

**СЕКЦИЯ 5**  
**“СПЕКТРОСКОПИЯ, ДИАГНОСТИКА И ЗОНДИРОВАНИЕ”**

НОВЫЙ АСПЕКТ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОСИНТЕЗА А.М. Баулин .....	2
РЕЗОНАНСНАЯ БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ СВЧ ДИАГНОСТИКА НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД А.В. Костров, А.И. Смирнов, А.В. Стриковский, Д.В. Янин.....	5
РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ МЕЗОСФЕРНОГО ОЗОНА НА МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛНАХ А.Н. Игнатъев, Е.П. Кропоткина, Ю.А. Пирогов, С.Б. Розанов, С.В. Соломонов .....	7
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ BST ПЛЕНОК С.Н. Мигунов, К.С. Блюменталь, А.А. Волков.....	10
ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНОГО МАСС – ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО ДАТЧИКА ДЛЯ КОНКРЕТНОЙ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ Ю.К. Алешин, О.С. Соколова, А.А. Кудринский .....	13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ В.И. Белотелов, G. Carotenuto, G. Pere, А.К. Звездин .....	15

## НОВЫЙ АСПЕКТ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОСИНТЕЗА

А.М. Баулин

При поглощении света в реакционных центрах  $P_{700}$  фотосистемы 1 (ФС1) появляются неспаренные электроны, что дает возможность применять ЭПР-спектроскопию для изучения процессов фотосинтеза. Наблюдения ведутся за первой производной сигнала ЭПР от ФС1, чтобы повысить отношение сигнал/шум. Смена типов освещения позволяет наблюдать кинетику, обусловленную взаимодействием переносчиков цепи электронного транспорта (см. рис.1). В настоящий момент общая картина биохимических реакций светозависимых и темновых стадий фотосинтеза, а также общая структура хлоропластов (энергопреобразующих органелл) и их компонентов известна. Однако не выяснены подробности регуляторных процессов, происходящие в хлоропластах.

Наша работа была посвящена изучению процессов перераспределения света в хлоропластах высших растений. Известно, что основной механизм перераспределения света -- миграция дополнительной антенны фотосистемы 2 (ФС2), полипептидного комплекса ЛНСРII, из гранальной в стромальную область тилакоидов. Однако не до конца ясно, присоединяется ли она там к ФС1? Их контакт должен вызвать увеличение скорости потока электронов через реакционный центр ФС1. Флуоресцентные измерения различных исследователей показали увеличение скорости от нулевого до ее ускорения на 8--15%. Поэтому проблема до сих пор актуальна.

Применение методов ЭПР, не разрушающих лист, обычно дает эффект (разницу между значениями, описывающими исследуемое и контрольное состояния) в 10—30%. При этом относительная ошибка составляет 7—10%, очевидно, что затруднительно использовать такие методы для процессов, вклад которых в изменение потока электронов по электронно-транспортной цепи хлоропластов мал. Такими являются циклический транспорт и перераспределение света при фотосинтезе. Несмотря на небольшой вклад в кинетику сигнала ЭПР от ФС1, они оказывают большое влияние на состояние хлоропластов, а значит и функционирование всего растения в целом [1]. Поэтому нами была поставлена задача найти способы повышения чувствительности метода ЭПР, чтобы он дал возможность исследовать вклад таких факторов, как перераспределение света.

Для исследования применялся прибор ЭПР Varian E-4. На предварительном этапе было показано, что для китайской розы (на которой проводился эксперимент) оптимальное время темновой и световой адаптации -- 20 мин и 2 мин соответственно. При дальнейшем увеличении этих периодов не наблюдается качественного изменения характера кинетик концентрации окисленных центров  $P_{700}$ . Хотя метод ЭПР напрямую дает информацию только о состоянии ФС1, но его применение для исследования процессов перераспределения света, затрагивающих и другие компоненты хлоропластов,

обосновано. В работах [2,3] было показано, что по кинетикам окислительно-восстановительных превращений реакционных центров ФС1 ( $P_{700}$ ) можно судить не только о состоянии ФС1, но и о процессах, происходящих в ФС2 (скорость выделение кислорода и др.). Для исследования процессов перераспределения света, при которых изменяются характеристики электронного транспорта через ФС2 и ФС1 был проведен анализ, чтобы выбрать те параметры кинетики, которые наилучшим образом коррелируют с изменением скорости потока электронов через  $P_{700}$  именно за счет перераспределения света, а не происходящих параллельно изменений в циклическом транспорте и цикле Кальвина.

По результатам математического моделирования и экспериментального перебора параметров кинетики показано, что наиболее чувствительным к изменениям условий световой адаптации является тангенс наклона участка роста кривой сигнала ЭПР от ФС1, индуцированный освещением дальним красным светом, возбуждающим только ФС1. Отношение тангенсов наклона кривых возникающих после световой и после темновой адаптации для краткости обозначено параметром  $\gamma$ . Также ранее были получены концентрации инфильтрируемых веществ, минимально влияющие на внутреннюю структуру листа, не вызывающие осмотического шока. Так раствор метилвиологена (с добавлением 0,2 М хлорида натрия) шунтирует цикл Кальвина, поэтому кинетика определяется такими процессами, как перераспределение света.

Первоначально спектры, получаемые на приборе ЭПР Varian E-4, оцифровывали, затем обрабатывали данных «полуавтоматически»: выбирался участок кривой кинетики значений сигнала ЭПР от ФС1 и стандартными средствами программного пакета Origin проводилась линейная аппроксимация данного участка. Такой подход подтвердил, что параметр  $\gamma$  действительно более чувствителен к предыстории освещения листа более чем на 30% по сравнению с отношением стационарных концентраций, определяемым ранее. Однако относительная ошибка составляла более 10%.

Чтобы полностью исключить артефакты измерения была разработано ПО, автоматически обрабатывающая кривые кинетики изменения сигнала ЭПР. Это позволило, впервые показать существование прямолинейного участка роста на кинетиках окислительно-восстановительных превращений центров  $P_{700}$ . (Показано, что можно выделить участки, которые аппроксимируются прямой с коэффициентом корреляции до 0,99). (См. рис.2.)

Показано, что соотношение тангенса наклона линейного участка кривой после световой адаптации увеличивается в 1,9 раза по сравнению с аналогичным показателем после темновой адаптации в контрольных образцах. (Т.е.  $\gamma=1,9$ ). Этот параметр в 1,5 раза чувствительнее, чем применяемые ранее.

