигналов фотонного эха в кристалле граната с высоким содержанием ионов тулия (устн.)
- Латыпов И.З.: Фемтосекундный времязерешённый бифотонный релаксометр (устн.)
- Самарцев В.В., Каримуллин К.Р.: Высокотемпературная фемтосекундная эхо-спектроскопия и современное состояние разработок в области фемтосекундной техники (стенд.)
- Открытая школа-конференция стран СНГ “Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы” (УМЗНМ), 4–9 августа 2008, Уфа, Россия*
- Базаров В.В., Сулейманов Н.М., Тогулев П.Н., Осин Ю.Н.: Исследование микроструктуры и сверхпроводящих свойств ультрадисперсных композитов MgB₂-Ti, MgB₂-Ni, MgB₂-Co (стенд.)
- 25 International Conference on Low Temperature Physics (LT25), August 6–13, 2008, Amsterdam, Netherlands*
- Kataev V., Yehia M., Vavilova E., Büchner B., Moeller A., Taetz T., Hollmann N., Mydosh J.A.: Interplay between structure, transport and magnetism in the frustrated $S = 1/2$ system In₂VO₅ (oral)
- Alfonsov A., Vavilova E., Kataev V., Büchner B., Podlesnyak A., Russina M., Furrer A., Straessle Th., Pomjakushina E., Conder K., Khomski D.I.: Origin of a spin-state polaron in lightly hole doped LaCoO₃ (poster)
- Gor’kov L.P., Teitel’baum G.B.: The manifestation of two component physics of cuprates in the real space and in the momentum representation (poster)
- Klingeler R., Drechsler S.-L., Kataev V., Kretzschmar F., Arango Y., Leps N., Vavilova E., Klauss H.-H., Volkova O., Vassiliev A., Lorenz T., Büchner B.: Highly frustrated $S = 1/2$ spin chains near a quantum critical point (poster)
- Vavilova E., Arango Y., Sotnikov A., Kataev V., Drechsler S.-L., Moskvina A., Vasiliev A., Büchner B.: Interplay of magnetism and paraelectricity in the quantum spin-chain compound Li₂CuZrO₄ probed by magnetic resonance and dielectric spectroscopy (poster)
- Vavilova E., Hellmann I., Popa A., Kataev V., Arango Y., Taeschner C., Knupfer M., Klingeler R., Masquelier C., Klauss H.-H., Büchner B.: Magnetic and electronic properties of doped oxide nanotubes (poster)
- VI Международная научная конференция “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах”, 8–17 августа 2008, пос. Чон-Тал, Кыргызстан*
- Баязитов Р.М.: Фотовозбуждение и нагрев при лазерной обработке кремниевых структур (приглашён.)
- XXXII International Workshop on Condensed Matter Theories, August 13–18, 2008, Loughborough, United Kingdom*
- Teitel’baum G.B.: The two component physics of cuprates (invited)

International Conference on Quantum Communication Measurement and Computing Conference (QCMC 2008), August 19–24, 2008, Calgary, Alberta, Canada

Moiseev S.A., Kamli A., Sanders B.C.: Coherent control of low loss surface polaritons (poster)

Moiseev S.A., Tittel W.: Quantum compression (poster)

Underwood M.S., Marzlin K.-P., Moiseev S.A., Tittel W.: Adapting CRIB-based memories to photon state manipulation (poster)

18 International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2008), August 24–28, 2008, Praha, Czech Republic

Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Scheuermann R., Locshin A.A., Gnezdilov O.I., Herlach D.: In situ muSR and NMR investigations of methanol dissociation on carbon supported nanoscaled catalysts (oral)

V International Symposium “Modern Problems of Laser Physics” (MPLP’2008), August 24–30, 2008, Novosibirsk, Russia

Batalov R.I., Bayazitov R.M., Krizhkov D.I., Ivlev G.D., Gatzkevich E.I., Gaiduk P.I.: Pulsed laser/ion beam processing of erbium implanted silicon (poster)

International Symposium “Supramolecular and Nanochemistry: Toward Applications” (SNCTA 2008), August 25–29, 2008, Kharkov, Ukraine

Efimova I.G., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V., Soldatov D.V., Ziganshina S.A., Bukharaev A.A.: Formation of nanosized islands on the surface of dipeptide layer treated by organic vapors (poster)

International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2008), August 25–29, 2008, Side-Antalya, Turkey

Garifullin I.A.: Recent experimental results on the superconductor/ferromagnet proximity effect (invited)

Rameev B.Z.: FMR studies of half metallic ferromagnets and magnetic oxides (invited)

Akdogan N., Nefedov A., Khaibullin R., Tagirov L., Zabel H.: Origin of room temperature ferromagnetism in Co-implanted TiO₂ rutile (oral)

Güler S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktaş B.: EPR study of Mn-implanted single crystal TiO₂ rutile (oral)

Altshuler T.S., Goryunov Yu.V., Shitsevalova N.Yu., Dukhnenko A.V.: Magnetic resonance study of exchange interaction in europium hexaboride (poster)

Doğan N., Mozzhukhin G.V., Rameev B.Z., Khusnutdinov R.R., Osokin D.Ya., Topkaya R., Subaşı H., Aktaş B.: Two frequency NQR studies on ¹⁴N nuclei (poster)

Topkaya R., Doğan N., Subaşı H., Yerli Y., Rameev B.: Development of NMR analyzer device (poster)

Yilgin R., Kazan S., Rameev B., Aktaş B., Westerholt K.: Heusler alloy Co₂Mn(Ge, Sn) thin films studied by FMR technique (poster)

XVI International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2008), August 31–September 5, 2008, Dresden, Germany

Bayazitov R., Batalov R., Krizhkov D., Ivlev G., Gaiduk P., Marques C., Alves E.: Structural and optical properties of Er implanted Si layers annealed by pulsed laser and ion beams (poster)

Bočan J., Mackova A., Khaibullin R., Svorcik V., Slepicka P., Siegel J., Valeev V.: RBS, UV-VIS and XPS characterization of 40 keV Ni implanted PEEK, PET and PI (poster)

Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Bukharaev A.A., Biziaev D.A., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.: Formation of dendrite structure at ion beam synthesis in external magnetic field (poster)

Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Zhikharev V.A., Valeev V.F., Khaibullin R.I.: Investigation of magnetic anisotropy of silicide films ion-beam synthesized in external magnetic field (poster)

Khaibullin R., Tagirov L., Bazarov V., Ibragimov Sh., Faizrahmanov I., Akdogan N., Nefedov A., Zabel H., Mackova A., Hnatowicz V.: Ferromagnetic semiconducting material based on rutile (TiO₂) implanted with cobalt ions (poster)

Mikhailov F., Kazan S., Onan A.G., Gatiyatova Ju., Valeev V., Khaibullin R.I.: Magnetic properties of Co-implanted BaTiO₃ crystal: ferromagnetic resonance and static magnetization studies (poster)

Первый международный симпозиум “Физика низкоразмерных систем и поверхностей” (LDS-2008), 5–9 сентября 2008, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия

Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранов А.Н., Гарипов Р.Р.: Жидкие кристаллы со спин-переменными свойствами: ЭПР Fe(III) металломезогенов с SCN и PF₆ анионами (устн.)

International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM 2008), September 7–12, 2008, Braunschweig, Germany

Kataev V., Sotnikov A., Drechsler S.-L., Arango Y., Vavilova E., Volkova O., Vasiliev A., Büchner B.: Interplay of frustrated magnetism and paraelectricity in the quantum spin-chain compound Li₂CuZrO₄ (oral)

XI Международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” (ОМА-11), 10–15 сентября 2008, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия

Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев-Кутузов В.А., Потапов А.А.: Трансформация акустической моды вблизи структурного и магнитного фазовых переходов в кристалле La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.175) (устн.)

Иванова Т.А., Овчинников И.В., Туранов А.Н.: Особенности фазовых переходов между высокоспиновыми и низкоспиновыми фракциями в Fe(4-OCH₃-SalEen)₂Y с Y = PF₆, NO₃ (устн.)

Домрачева Н.Е., Морозов В.Н., Груздев М.С., Манапов Р.А., Пятаев А.В.: ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров (стенд.)

Международная научно-практическая конференция “Постгеномная эра в биологии и проблемы биотехнологии”, 15–16 сентября 2008, Казань, Россия

Сулейманов Н.М.: Топливные элементы на основе углеродметаллических нанокмпозитов и возможности их применения в биотехнологии (устн.)

Международная научно-техническая конференция “Энергетика 2008: инновации и решения, перспективы” к 40-летию КГЭУ, 15–19 сентября 2008, Казань, Россия

Чушников А.И., Ибрагимова М.И., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П., Моисеев В.Н.: Применение ЭПР для исследования образцов крови онкологических больных (устн.)

III Международная научно-практическая конференция “Инновационные технологии в проектировании и производстве изделий машиностроения” (ИТМ-2008), 17–19 сентября 2008, Казань, Россия

Черников С.К., Файзуллин А.М.: Моделирование динамического упругого контакта (устн.)

9 International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9 CMM), September 21–26, 2008, Tomsk, Russia

Bayazitov R.M., Batalov R.I., Novikov H.A., Krizhkov D.I., Gaiduk P.I., Marques C.P., Alves E.: Formation of Si:Er light emitting layers by continuous and pulsed ion beams (poster)

4 International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), September 23–26, 2008, Chisinau, Moldova

Batalov R.I., Bayazitov R.M., Krizhkov D.I., Ivlev G.D., Gatskevich E.I., Gaiduk P.I.: Nanopulsed laser processing of Er⁺ implanted silicon (poster)

International Conference “Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2008”, September 24–27, 2008, Kaunas, Lithuania

Batalov R.I., Bayazitov R.M., Kruzhkov D.I., Gaiduk R.I.: Formation of Si-based light-emitting structures by pulsed treatments (oral)

Международный симпозиум “Липиды и оксипитины растений”, 25–27 сентября 2008, Казань, Россия

Огородникова А.В., Мухтарова Л.Ш., Мухитова Ф.К., Гнездилов О.И., Гречкин А.Н.: Липогенезный путь в корнях ландыша (*Convallaria majalis* L.): обнаружение новых дивиниловых эфиров (стенд.)