Инфильтрация в лист метилвиологена (на рисунке обозначен как MV) как медиатора переноса электронов на кислород, фторида натрия (NaF) как ингибитора процессов перераспределения света и хлорида натрия (NaCl), стабилизовавшего осмотическое давление инфильтрируемого раствора, дало возможность нивелировать влияние таких факторов как цикл Кальвина, и выделить изменения, вызванные только процессами перераспределения света.

Для высших растений в условиях *in situ* показано, что при неизменной скорости оттока электронов с акцепторной части ФС1, после световой адаптации скорость окисления центров P<sub>700</sub> увеличивалась на 14% ( $\gamma=1,14\pm0,07$ ) (рис.3). Этот факт находится в согласии с литературными данными о 8--15% увеличении потока электронов через реакционный центр ФС1 при присоединении ЛНСРП в условиях *in vitro*. Сопоставив  $\gamma$  с размерами антенны, можно говорить об увеличении антенны ФС1 после световой адаптации на  $14\%\pm7\%$ , что хорошо согласуется в пределах стандартного отклонения с биохимическими исследованиями, показывающими 10% увеличение антенны ФС1 высших растений за счет присоединения ЛНСРП. Однако последние требовали препарирования образца, а наш метод не требует разрушения хлоропластов, что позволяет следить за процессами фотосинтеза в динамике.

Проведенные эксперименты позволяют говорить о применении параметра  $\gamma$  для наблюдения за светозависимой регуляцией. В частности найден новый независимый метод наблюдения за состоянием фотосинтеза, сравнительно простой, чувствительный и позволяющий не разрушать клеточную структуру листьев.

1. P. Joliot, A. Joliot // PNAS. 2002. V. 99. № 15. P. 10209.
2. В.А. Караваев, Т.Е. Кренделева, Г.П. Кукарских, А.М. Баулин, И.Б. Полякова, А.Н. Тихонов // Биофизика. 2001. Т. 46. В. 2. С. 303.
3. В.А. Караваев, А.М. Баулин, Т.В. Гордиенко, С.А. Давыдьков, А.Н. Тихонов // Физиология растений. 2000. Т. 48. № 1. С. 47.

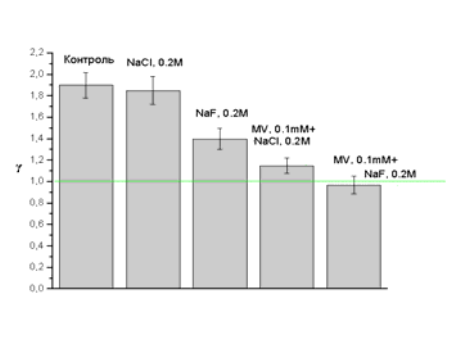
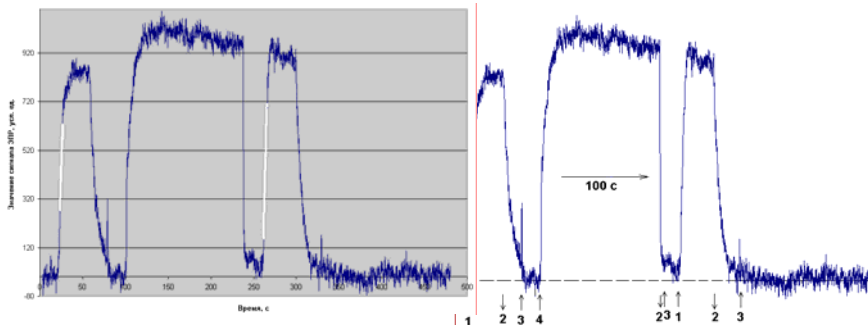


Рис. 1. Кинетика сигнала ЭПР листа китайской розы. 1 - включение дальнего красного света; 2 - выключение света; 3 - вспышка; 4 - включение белого света.

Рис. 2. Внешний вид программы, обрабатывающей кинетику сигнала ЭПР. Белым выделены прямолинейные участки.

Рис. 3. Параметр  $\gamma$  в нативном листе, а также листьях, инфильтрованных растворами NaCl, NaF, метилвиологена с NaCl и метилвиологена с NaF.

РЕЗОНАНСНАЯ БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ СВЧ ДИАГНОСТИКА  
НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

А.В. Костров, А.И. Смирнов, А.В. Стриковский, Д.В. Янин

В настоящей работе предлагается метод ближнепольной СВЧ диагностики неоднородных сред с помощью резонансного зонда, выполненного на отрезке двухпроводной линии. Этот метод основан на изучении характеристик резонансной кривой измерительной системы в зависимости от параметров зонда и его положения относительно изучаемого объекта.

Работа состоит из двух частей. В первой рассматривается теория используемых измерительных датчиков. На искусственно созданных неоднородностях демонстрируются их возможности. В качестве медицинского приложения проводятся исследования электрических характеристик кожи, поражённой одним из наиболее распространённых кожных заболеваний – псориазом. Во второй части изучаются особенности диагностики нестационарных объектов, в частности низкочастотных флуктуаций концентрации плазмы.

Измерительные датчики представляют собой СВЧ-резонатор в виде отрезка двухпроводной линии, выполненный из медного провода диаметром 0,8мм. Расстояние между проводами резонатора  $d=5$ мм. Возбуждение резонатора и приём его отклика осуществлялся с помощью петель магнитной связи диаметром 10мм. Собственные частоты датчиков равнялись 860МГц. Добротности резонансных систем с четвертьволновым и полуволновым резонаторами соответственно равны 150 и 200. Взаимодействие датчика с исследуемым объектом осуществлялось измерительной частью резонатора, представляющей собой участок двухпроводной линии длиной 10мм.

В работе проведён теоретический анализ поведения резонансной характеристики измерительных зондов при исследовании неоднородных сред. Решение системы телеграфных уравнений методом последовательных приближений позволяет получить явный вид для резонансной кривой. Величина сдвига резонансной частоты и амплитуда в максимуме определяется одним комплексным параметром, который находится из решения электростатической задачи нахождения погонной ёмкости двухпроводной линии, контактирующей с неоднородной средой. В общем случае задача нахождения параметра решается численно, однако для простых ситуаций, таких как однородное полупространство и кусочно-однородная среда можно получить аналитические выражения.