Вторая московская международная конференция “Иммунофизиология: естественный аутоиммунитет в норме и патологии”, 26–28 сентября 2008, Москва, Россия

Гайнутдинов Х.Л.: Эффекты действия антител к Св-связывающему белку S100 на мембранные структуры командных и мотонейронов виноградной улитки (стенд.)

3 International Conference Physics of Electronic Materials (PHYEM'08), October 1–4, 2008, Kaluga, Russia

Bogdanova Kh.G., Bulatov A.R.: Transport, ultrasound and structural properties for manganites La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.125) (oral)

International Workshop “On the Way to Nano-Technological Revolution”, October 5–11, 2008, Porquerolles Island, France

Stepanov A.L.: Synthesis of metal nanoparticles in dielectrics by low energy ion implantation (invited)

III Международная конференция “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости”, 13–17 октября 2008, Звенигород, Россия

Таланов Ю.И., Шапошникова Т.С., Салахутдинов Л.Ф., Панарина Н.Ю.: Исследование псевдощелевого состояния Bi₂Sr₂CaCu₂O_y с помощью ЭПР (устн.)

IV Международная конференция “Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики”, 14–19 октября 2008, Екатеринбург, Россия

Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранов А.Н., Гарипов Р.Р.: Молекулярный магнетизм мезогенных и немезогенных “спин-кроссовер” соединений Fe(4-R-SalEen)₂Y (устн.)

Вишневская Г.П., Овчинников И.В., Фролова Е.Н., Первова И.Г., Резинских З.Г.: Спин-переходные свойства комплексов Fe(III) с гетарилформазаном в ионообменном полимере (стенд.)

Овчинников И.В., Иванова Т.А., Волоцкой В.О., Иванова Г.И.: Влияние фотоактивного сольвата на магнитные и электронные свойства [Fe(qsal)₂]Cl по данным ЭПР (стенд.)

Пятая международная конференция “Фундаментальные проблемы оптики” (ФПО–2008), 20–24 октября 2008, Санкт-Петербург, Россия

Леонтьев А.В., Сафиуллин Г.М., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В., Салихов К.М.: Исследование полимерной плёнки методами четырёхволнового смешения (устн.)

Штырков Е.И., Климовицкий А.Е., Курбатова Н.В., Вайнштейн Д.И., ден Хартог Х.: Низкочастотное рассеяние электронными возбуждениями в облучённом электроном NaCl (стенд.)

Курбатова Н.В., Галаяутдинов М.Ф., Степанов А.Л.: Особенности рамановских спектров ионно-синтезированных металлических наночастиц в кварцевом стекле, подвергнутых лазерному отжигу (стенд.)

V Международный оптический конгресс “Оптика – XXI век”, 20–25 октября 2008, Санкт-Петербург, Россия

Леонтьев А.В., Сафиуллин Г.М., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В., Салихов К.М.: Исследование полимерной плёнки методами четырёхволнового смешения (устн.)

International Workshop on Physics and Chemistry of FeAs-Based Superconductors, October 27–29, 2008, Dresden, Germany

Gor’kov L.P., Teitel’baum G.B.: Iron pnictides and cuprates: What do they have in common? (poster)

XII Международная молодёжная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”, 28–30 октября 2008, Казань, Россия

Степанов А.Л.: Нелинейные оптические материалы с металлическими наночастицами (приглашён.)

Калашников Д.А., Катамадзе К.Г., Кулик С.П., Соловьёв А.А.: Приготовление поляризационно-частотных перепутанных состояний бифотонного поля (устн.)

Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В.: Метод измерения давления на основе микроскопии флуоресценции микрокристалла рубина (устн.)

Батыршина Н.Ф., Петрушкин С.В.: Расчёт КПД однопроходного твёрдотельного радиационно-сбалансированного лазера (стенд.)

Заппаров Б.А., Петрушкин С.В.: Температурозависимая эффективность лазерного охлаждения в полупроводниках (стенд.)

Каримуллин К.Р., Калачёв А.А., Зуйков В.А., Самарцев В.В.: Фотонное эхо в алюмоиттриевом гранате с высокой концентрацией примесных ионов тулия (стенд.)

Петрушкин С.В., Михайлов А.Е.: Влияние размерных эффектов на эффективность лазерного охлаждения твёрдых тел (стенд.)

Сербиенко В.А., Калачёв А.А.: Двухфотонное поглощение в протяжённых диспергирующих средах (стенд.)

Тиранов А.Д., Каримуллин К.Р., Самарцев В.В.: Моделирование явления фотонного эха при резонансном воздействии последовательности лазерных импульсов на двухуровневую систему (стенд.)

Христофорова Д.А., Калачёв А.А.: Многоканальная запись и считывание информации в условиях контролируемого неоднородного уширения резонансного перехода (стенд.)

Восьмая международная конференция “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”, 17–21 ноября 2008, Казань, Россия

Черников С.К., Ашихмин А.Н.: Система управления кластером рабочей группы с открытым исходным кодом для ОС WINDOWS (устн.)

Черников С.К., Русских И.В.: Использование технологии MPI и ООП в рамках языка Object Pascal для моделирования ЭПР-спектроскопии реакционных центров фотосинтеза (устн.)

Quantum Optics Workshop 2008, December 21–24, 2008, Sungwoo Resort, South Korea

Kalachev A.A.: Collective spontaneous emission: from superradiance to subradiance (invited)

Kalachev A.A.: Passive preparation of subradiant states and quantum storage (invited)

Российские конференции

IV Всероссийская с международным участием школа-конференция по физиологии кровообращения, 29 января–1 февраля 2008, Москва

Гайнутдинов Х.Л., Ситдилов Ф.Г., Андрианов В.В., Каримов Ф.К., Муранова Л.Н., Чиглинцев В.М., Юртаева С.В., Яфарова Г.Г.: Исследование изменения содержания оксида азота в сердце интактных и десимпатизированных крыс в ходе онтогенеза методом ЭПР-спектроскопии (устн.)

Юртаева С.В., Обычный А.А., Яфарова Г.Г., Муранова Л.Н., Гайнутдинов Х.Л., Кириллова В.В., Нигматуллина Р.Р.: Исследование методом ЭПР образования оксида азота в крови и тканях крыс при блокаде 5HT₂ рецепторов серотонина (стенд.)

Итоговая конференция Казанского государственного университета за 2007 год, 30 января 2008, Казань

Бухараев А.А., Зиганшина С.А., Чукланов А.П.: Компьютерный анализ АСМ-изображений поверхностей со сложной морфологией (устн.)

Калачёв А.А.: Оптическая квантовая память на основе субизлучения: оптимизация соотношения “сигнал/шум” (устн.)

Каримуллин К.Р., Самарцев В.В.: Некогерентное фотонное эхо (устн.)

Самарцев В.В.: Фемтосекундное фотонное эхо как метод исследования механизмов оптической дефазировки в примесных аморфных средах при комнатной температуре (устн.)

Школа молодых учёных “Нанозифика и нанозлектроника”, 15–17 марта 2008, Нижний Новгород

Бухараев А.А.: Сканирующая зондовая микроскопия нанокатализаторов (приглашён.)

Школа молодых учёных “Современные нанотехнологии”, 17–22 марта 2008, Екатеринбург

Бухараев А.А.: Сканирующая зондовая микроскопия нанокатализаторов (приглашён.)

II Российский семинар по волоконным лазерам, 1–4 апреля 2008, Саратов

Охримчук А.Г., Бутвина Л.Н., Дианов Е.М., Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Болдырев К.Н., Шакуров Г.С.: Оптическая и ЭПР-спектроскопия кристаллов $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5\text{:Bi}$ (устн.)

II Всероссийская конференция молодых исследователей “Фундаментальная наука и клиническая медицина”, 19 апреля 2008, Санкт-Петербург

Гайнутдинова Т.Х., Силантьева Д.И.: Сравнительное исследование действия аппликации кофеина в разной концентрации в изолированном препарате виноградной улитки (стенд.)

Канакотина И.Б., Тагирова Р.Р.: Выработка обстановочного односессионного рефлекса у виноградной улитки (стенд.)

Муранова Л.Н.: Исследование влияния предшественника дофамина L-DOPA на выработку условного оборонительного рефлекса у *Helix lucorum* (стенд.)

Тагирова Р.Р., Гайнутдинова Т.Х.: Исследование эффектов вариаций уровня внутриклеточного кальция у улиток после ассоциативного обучения при воздействиях на аденилатциклазную систему (стенд.)

Первая городская студенческая конференция “Междисциплинарные исследования в области естественных наук”, 29 апреля 2008, Казань

Габидуллин Д.Д.: Разработка синтезатора частот для магнитно-резонансного томографа (стенд.)

Гафиятуллин Н.М.: Устройство для МР-томографа, позволяющее получать изображения наклонных слоёв (стенд.)

IV съезд Российского общества биохимиков и молекулярных биологов с международным участием, 11–15 мая 2008, Новосибирск

Гурьянов О.П., Ибрагимова Н.Н., Гнездилов О.И., Горшкова Т.А.: Выделение прочно связанных с целлюлозой матричных полисахаридов из клеточной стенки волокна льна (стенд.)

Чечёткин И.Р., Ярин А.Ю., Блуфард А.С., Гнездилов О.И., Гречкин А.Н.: Обнаружение активности дивинилэфирсинтазы в листьях льна (стенд.)

Семинар “Проблемы моделирования и динамики сложных междисциплинарных систем. Нанонаука и технология: фундаментальные научные и прикладные аспекты”, 14 мая 2008, Казанский государственный технический университет им. А. Н. Туполева, Казань

Бухараев А.А., Чукланов А.П., Зиганшина С.А., Бородин П.А., Нургазизов Н.И., Шамсетдинова Л.И.: Наночастицы металлов с электрокаталитическими свойствами (устн.)

Соловаров Н.К.: Динамика квантовой когерентности в моделях трёхуровневых атомов (устн.)

XI Всероссийская научная школа-семинар “Волновые явления в неоднородных средах” (Волны-2008), 26–31 мая 2008, Звенигород

Петрушкин С.В.: Лазерное охлаждение твёрдых тел (приглашён.)