Продемонстрирована возможность определения размеров и диэлектрической проницаемости неоднородностей.

Совместно с научно-исследовательским институтом кожно-венерологических заболеваний (г. Нижний Новгород) проводились исследования электрических характеристик кожи поражённой псориазом,

одним из наиболее распространённых дерматозов. Установлено, что диэлектрическая проницаемость и проводимость тканей в области псориаза меньше чем у здоровой кожи. По мере выздоровления характеристики больной кожи приближаются к характеристикам здоровой. Показана возможность контроля ремиссии (заживления) заболевания при помощи измерительных датчиков в случаях, когда это нельзя сделать визуально.

На экспериментальной установке "Крот", представляющей собой вакуумную камеру диаметром 3м и длиной 10м, исследовались низкочастотные флуктуаций концентрации плазмы. Измерения проводились при помощи миниатюрного резонатора в виде четвертьволнового отрезка двухпроводной линии (СВЧ-зонд). Собственная частота резонатора в вакууме равна 8ГГц, добротность примерно 100. Изменение диэлектрической проницаемости плазмы, обусловленное низкочастотными колебаниями электронной плотности, приводит к амплитудной модуляции резонансной кривой зонда на частоте возмущений. Метод позволяет регистрировать флуктуаций плазменной концентрации  $\delta n/n \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ .

Таким образом, в данной работе продемонстрированы возможности ближнепольной методики и перспективность использования измерительных систем на базе резонатора в виде отрезка двухпроводной линии для диагностики неоднородных сред, в частности диагностики патологий биологических объектов и измерения низкочастотных флуктуаций концентрации плазмы.

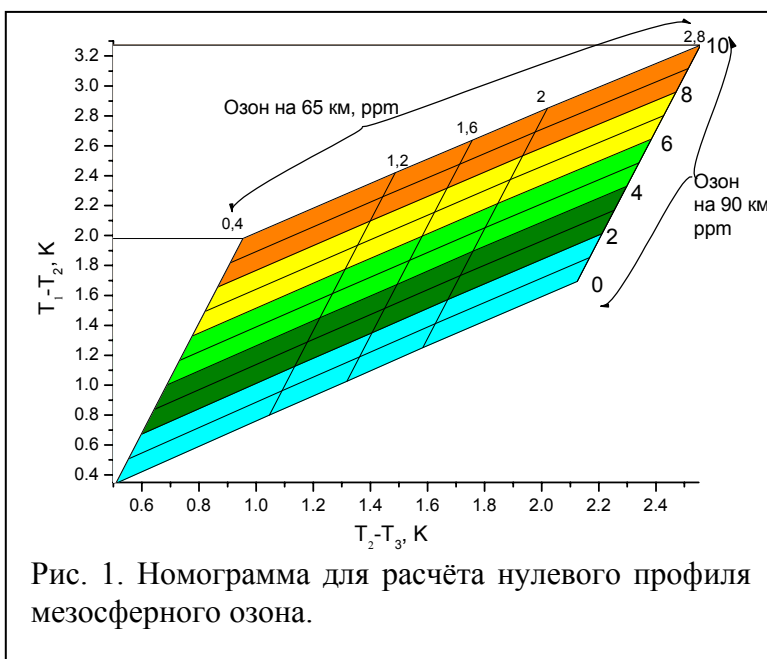
1. *И.Г. Кондратьев, А.В. Костров, А.И. Смирнов, А.В. Стриковский, А.В. Шашурин* // Физика плазмы. 2002. Т. 28. № 11. С. 977.
2. *R.L. Stenzel* // Rev. Sci. Instrum. 1976. V. 47. № 5. P. 603.
3. *А.В. Костров, А.В. Стриковский, А.В. Шашурин* // Препринт №513. Н.Новгород: ИПФ РАН, 1999.
4. *В.М. Федоров, И.В. Жиенков, А.Н. Ефремов* // ЖЭТФ. 1953. Т. 24. № 4. С. 466.
5. *А.А. Брандт*. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ МЕЗОСФЕРНОГО ОЗОНА  
НА МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛНАХ

А.Н. Игнатъев, Е.П. Кропоткина, Ю.А. Пирогов, С.Б. Розанов, С.В. Соломонов

Исследования озонного слоя Земли и аномальных явлений в нём являются одной из важнейших задач аэронауки, экологии и ряда смежных областей науки. Основная часть озона содержится в стратосфере, а максимум относительного содержания озона лежит на высоте около 35 км. В мезосфере и нижней термосфере происходят сложные фотохимические процессы, в которых важную роль играет озон. При переходе ото дня к ночи наблюдается значительное увеличение озона на высотах 60-70 и 90 км. Имеется относительно немного работ по исследованию дневного и ночного озона на этих высотах с помощью ракет [1,2] и спутников [3]. Наземное дистанционное зондирование на миллиметровых волнах открывает новые возможности по исследованию вертикального распределения озона (ВРО) в диапазоне высот от 15 до 95 км. В данной работе рассмотрена методика восстановления вертикального распределения мезосферного озона и приведены результаты исследований за последние шесть лет.

Спектрорадиометр ФИАН регистрирует с высоким частотным разрешением спектр собственного теплового излучения атмосферного озона в линии с центральной частотой 142,175 ГГц [4]. По зарегистрированному спектру решается обратная задача восстановления вертикального распределения озона с помощью алгоритма [5], в котором на каждом шаге применяется метод регуляризации Тихонова. При этом решение обратной задачи ищется в виде отклонения от некоторого ВРО, называемого нулевым профилем. Поскольку итерационный алгоритм восстановления ВРО на высотах выше 60 км сходится медленно (вследствие уменьшения зависимости ширины линии от высоты), важным становится правильный выбор нулевого профиля на этих высотах. Для построения нулевых профилей для высот 60-95 км был разработан номограммный метод. В



этом методе используется спектральная линия озона, зарегистрированная ночью и по которой в дальнейшем будет восстановлено ВРО в диапазоне высот от 15 до 95 км по методике [5]. Для построения нулевого профиля для высот 60-95 км используются яркостные температуры, полученные только в центре линии озона: в центральном канале и двух каналах, следующих за ним и отстоящих по частоте от центрального канала на 200 и 400 кГц. Обозначим приве-

дённную к внутропосферным условиям радиояркостьную температуру в центре озонной линии через  $T_1$ , в двух следующих каналах –  $T_2$  и  $T_3$ , соответственно. Номограмма, построенная по результатам интегрирования уравнения переноса и описывающая зависимость величин  $T_1 - T_2$  и  $T_2 - T_3$  от содержания озона на высотах 65 и 90 км, приведена на рис. 1. При её расчёте использовалась информация о положении и форме максимумов ночного ВРО на соответствующих высотах и минимуме содержания озона на 78 км [3]. Поскольку форма спектра мезосферного озона зависит от распределения температуры на высоте мезопаузы, такие номограммы были построены для различных значений температуры на высоте 87 км, которую получают из измерений инфракрасного излучения гидроксила. Номограмма на рис. 1 построена для температуры на высоте 87 км, равной 210 К. Для построения нулевого профиля мезосферного озона значения  $T_1 - T_2$  и  $T_2 - T_3$ , полученные из измеренного спектра, откладываются на осях номограммы, в соответствующих точках строятся перпендикуляры к осям и в точке пересечения перпендикуляров считываются найденные значения относительного содержания озона на высотах 65 и 90 км. Затем по этим значениям с учётом положения минимума содержания озона строятся нулевые профили озона с высотным разрешением 1 км и решается обратная задача по методике [5]. Был проведён ряд численных экспериментов восстановления ВРО по замкнутой схеме. Показано, что точность восстановления ВРО на высоте 90 км составляет  $\pm 1,5$  ppt (молекул на миллион), на высотах 60-70 км -  $\pm 0,3$  ppt при регистрации линии в течение 1 часа приёмником с шумовой температурой 1500 К и частотным разрешением 200 кГц вблизи центра линии.

По изложенной методике были обработаны спектры ночного мезосферного озона за холодные периоды последних шести лет. Было обнаружено, что содержание озона на высотах 60-70 км ночью испытывает межсуточные вариации

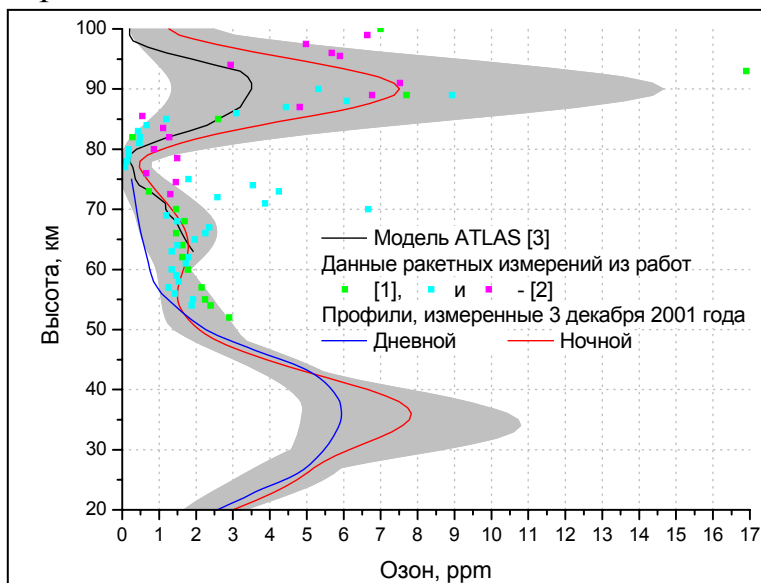


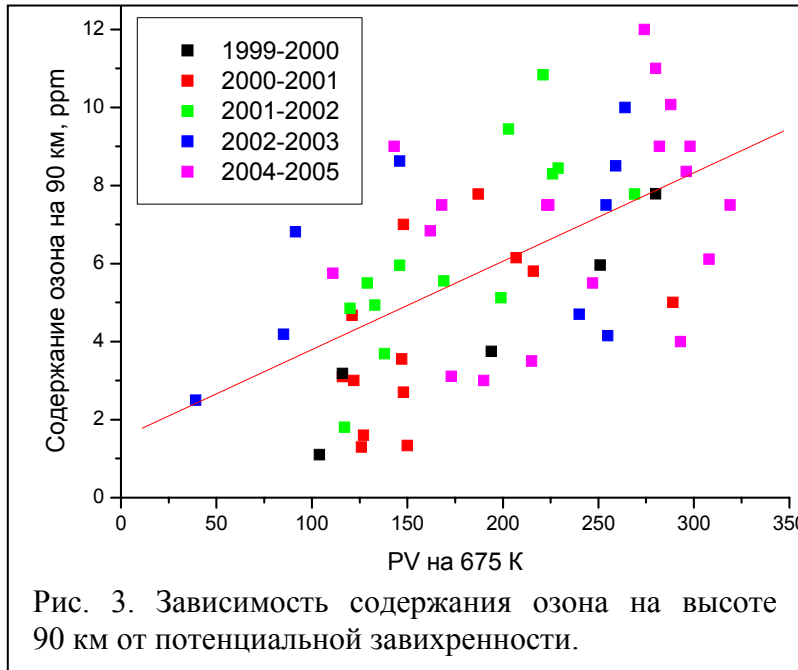
Рис. 2. Вариации мезосферного озона за холодные периоды 1999-2005 годов (серая область). Для сравнения представлены также данные других авторов.

амплитудой 2-3 раза, а на высоте 90 км изменяется от 1,5 до 14 ppt. На рис. 2 серым показана область, содержащая все восстановленные ВРО за холодные периоды 1999-2005 годов. Приведены также модельное ночное ВРО из [3] (модель ATLAS, чёрная линия) и данные ракетных измерений (цветные маркеры). В качестве примера суточных вариаций показаны также профили ВРО, измеренные днём и ночью 3 декабря 2001 года. На всех мезосферных высотах ночное содержание озона зна-



чительно превышает дневное вследствие интенсивного разрушения молекул озона днём под действием солнечного излучения [6]. Наблюдается согласие профилей мезосферного озона, полученных в ФИАН, с профилями, полученными с помощью спутникового зондирования [3] и ракетных измерений [1] и [2].