Власова Д.Д., Калачёв А.А.: Оптимальные условия наблюдения сигналов долгоживущего фотонного эха в примесных нанокристаллах (устн.)

Калинкин А.А., Калачёв А.А., Калашников Д.А., Шкаликов А.В., Самарцев В.В.: Бифотонная спектроскопия примесных кристаллов (устн.)

Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В., Самарцев В.В.: Исследование сверхбыстрой фазовой релаксации в примесном полиметилметакрилате методом некогерентного эха с фемтосекундным временным разрешением (устн.)

Самарцев В.В., Шегеда А.М., Шкаликов А.В., Латыпов И.З.: Фотонное эхо в корунде, легированном изотопом “хром-53” (устн.)

Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Сафиуллин Г.М., Никифоров В.Г., Лобков В.С.: Контроль вращательной динамики молекул диметилформамида и дихлорбензола (устн.)

XXII Российская конференция по электронной микроскопии (ЭМ’2008) и Школа молодых учёных “Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов”, 2–6 июня 2008, Черноголовка

Бухараев А.А.: Сканирующая зондовая микроскопия поверхности нанокатализаторов (приглашён.)

Зиганшина С.А., Бухараев А.А., Бородин П.А., Шамсетдинова Л.И., Чукланов А.П.: Сканирующая зондовая микроскопия наночастиц кобальта, обладающая каталитическими свойствами (устн.)

III Троицкая конференция “Медицинская физика и инновации в медицине”, 3–6 июня 2008, Троицк

Стрелков Н.С., Поздеев В.В., Кирьянов Н.А., Яковенко О.В., Максимов П.Н., Рыбин Д.С., Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н., Ефремов Ю.Я., Шарафутдинова Д.Р., Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г.: Нанодисперсная форма кальция глюконата: биохимическая совместимость и терапевтическая эффективность при лечении заболеваний, связанных с обменом кальция в организме (устн.)

- Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Коньгин Г.Н., Рыбин Д.С., Жеглов Е.П.: Исследование механоактивированного глюконата кальция методами ЭПР- и ИК-спектроскопии (стенд.)
- Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Моисеев В.Н., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П.: Мониторинг состояния онкологических больных методом ЭПР (стенд.)

XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС- XVIII), 9–14 июня 2008, Санкт-Петербург

- Мамин Р.Ф.: Уникальные магнитоэлектрические свойства и полярные состояния в манганитах (устн.)
- Мамин Р.Ф., Кабанов В.В., Бдикин И.К., Мигачёв С.А., Михайлович Д., Скле Ю., Холкин А.Л., Юсупов Р.В.: Зарядовое и фазовое разделение и создание локализованных поляронных состояний в манганитах (стенд.)

XIV симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 15–21 июня 2008, Челябинск

- Никифоров В.Г., Лобков В.С.: Фемтосекундная либрационная динамика бензонитрила и ортодихлорбензола в жидкости (устн.)
- Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Галявиев И.Г., Лобков В.С., Джабаров В.И., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.: Внутримолекулярный межлигандный перенос энергии в мезогенном аддукте европия(III) (стенд.)

6 Сибирский физиологический съезд, 25–27 июня 2008, Барнаул

- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Муранова Л.Н., Силантьева Д.И., Тагирова Р.Р.: Эффекты изменения содержания внутриклеточных ионов кальция и действия на фосфодиэстеразы при ассоциативном обучении у виноградной улитки (устн.)
- Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Силантьева Д.И.: Влияние различных концентраций ионов Ca^{2+} на электрические характеристики командных нейронов интактных, обученных и сенситизированных улиток (стенд.)
- Гайнутдинова Т.Х., Муранова Л.Н., Залкеева И.В., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л.: Оксид азота и долгосрочная сенситизация у виноградной улитки: эффекты донора оксида азота нитроглицерина и блокатора NO-синтазы L-NAME (стенд.)
- Муранова Л.Н., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л.: Сравнительное исследование влияния нейрорептика галоперидола, предшественника дофамина L-DOPA и нейротоксического аналога 6-OHDA, на выработку условного оборонительного рефлекса у *Helix lucorum* (стенд.)
- Тагирова Р.Р., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Совместное влияние уровня внутриклеточного кальция и аденилатциклазной сигнальной

системы на электрические характеристики командных нейронов после ассоциативного обучения (стенд.)

Тимошенко А.Х., Яфарова Г.Г., Юртаева С.В., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Июдин В.С., Муранова Л.Н., Гайнутдинов Х.Л.: Эффекты антител к Ca^{2+} -связывающему белку S100 на содержание оксида азота в тканях виноградной улитки при долгосрочной сенситизации (стенд.)