Как известно, страто-мезосферный циркумполярный циклон (полярный



вихрь) прослеживается до высот 100-110 км. Для определения характера влияния его динамики на содержание мезосферного озона использовался регрессионный анализ. На рисунке 3 маркерами показана зависимость измеренных значений содержания озона на высоте 90 км от потенциальной завихренности (PV) на уровне потенциальной температуры 675 К (что соответствует высоте около 25 км). Показана также регрессионная

прямая; коэффициент корреляции между вышеуказанными величинами равен  $0,6 \pm 0,1$ . Эта зависимость обнаруживает периодичность с периодом 2 года: в холодные периоды 1999-2000 и 2001-2002 годов (чёрные и зелёные маркеры на рис.3) коэффициент корреляции больше, чем в холодные периоды 2000-2001, 2002-2003 и 2004-2005. Это явление, по-видимому, связано с тем, что в холодные периоды 1999-2000 и 2001-2002 годов циркумполярный циклон был более глубоким, и контраст между содержанием мезосферного озона на высоте 90 км внутри полярного циклона и вне него был больше.

Работа поддержана грантами РФФИ №03-02-17436, НШ-1254.2003.2, Программой ОФН РАН «Проблемы радиофизики» и ФЦП "Интеграция" (проект № 316).

1. G. Vaughan // Nature. 1982. V. 296. P.133.
2. K.U. Grossman // Adv. Space. Res. 1987. V. 7. № 9. P. 95.
3. R.M. Bevilacqua et al. // Geop. Res. Lett. 1996. V. 23. № 17. P. 2317.
4. С.В. Соломонов, С.Б. Розанов, Е.П. Кропоткина, А.Н. Лукин // Радиотех. и электрон. 2000. Т. 45. № 12. С. 1519.
5. К.П. Гайкович, Е.П. Кропоткина, С.В. Соломонов // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 1999. Т. 35. № 1. С. 86.
6. M. Allen, J.I. Lunine, Y.L. Yung // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. № D3. P. 4841.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ BST ПЛЕНОК

С.Н. Мигунов, К.С. Блюменталь, А.А. Волков

Нанотехнология – бурно развивающееся научное направление, ориентированное на создание новой микроэлектроники. Научные исследования в этой области охватывают широкий диапазон проблем от фундаментальных физических, биологических и химических явлений до науки о наноразмерных материалах. В последние годы перспективной областью в этом новом направлении исследований стали гетероэпитаксиальные наноразмерные сегнетоэлектрические пленки ( $Ba_xSr_yTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $Pb_xZr_yTiO_3$  и т.д.) на различных подложках от металлов до диэлектриков ( $MgO$ ,  $LaAlO_3$  и т.д.) [1]. Эти устройства нового поколения во многом основаны на понимании особенностей сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных тонких пленках и новых явлениях, свойственных таким структурам.

Например, сейчас в стадии реализации находится создание высокоплотной энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти на наноразмерных перовскитах. Она приведет к замене традиционно используемых магнитных дисков на сегнетоэлектрические чипы с объемом памяти на порядки большим, чем в магнитных и лазерных дисках. В связи с созданием волоконной оптики, позволяющей передавать информацию на терабитных частотах, разработка высокоскоростных оптических модуляторов становится насущной проблемой систем связи. Последние эксперименты показали что, к примеру, модулятор на 30 ГГц, изготовленный на основе гетероэпитаксиальных сегнетоэлектрических структур BST, не имеет конкурентов в полупроводниковой технике. Еще одним перспективным направлением применения BST пленок является использование их при создании сканирующей отражательной фазированной антенной решетки (ФАР), которая в будущем заменит обычные радиолокационные антенны.

В нашем распоряжении были тонкопленочные образцы  $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$  (BST) на подложке из  $MgO$ . Используя бесконтактный способ измерения, мы получили спектры отражения (рис.1) на инфракрасном спектрометре Bruker и спектры пропускания на квазиоптическом субмиллиметровом спектрометре «Эпсилон». Спектры пропускания  $T(\nu)$  и отражения  $R(\nu)$

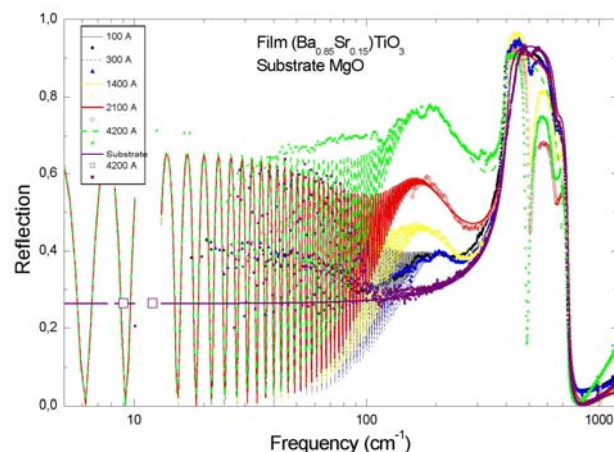


Рис. 1. ИК и СБММ Спектры отражения.

обрабатывались методом наименьших квадратов с применением соответствующих формул Френеля. Для описания поглощения за счет

молекулярных и решеточных резонансов использовалась модель Лорентциана (гармонического осциллятора), кривые Fit изображены на (рис.1) сплошными линиями. Подгонка расчетного спектра  $\text{Tr}(\nu)$  методом наименьших квадратов к экспериментальным кривым приводит к определению входящих в формулу параметров - действительной и мнимой частей показателя преломления  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ .

По ним далее можно рассчитать действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\nu)$ ,  $\epsilon''(\nu)$  и коэффициент отражения  $R(\nu)$  по формулам:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Таким образом, для диэлектрической проницаемости использовалось следующее выражение:

$$\epsilon'(\nu) = \epsilon'_{osc} + \epsilon'_{inf} \quad , \quad \text{где} \quad \epsilon'_{osc} = \sum_i \frac{f_i(\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2) + \gamma_i^2 \nu^2}$$

При описании линий поглощения моделями осцилляторов суммирование ведется по количеству наблюдаемых резонансных линий поглощения; при этом в формулах (1)  $\nu_i$  – резонансная частота,  $\gamma_i$  – затухание,  $f_i = \Delta\epsilon_i \nu_i^2$  – сила осциллятора и  $\Delta\epsilon_i$  - диэлектрический вклад  $i$ -го осциллятора.  $\epsilon'_{inf}$  соответствует вкладу в диэлектрическую проницаемость от более высокочастотных (по отношению к диапазону измерений) механизмов дисперсии.

Для дисперсионного анализа мы применили модель многослойных структур. Использование данной модели позволило проанализировать диэлектрические свойства BST пленки отдельно от диэлектрических свойств материала подложки MgO.

Так как BST пленки были очень тонкими (100 Å до 4200 Å), то точность данных  $\epsilon'(\nu)$ , полученных дисперсионным анализом, была очень мала и для определения действительной части диэлектрической проницаемости мы воспользовались следующим приемом. Сначала получили спектры  $\epsilon''(\nu)$ , сшив произвольно (из-за недостаточной точности измерения спектров отражения  $R(\nu)$  на низких частотах, ниже примерно  $100 \text{ см}^{-1}$ ) ИК спектры, полученные дисперсионным анализом, и точные СБММ спектры (рис. 2). Потом, используя соотношения Крамерса-Кронига, мы получили спектры  $\epsilon'(\nu)$ .

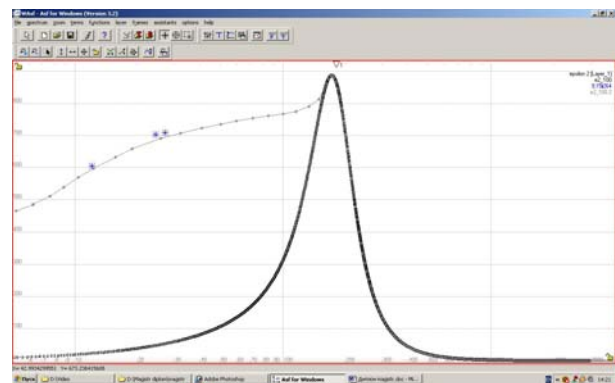


Рис. 2. Сшивка спектров мнимой части диэлектрической проницаемости.

Значения (рис. 3) диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'(0)_{max} \approx 1500$ ), измеренные бесконтактным способом, оказались почти на порядок меньше

данных ( $\epsilon \approx 10000$ ), полученных статическим контактным способом. Эти данные были в нашем распоряжении перед началом исследований. Нам кажется, что точность измерения диэлектрической проницаемости статическим способом, сильно зависит от качества контактов, в то же время бесконтактный способ измерения лишен этого недостатка и позволяет получить более точные данные.

Но данные о зависимости диэлектрических свойств BST пленок от их толщины полностью подтвердились.

При уменьшении толщины пленок (до 100 Å) резко увеличивается значение диэлектрической проницаемости [2]. Мы подозреваем, что на малых толщинах, с одной стороны, ослабляются объемные диэлектрические свойства (ориентированные диполи и т.д.), обусловленные решеткой. С другой стороны, мы полагаем, что на малых масштабах толщин очень сильно начинает проявляться “неровность” поверхности пленок, ведущая к искажениям потенциала, накоплению объемных зарядов и, в конечном счете, дающая эффект Максвелла-Вагнера.

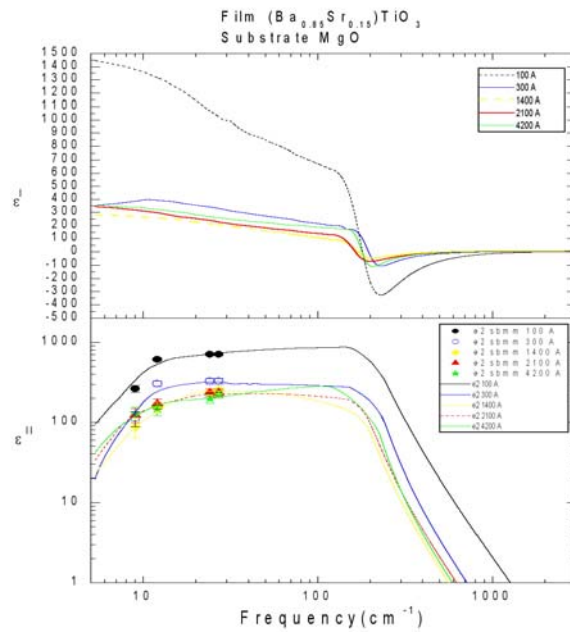


Рис. 3. Спектры мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости в зависимости от толщины пленки.

1. В. М. Мухортов, Ю.И. Головки, Г.Н. Толмачев, А.И. Мащенко // ЖТФ. 1999. Т. 69. В.12.
2. S. Li, J.A. Eastman, J.M. Vetrone, R.E. Newnham and L.E. Cross // Philos. Mag. B. 1997. V. 76. P. 47.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНОГО МАСС –  
ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО ДАТЧИКА ДЛЯ КОНКРЕТНОЙ  
МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

Ю.К. Алешин, О.С. Соколова, А.А. Кудринский

Применение пьезокварцевых резонаторов (ПКР) тесно связано с вопросом об их вариантах включения в измерительных преобразователях. Возбуждение управляемого пьезорезонатора может осуществляться в режимах автоколебаний, вынужденных колебаний и свободных колебаний. Изготовление пьезокварцевого датчика (ПРД) по автогенераторной схеме позволяет наиболее просто осуществить высокоточное преобразование параметров управляемого резонатора в характеристики выходного сигнала.

Существует множество рабочих схем генераторов: транзисторных, на ТТЛ-логике и т.д., которые применимы в различных условиях. Частота генерации совпадает с частотой минимума полного сопротивления ПКР только в транзисторных схемах типа емкостной «трехточки». Для генераторов на ТТЛ-логике частота генерации сдвигается. На частоту автогенерации сильное влияние оказывают параметры микросхемы. Применение емкостной «трехточки» ограничено тем, что ее устойчивая генерация лежит в диапазоне частот  $\pm 500$  Гц от базовой частоты.

Еще одна проблема применения ПКР состоит, как ни странно, в высокой чувствительности метода, которая хоть и позволяет достичь высокой точности измерений, но в то же время усиливает влияние физических характеристик среды. Ведь изменение резонансной частоты датчика, зависящее от присоединенной массы, сравнимо с изменением частоты, вызванным влиянием среды. Решение этой проблемы чрезвычайно важно для применения пьезокварцевых датчиков в средах с высокими величинами вязкости, плотности и коэффициентов диэлектрической и магнитной проницаемости.