XV Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем” (Яльчик-2008), 30 июня–4 июля 2008, Йошкар-Ола

- Чукланов А.П., Бухараев А.А.: СЗМ-метрология планарных структур с наночастицами (устн.)
- Журавлёва П.С., Фролова Е.Н., Вишневская Г.П.: Исследование комплексов гадолиния (III) в карбоксильных ионитах разных марок (стенд.)
- Клековкина В.В., Аминова Р.М., Савостина Л.И.: Исследование механизма и динамических процессов химических превращений триметилфосфорина с CS_2 (стенд.)
- Мингалиева Л.В., Воронкова В.К., Галеев Р.Т., Мельник С., Продиус Д., Туртэ К.И.: Анализ природы обменного взаимодействия между ионами неодима в $\{[\text{Nd}_2(\alpha\text{-Fur})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (стенд.)
- Обычный А.А., Июдин В.С., Салихов К.М.: Применение времязрешённого ЭПР для исследования поляризации электронных спинов в смешанных растворах фуллеренов со стабильными радикалами (стенд.)
- Чукланов А.П., Зиганшина С.А., Шамсетдинова Л.И., Бухараев А.А.: Наночастицы никеля, полученные электрохимическим методом (стенд.)
- Чукланов А.П., Зиганшина С.А., Шамсетдинова Л.И., Нургазизов Н.И., Бородин П.А., Бухараев А.А.: Каталитические наночастицы кобальта, полученные напылением в сверхвысоком вакууме (стенд.)

Российское совещание “Актуальные проблемы полупроводниковой фотоелектроники” (Фотоника-2008), 19–23 августа 2008, Новосибирск

- Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Крыжков Д.И., Ивлев Г.Д., Гайдук П.И.: Наноимпульсное воздействие лазерного/ионного пучка на слой Si:Er^+ (устн.)

XX симпозиум “Современная химическая физика”, 15–26 сентября 2008, Туансе

- Савостина Л.И., Аминова Р.М.: О влиянии F-, Cl-, Br-производных ацетальдегидов на механизм реакций с фосфитами на основе метода функционала плотности (стенд.)

Всероссийская научно-практическая конференция “Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий”, 22–24 сентября 2008, Астрахань

- Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М., Куковицкий Е.Ф.: Углеродные наноструктурные материалы для водородной энергетики (устн.)

Юртаева С.В., Мельников Е.А., Родионов А.А., Сахарова А.О.: Регистрация ферритина, накапливающегося в опухолях методом ЭПР-спектроскопии (устн.)

IX Всероссийская научно-теоретическая конференция “Физиологические механизмы адаптации растущего организма”, 3–5 октября 2008, Яльчик

Гайнутдинов Х.Л.: Роль оксида азота в адаптации к стрессовым нагрузкам гипокинезии и десимпатизации у крыс и долговременной сенситизации у улитки (устн.)

Гайнутдинова Т.Х.: Реконсолидация долговременной контекстуальной памяти у улитки при напоминании (устн.)

Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Юртаева С.В., Гайнутдинова Т.Х., Июдин В.С., Муранова Л.Н., Тимошенко А.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние антител к Ca^{2+} -связывающему белку S100 на уровень продукции оксида азота в тканях виноградной улитки при долговременной сенситизации (стенд.)

Головченко А.Н., Муранова Л.Н.: Влияние предшественника дофамина L-DOPA на процесс формирования долговременной сенситизации *Helix lucorum* (стенд.)

Канакотина И.Б., Андрианов В.В., Тагирова Р.Р.: Выработка обстановочного рефлекса у виноградной улитки: односеансное обучение (стенд.)

Муранова Л.Н., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Электрофизиологическое исследование влияния оксида азота на процесс формирования долговременной сенситизации у *Helix lucorum* (стенд.)

Силантьева Д.И., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Электрофизиологическое исследование роли внутриклеточного кальция в проявлении эффектов антител к кальций-связывающему белку S100 у обученных улиток (стенд.)

Тагирова Р.Р., Андрианов В.В., Гайнутдинова Т.Х., Гайнутдинов Х.Л.: Совместное влияние уровня внутриклеточного кальция и аденилатциклазной сигнальной системы на электрические характеристики командных нейронов после ассоциативного обучения (стенд.)

Тимошенко А.Х., Тагирова Р.Р., Салимзянова Ю.Г., Гайнутдинов Х.Л., Штарк М.Б., Эпштейн О.И.: Эффект серотонина на протекторное действие антител к кальций-связывающему белку S100 на выработку долговременной сенситизации у виноградной улитки (стенд.)

Чиглинцев В.М., Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Юртаева С.В., Гильмутдинова Р.И., Ситдилов Ф.Г., Гайнутдинов Х.Л.: Определение содержания количества NO методом ЭПР-спектроскопии в ткани сердца гипокинезированных крыс в постнатальном онтогенезе (стенд.)

Чиглинцев В.М., Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Юртаева С.В., Июдин В.С., Гильмутдинова Р.И., Ситдилов Ф.Г., Гайнутдинов Х.Л.: Определение содержания NO в ткани сердца растущих десимпатизированных крыс (стенд.)

XIV Всероссийская конференция “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, 5–11 октября 2008, Краснодар

Лисин В.Н., Шегеда А.М., Шестаков А.В.: Фото-фононная спектроскопия лазерных кристаллов YAG:Nd^{3+} (устн.)

VIII научная конференция молодых учёных, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”, 28–29 октября 2008, Казань

Каримуллин К.Р.: Спектроскопия ультракоротких релаксационных процессов методом некогерентного фотонного эха (стенд.)