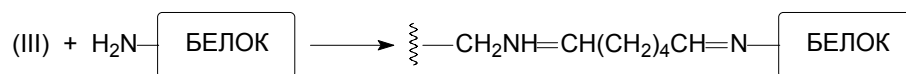
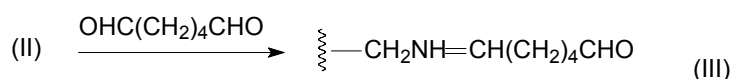
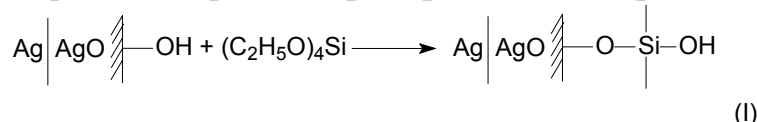
При помещении в вязкую среду происходит резкое уменьшение добротности ПКР за счет большой диссипации энергии колебаний. Если мы говорим о датчиках с нанесенными слоями, то каждый слой, как и любая присоединенная масса, вызывает понижение частоты колебаний пьезокварца. В нашей работе было проведено исследование рабочего диапазона ПКР датчика, созданного для решения конкретной задачи измерения концентрации белковых молекул, моделирующих целый класс биохимических веществ.

В данном эксперименте на ПКР, погруженный в жидкость, проводилось последовательное наращивание слоев индивидуальных химических реактивов. Связь между слоями была ионной. Надо отметить, что отклик резонатора на каждое из присоединяемых веществ был различен по физической природе. В данном конкретном случае последовательно было нанесено шесть слоев:

1-тетратоксисилан, 2-аминопропилтриэтоксисилан, 3-глутаровый альдегид, 4-овальбумин, 5-трис и 6-антитела к овальбумину. Было измерено изменение частоты колебаний ПКР после нанесения каждого слоя.

№ слоя	Характеристика слоя	Понижение частоты
1	Полислой	3700Гц
2	Полислой	1300Гц
3	Монослой	1400Гц
4	Монослой	17кГц
5	Часть монослоя	1000Гц
6	монослой	34500Гц

Схемы реакций при модифицировании поверхности кварцевого резонатора:



Мы выбрали модель, при которой максимальный уход частоты составляет 150 кГц от базовой частоты. Выбор модели определялся предварительными измерениями изменения добротности ПКР в похожих условиях. Чувствительность метода была взята из работ, в которых она определялась на основе осаждения массы при электролизе металлов. При этих условиях была произведена оценка максимального значения присоединенной массы, которую мы сможем измерить данным датчиком по конкретной методике. Она составила 20 мкг.

1. А.Ю. Фадеев, Ю.К. Алешин, Г.В. Лисичкин // Ж.Ф.Х. 1994. Т. 68. № 3.
2. Справочник по кварцевым резонаторам под ред. П.Г. Позднякова. М, 1978.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

В.И. Белотелов, G. Carotenuto, G. Pere, А.К. Звездин

В последнее время большой интерес вызывает создание и исследование нанокompозитных материалов, состоящих из металлических наночастиц в полимерной матрице. Использование матрицы из полимера открывает большие возможности по управлению оптическими свойствами нанокompозитных материалов. Так у ряда полимеров в диапазоне температур, близких к комнатной, наблюдается эффект резкого изменения плотности материала, что приводит к тому, что при нагревании полимерной матрицы с наночастицами до определенной температуры происходит существенное увеличение расстояния между наночастицами и, благодаря этому, спектр поглощения материала сильно меняется.

Применение в полимерных нанокompозитах биметаллических наночастиц дает дополнительные возможности по управлению спектральными характеристиками материала. Подбирая концентрацию двух металлов в наночастицах можно осуществлять тонкую перестройку по длине волны максимума поглощения системы и создавать материалы с заданными оптическими свойствами, что очень важно для их применения в качестве оптических элементов. В тоже время, начальная концентрация двух металлов в реагентах обычно сильно отличается от концентрации металлов в образовавшихся наночастицах, поскольку часть вещества не участвует в их формировании. Кроме того, для большинства практических применений распределение двух металлических фаз по объему наночастиц также очень существенно, поскольку влияет на ряд их физических свойств. Поэтому существует необходимость контроля процесса формирования нанокompозитов. Такая задача может быть решена путем проведения измерений спектров поглощения наночастиц в реальном времени и их последующей обработки. Определение зависимости спектров поглощения нанокompозитного материала из биметаллических частиц от относительного содержания двух металлических компонент  $\alpha$  является основной целью данной работы.

При описании взаимодействия излучения с наночастицами используют теорию рассеяния Ми, в которой решена задача о рассеянии и поглощения излучения металлической сферой произвольного радиуса. Теория Ми позволяет определить сечение экстинкции  $\sigma_{ext}$ , которое, как правило, и измеряют в экспериментах. Если размеры частиц не превышают нескольких десятков нанометров, то справедливо приближенное выражение:

$$\sigma_{ext} = 12\pi k_0 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} R^3, \quad (1)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  - диэлектрическая проницаемость частицы,  $k_0$  - волновое число падающего света,  $\varepsilon_m$  - диэлектрическая проницаемость матрицы [1].

Как правило, для создания нанокompозитов используют сплавы благородных металлов, например, Au/Ag. Однако оптические свойства таких металлов в видимом и ИК-диапазонах определены не только переходами свободных электронов, но и межзонными переходами валентных электронов. Поэтому их диэлектрическая проницаемость состоит из двух частей:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad \varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2}^D + \chi_{1,2}^{IB}, \\ \varepsilon_1^D &= 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \gamma^2), \quad \varepsilon_2^D = \omega_p^2 \gamma / [\omega(\omega^2 + \gamma^2)], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{1,2}^D$ ,  $\chi_{1,2}^{IB}$  - действительная и мнимая части компонент диэлектрической проницаемости для свободных и связанных электронов,  $\omega_p = \sqrt{ne^2/m^*\varepsilon_0}$  - плазменная частота,  $n$  - концентрация свободных электронов,  $m^*$  - эффективная масса электрона,  $\gamma$  - скорость рассеяния электронов проводимости.

Таким образом, при вычислении спектров поглощения нанокompозитов необходимо корректно определить диэлектрическую проницаемость наночастицы. В данной работе диэлектрическую проницаемость биметаллической наночастицы, состоящей из металлов  $A$  и  $B$ , предложено вычислять как линейную суперпозицию диэлектрических проницаемостей отдельных металлов [2]:

$$\varepsilon = \alpha\varepsilon_A + (1 - \alpha)\varepsilon_B. \quad (3)$$

Тогда на основании (1) и (2) можно получить основные выражения, которые необходимы для определения состава формирующихся наночастиц:

$$\alpha = \left[ 1 - \frac{X_A \Lambda_A}{X_B \Lambda_B} \right]^{-1}, \quad (4)$$

$$\sigma_{ext, max} = \frac{12\pi\varepsilon_m^{3/2}}{c\gamma} \frac{\Omega^2}{1 + \chi_1^{IB} + 2\varepsilon_m} R^3, \quad (5)$$

где  $\Omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \chi_1^{IB} + 2\varepsilon_m}}$ ,  $X_{A/B} = 1 + \chi_{A/B,1}^{IB} + 2\varepsilon_m$ ,  $\Lambda_{A/B} = 1 - \left( \frac{\lambda_{bm}}{\lambda_{A/B}} \right)^2$ ;  $\lambda_{bm}$ ,  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  - длины

волн для максимумов поглощения наночастиц из двух сплавленных металлов, а также из чистых металлов  $A$  и  $B$ , соответственно.

На основании полученных выражений можно предположить следующую методику *in-situ* анализа состава наночастиц. Измеряя спектры поглощения в реальном времени, определяют зависимость длины волны максимума поглощения  $\lambda_{bm}$  от времени. Далее по формуле (4) находят временную зависимость относительного содержания металла  $A$ . Затем, на основании формулы (5) вычисляют зависимость радиуса наночастиц от времени и в итоге, получают распределение двух металлов по объему наночастиц.

В качестве примера применения предложенного подхода рассмотрим процесс формирования полимерного нанокompозита на базе двух металлов – Au и Ag. В эксперименте условия были подобраны таким образом, что в течение 50-60 секунд путем восстановления металлических солей  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{AgNO}_3$  образовались наночастицы в полимере. Их средний размер составил 10 нм [2].

На рис. 1-2 приведены экспериментальная зависимость максимума спектра поглощения от времени (Рис.1), а также рассчитанная на ее основании



временная зависимость концентрации золота  $\alpha$  (Рис.2). На Рис. 3 показано вычисленное относительное распределение двух металлов по объему наночастиц.

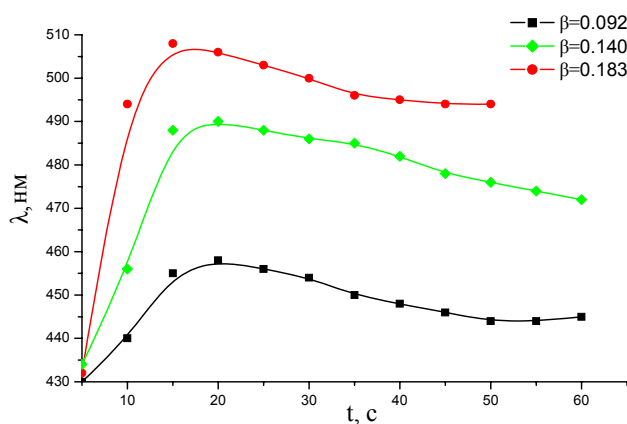


Рис.1. Экспериментальная зависимость длины волны максимума поглощения от времени формирования Ag/Au наночастиц для трех начальных концентраций золота в реагентах  $\beta$  : (1)  $\beta = 0.092$  ; (2)  $\beta = 0.140$  ; (3)  $\beta = 0.183$  .

Из рис.3 видно, что процесс образования наночастиц носит сложный характер: в начале формируется зародыш из чистого серебра, затем начинается интенсивный процесс осаждения золота, а в периферийных областях частицы опять преобладает серебро.

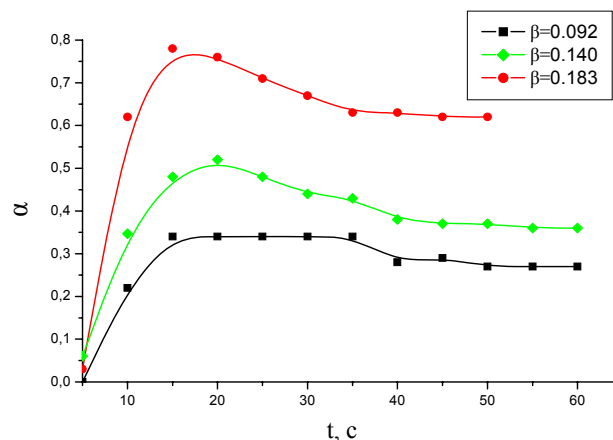


Рис. 2. Расчетная временная зависимость концентрации золота в наночастице для трех указанных значений  $\beta$  .

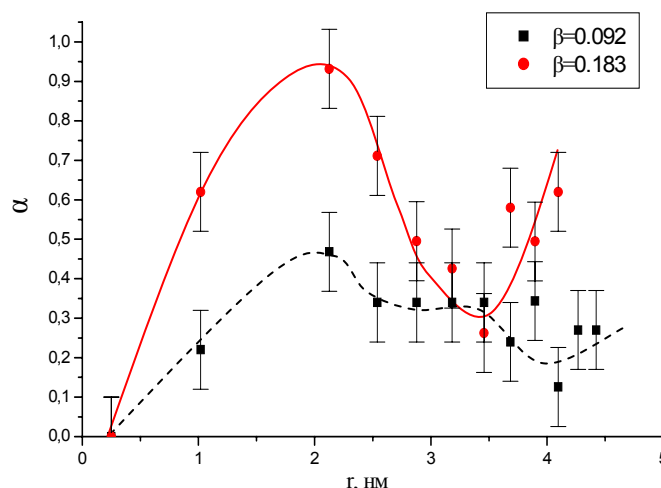


Рис. 3. Расчетное радиальное распределение золота для двух значений  $\beta$  : (1)  $\beta = 0.092$  ;  $\beta = 0.183$  .

Работа поддержана РФФИ (№05-02-17308-а, 05-02-17064-а, 03-02-16980-а).

1. C. Bohren, D. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New York: John Wiley & Sons, 1982.
2. V.I. Belotelov, G. Carotenuto, G. Pepe, and A.K. Zvezdin // Europ. Phys. J. B. 2005 (to be published).