II Всероссийская конференция “Физические и физико-химические основы ионной имплантации” (ФФХОИИ-2008), 28–31 октября 2008, Казань

Рамеев Б.З., Хайбуллин Р.И., Файзрахманов И.А., Тагиров Л.Р., Гюлер С., Акдоган Н., Нефёдов А., Цабель Х.: Магниторезонансные исследования диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами кобальта (планарн.)

Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Крыжков Д.И., Ивлев Г.Д., Гайдук П.И.: Импульсная обработка кремния, имплантированного ионами эрбия (устн.)

Баязитов Р.М.: Модификация имплантированных полупроводников импульсными пучками излучений (устн.)

Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Жихарев В.А.: Влияние магнитного поля на формирование наноструктур при ионно-лучевом синтезе (устн.)

Mikhailov F.A., Kazan S., Onan A.G., Gatiyatova Ju.I., Valeev V.F., Khaibullin R.I.: Ferromagnetic behaviour in Fe implanted SrTiO_3 perovskite crystal (oral)

Степанов А.Л., Файзрахманов И.А.: Ионный синтез металлических наночастиц в диэлектриках (устн.)

Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Тагиров Л.Р.: Исследование роли кислородных вакансий в ферромагнетизме имплантированного кобальтом диоксида титана (TiO_2) (устн.)

Абдуллина Р.Р., Базаров В.В., Гатиятова Ю.И., Нуждин В.И., Осин Ю.Н., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И.: Исследование микроструктуры, оптических и магнитных свойств эпитаксиальных плёнок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами никеля (стенд.)

Ачкеев А.А., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р.: Решение задачи о диффузии импланта в процессе ионно-лучевого синтеза ферромагнитных полупроводников на основе диоксида титана (стенд.)

Базаров В.В., Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Осин Ю.Н., Сулейманов Н.М., Хантимеров С.М., Файзрахманов И.А.: Исследование каталитических свойств германия, имплантированного ионами кобальта (стенд.)

Базаров В.В., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Валеев В.Ф., Нуждин В.Н., Файзрахманов И.А.: Электрические

- свойства диоксида титана (TiO_2), имплантированного ионами кобальта и аргона (стенд.)
- Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Валеев В.Ф., Шустов В.А., Галкин Н.Г., Чусовитин Е.А., Горошко Д.Л.: Формирование заглублённых силицидных слоёв методами ионной имплантации и молекулярно-лучевой эпиксии (стенд.)
- Гатиятова Ю.И., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Гатиятов Р.Г., Ибрагимов Ш.З., Файзрахманов И.А., Тагиров Л.Р.: Магнитные свойства монокристаллических пластинок титаната стронция (SrTiO_3), имплантированных ионами кобальта (стенд.)
- Захаров М.В., Курбатова Н.В., Гайнутдинов М.Ф., Фаттахов Я.В.: Комбинационное рассеяние света структур “кремний на сапфире” при импульсных световых воздействиях (стенд.)
- Нурутдинов Р.М., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Шустов В.А., Новиков Г.А.: Формирование слоёв дисилицида железа при импульсной обработке плёнок железа, осаждённых на кремний магнетронным распылением (стенд.)
- Хайбуллин Р.И., Рамеев Б.З., Абдуллина Р.Р., Валеев В.Ф., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Ибрагимов Ш.З., Тагиров Л.Р.: Ферромагнетизм в монокристаллическом оксиде цинка (ZnO), имплантированном ионами кобальта (стенд.)

XII школа молодых учёных “Актуальные проблемы физики”, 23–26 ноября 2008, Звенигород

Конов А.Б.: ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в приложении к исследованию лиотропных жидкокристаллических систем (устн.)

Всероссийская конференция с международным участием “Механизмы нервных и нейроэндокринных регуляций”, 24–26 ноября 2008, Москва

Гайнутдинов Х.Л., Ситдилов Ф.Г., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Юртаева С.В., Чиглинцев В.М., Каримов Ф.К., Гильмутдинова Р.И., Июдин В.С., Муранова Л.Н.: Исследование динамики оксида азота в сердце интактных, десимпатизированных и гипокинезированных крыс в ходе онтогенеза методом ЭПР-спектроскопии (стенд.)

Гайнутдинова Т.Х., Андрианов В.В., Канакотина И.Б., Тагирова Р.Р., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние предшественника серотонина 5-окситриптофана и его нейротоксических аналогов 5,6- и 5,7-дигидрокси-триптамина на электрофизиологические параметры командных нейронов виноградной улитки при обучении (стенд.)

Межвузовская конференция “Нанотехнологии в онкологии 2008”, 6 декабря 2008, Москва

Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Петухов В.Ю., Жеглов Е.П., Моисеев В.Н., Хардина Н.Б.: Предоперационный ЭПР-мониторинг онкоурологических больных (стенд.)

Гости института

- Айххофф Барбара, доктор, фирма Брукер БиоСпин, Райнштеттен, Германия (участие в международной конференции)
- Айххофф Уве, доктор, фирма Брукер БиоСпин, Райнштеттен, Германия (участие в международной конференции)
- Акташ Бекир, профессор, Институт технологии Гебзе, Гебзе, Турция (совместные исследования)
- Аугустиныяк-Яблоков Мария, доктор, Институт молекулярной физики ПАН, Познань, Польша (совместные исследования)
- Батт Нур Мохаммад, профессор, член Исламской международной академии наук, председатель научного фонда Пакистана, Исламабад, Пакистан (знакомство с институтом)
- Бен Лахдар Зохра, профессор, член Исламской международной академии наук, Университет Туниса, Тунис, Тунис (знакомство с институтом)
- Бюхнер Бернд, доктор, директор Института Лейбница по физике твёрдого тела и материаловедения, Дрезден, Германия (совместные исследования)
- Возмедиано Мария, доктор, Институт материаловедения Мадрида, Мадрид, Испания (знакомство с институтом и выступление на семинаре)
- Гафуров Марат, доктор, Франкфуртский университет им. И. В. Гёте, Франкфурт-на-Майне, Германия (участие в международной конференции)
- Гешайт Георг, профессор, Технологический университет Граца, Грац, Австрия (участие в международной конференции)
- Зёнлен Стивен, редактор издательства Шпрингер, Вена, Австрия (участие в международной конференции)
- Коте Герд, профессор, Университет Фрайбурга, Фрайбург, Германия (участие в международной конференции)

- Куполи Эдуард, директор Центра нанотехнологий государственного Университета штата Нью-Йорк, Олбани, США (знакомство с институтом)
- Лебедева Наталия, Чэпел Хилл, США (участие в международной конференции)
- Меринг Михаэль, профессор, Университет Штутгарта, Штутгарт, Германия (участие в международной конференции)
- Меринг Сабина, Штутгарт, Германия (участие в международной конференции)
- Приснер Томас, профессор, Франкфуртский университет им. И. В. Гёте, Франкфурт-на-Майне, Германия (участие в международной конференции)
- Форбс Малькольм, доктор, Университет Северной Каролины, Чэпел Хилл, США (участие в международной конференции)
- Элтер Джон, директор лаборатории по устойчивому развитию и нанотехнологиям в топливной промышленности Центра нанотехнологий государственного Университета штата Нью-Йорк, Олбани, США (знакомство с институтом)
- Яблоков Юрий Васильевич, профессор, Институт молекулярной физики ПАН, Познань, Польша (совместные исследования)
- Ацаркин Вадим Александрович, профессор, Учреждение Российской академии наук Институт радиотехники и электроники РАН, Москва (оппонирование диссертации)
- Багрянская Елена Григорьевна, профессор, Учреждение Российской академии наук Институт “Международный томографический центр” СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Галкин Николай Геннадьевич, профессор, Учреждение Российской академии наук Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток (совместные исследования)
- Губайдуллин Дамир Анварович, член-корр. РАН, директор Учреждения Российской академии наук Института механики и машиностроения Казанского научного центра РАН, Казань
- Жидомиров Георгий Михайлович, профессор, академик РАЕН, Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск (оппонирование диссертации)
- Завойская Наталья Евгеньевна, научный сотрудник, РНЦ “Курчатовский институт”, Москва (участие в международной конференции)
- Ибрагимов Олег Евгеньевич, директор по инновациям ОАО “Инновационно-производственного технопарка “Идея”, Казань (знакомство с институтом)
- Камиллов Ибрагимхан Камиллович, член-корр. РАН, председатель Президиума Дагестанского научного центра РАН, директор Учреждения Российской академии наук Института физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала (обмен опытом)
- Климов Василий Васильевич, профессор, Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва (участие в международной молодёжной научной школе)
- Маймистов Андрей Иванович, профессор, Московский инженерно-физический институт, Москва (участие в международной молодёжной научной школе)
- Мартыанов Олег Николаевич, к.ф.-м.н., Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск (представление докторской диссертации)
- Першин Сергей Михайлович, д.ф.-м.н., Учреждение Российской академии наук Научный центр волновых исследований РАН, Москва (участие в семинаре)
- Сазонов Сергей Владимирович, профессор, РНЦ “Курчатовский институт”, Москва (участие в международной молодёжной научной школе)
- Синяшин Олег Герольдович, академик, председатель Учреждения Российской академии наук Казанского научного центра РАН, Казань
- Стинский Герман Владимирович, к.т.н., главный учёный секретарь Президиума Казанского научного центра РАН, Казань
- Сухоруков Анатолий Петрович, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва (участие в международной молодёжной научной школе)
- Фёдоров Михаил Владимирович, профессор, Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва (участие в международной молодёжной научной школе)
- Шляников Валерий Николаевич, профессор, директор Учреждения Российской академии наук Исследовательского центра проблем энергетики (Академэнерго) РАН, Казань
- Шувалов Владимир Анатольевич, академик, Учреждение Российской академии наук Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино (чтение лекции)
- Яруллин Рафинат Саматович, к.т.н., генеральный директор ОАО “Татнефтехиминвест-холдинг”, Казань (знакомство с институтом)

ФИЗТЕХПРЕСС
2009

ISBN 978-5-94469-020-3